

*[Faint bleed-through text from the reverse side of the page, including words like 'Weniger', 'Verhältnis', 'Stoff', 'bezeichnet', 'nicht', 'dieser', 'Art', 'sind', 'ich', 'an', 'die', 'Anzahl', 'Mengenverhältnisse', 'dieser', 'materiellen', 'Sachen', 'zu', 'verhältniß', 'als', 'es', 'in', 'den', 'Schleibungen']*

I.

Verfuche zur Berichtigung des quantitati-  
ven Verhältnisses der Bestandtheile des  
reinen Silberkalks (oxydum argenti) und  
des sogenannten Hornsilbers (argentum  
muriatofum.)

**W**enn es richtig ist — woran wohl nie-  
mand zweifeln wird — das die Prin-  
zipien jeder Wissenschaft überhaupt, woraus und  
worauf andere Thatfachen gefolgert und gegrün-  
det werden sollen, den grössten Einfluss auf lez-  
tere haben; das aus der Richtigkeit oder Falsch-  
heit der erstern, die Richtigkeit und Falschheit  
der leztern nothwendig folget: so wird wohl  
von der Wahrheit dieses Sazes, die Erfahrungs-  
Wissenschaft, die Chemie, am wenigsten eine  
Ausnahme machen; wie solches auch die tägliche  
Erfahrung lehrt. — Wie oft werden nicht da-

n.  
er,  
is-  
is-  
60  
if-  
en  
65  
ile  
72  
in-  
ad-  
der  
ten  
75  
gen  
ch-  
94  
rde  
Be-  
oo  
eile  
den  
co-  
02  
Ba-  
chte  
ten  
rdi-  
107

I.

durch falsche Schlüsse gemacht, daß der Scheidekünstler das Verhältniß der Bestandtheile eines Stoffs, es sey eines Salzes, Metallkalks, Erde und dergleichen, für wahr annimmt, während sie nichts weniger als dieses sind. — Ein auffallendes Beyspiel dieser Art fand ich an dem salzigtfauren Silber (Hornsilber). — Die Angaben des Mengenverhältnisses dieses metallischen Salzes, sind so verschieden als es verschiedene Scheidekünstler sind, die sich mit dessen Bestimmung beschäftigten: nur die Angaben Bergmanns und Wenzels stimmen am mehesten mit einander überein und weichen nur unbedeutend von einander ab; welche Uebereinstimmung wohl auch der Grund ist, daß man ihre Angaben in runden Zahlen ausgedrückt, als die wahren angenommen hat. — Nach Bergmann, sind die Bestandtheile des Hornsilbers in folgendem Verhältniß bey einander: Säure 24, 81, Silber 75, 19; nach Wenzel bestehen 100 Theile gedachten Salzes aus 24, 76 Säure, 75, 24 Silber; Kirwan drückt sie folgendermaßen aus: 19, 23 Säure, 80, 77 Silber; Hildebrandt giebt 18 Theile Säure, 75 Theile Silber, 7 Theile Wasser als die Bestandtheile in 100 Theilen Hornsilber an. — Wem muß nicht diese Verschiedenheit der Angaben auffallend seyn, und ihn berechtigen an jeder derselben zu zweifeln, und was hat man nun von der Wahrheit der Bestandtheileangaben derjenigen Salze und der Versuche die sich auf jene Angaben gründen, zu halten? Am wenigsten muß sie uns in Zweifel gegen jene darauf gegründeten Angaben und

Versuche bringen. Eben diese Verschiedenheit der Angaben, und die Betrachtung wie wenig man zu Wenzels und Bergmanns Zeiten auf die Gegenwart des Sauerstoffs bey den metallischen Salzen Rücksicht nahm und nehmen konnte, bestimmten mich, selbst die Angaben Bergmanns und Wenzels, die selbst wakkere Scheidekünstler, als Westrumb, Gren und dergleichen für wahr aufzunehmen, so lange zu bezweifeln, bis mich eigne Versuche deshalb anders belehrt haben würden. — Dafs den Angaben Wenzels und Bergmanns Wahrheit zum Grunde liegt und dafs sie, hätten sie den Sauerstoff und seine Eigenschaften gekannt, wahrscheinlich von den aus meinen Versuchen hervorgehenden Resultaten wenig verschiedene erhalten haben würden, wird man im Fortgange dieser Abhandlung einsehen lernen.

a) *Versuche über das Bestandtheilverhältniß des reinen Silberkalks.*

Durch das Prinzip, welches wir der neuen Chemie verdanken: dafs Metalle von der Säure nur alsdann aufgenommen werden und damit Verbindungen machen, wenn sie verkalkt oder mit Sauerstoff vereinigt sind, geleitet, kam ich auch auf den Gedanken, dafs sich dieses eben so bey der Verbindung des Silbers mit der salzigen Säure verhalten müsse, und dafs nur dadurch der wahre Weg sich der Wahrheit in der Bestimmung der Menge der Bestandtheile des Hornsilbers

silbers möglichst zu nähern, zu finden sey, wenn man sich erst reinen Silberkalk verschaffe, und dessen Gehalt an Sauerstoff möglichst genau bestimme, mit diesem untersuchten Silberkalk Hornsilber bereite, und bey dem entstandenen Produkt auf die Menge des gegenwärtigen Sauerstoffs Rücksicht nehme; weil das Silber nur in diesem Zustande wie Hornsilber kann gedacht werden.

Um nun meinen Zweck, das quantitative Verhältniß der Bestandtheile des Hornsilbers möglichst genau aufzufinden und zu bestimmen, welches mir zu anderweitigen Versuchen so nöthig war, zu erlangen; so entschloß ich mich oben gedachten Weg einzuschlagen und genau zu verfolgen.

Ich löfete eine Unze des reinsten, aus Hornsilber selbst wieder hergestellten Silber, in reiner Salpetersäure auf. — Diese hinlänglich mit reinem destillirtem Wasser verdünnte Auflösung wurde nun, um jede Gelegenheit und Verdacht einer Verunreinigung mit Kohlenstoffäure zu entfernen, mit einer, in demselben Augenblicke aus dem reinsten Kali, aus Weinsteinkristallen abgetrennt, und reiner Kalkerde bereiteten kaustischen Lauge, zerlegt und der Silberkalk abgetrennt. Der möglichst abgefüßte (wozu eine große Menge lauwarmes destillirtes Wasser diente) und wohlgetrocknete Silberkalk wog 9 Drachmen: eine Menge die ziemlich in Verhältniß mit den Angaben mehrerer Scheidekünstler steht, nach welchen

chen das Silber 12 Prozent Zunahme an Sauerstoff erhalten muß. — Der frisch bereitete Silberkalk sah schwarzbraun aus, welche Farbe nach und nach bey dem Trocknen und Aufbewahren in einem wohlgestöpfelten Glase mehr ins Schwarze übergieng.

Eine auffallende Erscheinung, die mir der frisch bereitete reine Silberkalk darbot, darf ich hier nicht unberührt lassen: als ich schon eine außerordentliche Menge destillirtes Wasser zur Ausfüßung des mehrgedachten Kalks verwendet hatte, mehr als mir nöthig schien um die nach Verhältniß geringe Menge nicht schwerauflöslichen erzeugten Salpeters aufzulösen und zu entfernen; so bemerkte ich noch immer, daß nicht nur der Silberkalk einen mehr als gewöhnlichen metallischen Geschmack auf der Zunge verursachte: sondern auch, daß das damit gesiedete oder nur einige Zeit damit geschüttelte und digerirte destillirte Wasser, einen merklichen Antheil davon aufnahm, welches ich daraus schloß; weil dieses Wasser nicht nur die Geschmacksnerven stark afficirte, sondern auch dadurch verändert wurde, anfänglich gelblicht, nach und nach aber immer brauner wurde. Die Eigenschaft dieses Kalks sich dem destillirten Wasser mitzutheilen, hörte auch dann nicht auf, als ich 5 Gran davon mit 2000 Gran Wasser eine halbe Stunde hatte fieden lassen, denn der Rückstand äußerte noch dieselben Wirkungen auf die Geschmacksnerven und das Wasser; so daß nun der

Verdacht, als wenn die vernachlässigte gehörige Ausföfung des Silberkalks, oder dafs etwa ein dreifaches, aus Kali, Salpeterfäure und Silberkalk, entstandenes Salz, die Ursache kaum bemerkter auffallender Erscheinungen sey, wegfallen mufs. Es verdient und erfordert die genauere Untersuchung jener Eigenschaften des Silberkalks, mehrere Wiederholung, Zeit und Gelegenheit, so dafs — weil ohnediefs deren weitere Berührung hier ausser den Gränzen dieser Abhandlung liegt — solches zu einer andern Zeit wieder weitläuftiger abgehandelt werden kann.

Um mich zuerst von jenem Silberkalke genau zu überzeugen, ob und wie viel noch Feuchtigkeit dabey seyn möchte; so behandelte ich 25 Gran des, auf einer äusserst feinen, in dem ersten Heft meiner Beyträge schon oft berührten Wage gewogenen Silberkalks, folgendermassen: ich bewegte ihn, feingepülvert in einem dazu schicklichem Gläschen, durch immerwährendes Umschütteln über glühenden Kohlen, ich liess die Erhitzung so weit kommen, dafs das Gläschen am Boden fast glühete, und so hielt ich mit dem Umschütteln wohl eine gute Viertelstunde an, so dafs keine Spur von Feuchtigkeit mehr zugegen seyn konnte. — Der Verlust war sehr genau bestimmt 1 Gran, also 0,04. — Um keinem Irrthume Raum zu lassen, so wiederholte ich diesen Versuch noch zweymal eben so genau, und erhielt dasselbe Resultat. — Um nun die wahre Menge des Sauerstoffs in meinem Silberkalke zu erforschen

schen, so erhitzte ich die getrockneten 3 verschiedenen Portionen Silberkalk, in ihren respectiven Gläsern bis zum Glühen und völligen Entweichen der Sauerstoffluft. Der Rückstand am reinsten metallischen Silber betrug auf das genaueste in allen 3 Versuchen 21 Gran, folglich 3 Gran für den Sauerstoff in 24 Gran, oder in 96 Gran des trocknen Silberkalks 12 Gran, welches in 100 Granen dieses Kalks  $12\frac{1}{2}$  Prozent auf das genaueste beträgt. Diese Menge trifft sehr genau mit der Angabe der Handbücher der besten Scheidekünstler überein, als: eines Grens, Westrumb's, Hildebrandts und mehrerer die 0,12 Sauerstoff als den wahren Gehalt des Silberkalks durch reine Kalien bereitet, einstimmig annehmen; und ich halte dafür, daß wenn man auf die Feuchtigkeit, die der auf dem gewöhnlichen Wege getrocknete Silberkalk noch enthält, auch Rücksicht genommen hätte, der  $\frac{1}{2}$  Prozent betragende Unterschied gar nicht statt haben würde.

1000 Theile des auf das schärfste getrockneten Silberkalks enthalten also 0,125 Sauerstoff und 0,875 des reinsten Silbers. Mein nicht radical getrockneter Silberkalk enthält 0,84 reines Silber, 0,04 Wasser und 0,12 Sauerstoff; also sind  $104\frac{1}{5}$  Gran oder Theile = 100 Granen oder Theilen getrockneten reinen Silberkalk.

Nachdem ich nun meinen Silberkalk und den reinen trockensten Silberkalk, seinen Bestandtheilen nach genau kannte, so durfte ich es wagen,

gen, zur Bestimmung des Mengenverhältnisses der Bestandtheile des Hornsilbers (*argentum muriatofum*) selbst zu schreiten.

b) *Verfuche über das Mengen-Verhältniß der Bestandtheile des Salzigtsauren Silbers (Hornsilbers.)*

Eine 100 Gran des trockensten Silberkalks, gleiche Menge meines Silberkalks, löfete ich folgendermaßen in Salpeterfäure auf. Ich vermengte erst diesen genau gewognen Silberkalk mit einer Unze destillirtem Wasser, und nun tröpfelte ich nach und nach ein und eine halbe Drachme der reinsten ziemlich konzentrirten Salpeterfäure hinzu, wobey ich zuletzt die Mischung zur endlichen Auflösung des Silberkalks etwas erwärmte. — Ganz gegen meine Erwartung wallte die Mischung bey jedem zugeschütteten Tropfen Säure, heftig auf. Ohngeachtet der Ueberzeugung, das ich bey der Niederschlagung und Bereitung des Silberkalks, so vorsichtig und gewissenhaft zu Werke gegangen war, um jede Spur Kohlenstoffäure entfernt zu halten, so konnte ich doch im ersten Augenblicke dieser Erscheinung, den Gedanken nicht unterdrücken, es möchte Kohlenstoffäure die Ursache der Erscheinung des Aufwallens seyn: allein bey näherer Untersuchung und Betrachtung kam ich von diesen Gedanken zurück; denn, erstlich beweist es die Gestalt oder Farbe meines Silberkalks, die mehr ins schwarze als weißlichte sich neigt, da der kohlenstoffsaure Silberkalk frisch bereitet, weiß aussieht;



sieht; zweytens, der geringe Verlust bey dem Glühen und Wiederherstellen des Silberkalks; drittens, der von der Kohlenstoffsäure so verschiedene und bey der starken Verdünnung der Säure, die im Anfange des Hinzutröpfelns mit 4 bis 500 Theilen Wasser verdünnt war, doch mehr der salpetrigen Säure ähnliche Geruch, und die bey der Erwärmung sich entwickelnden rothen Dämpfe; viertens, die geringe Verwandtschaft des Silberkalks für sich zur Kohlenstoffsäure; fünftens, das Aufwallen der Mischung bis fast zuletzt; sechstens, der Mangel der Kohlenstoffsäure selbst, in dem entweichenden Gas, das Gegentheil. — Aber wie erklärt sich nun diese Erscheinung? ist etwa der Silberkalk im Stande, noch etwas Sauerstoff bey fernerer Behandlung mit Salpetersäure anzuziehen, letztere zu zerlegen und dadurch das Aufwallen zu verursachen? Wäre dieses, so käme im Hornsilber noch weniger Salzsäure in Anschlag, weil eine grössere Portion Sauerstoff dem darinnen befindlichen Silberkalke zugerechnet werden müste: Sonderbar wäre es aber gewifs, wenn dieses in einem solchen verdünnten Zustande der Säure statt finden sollte. — Vielleicht liegt aber eine andere, bis jetzt noch unbekante Ursache dieser Erscheinung zum Grunde. — Als ich 2 Unzen ziemlich starken konzentrirten Essig mit 5 Gran unsers Silberkalks vermengte, so erfolgte selbst bey der Erwärmung kein Aufwallen, welches doch mit der Salpetersäure erfolgte, als diese bey weitem verdünnter (nämlich im Anfange des Zutröpfelns zu dem mit Wasser vermengten Silberkalke,) war.

Die

Die wohlgefättigte, 100 Gran trocknen Silberkalk enthaltende Auflösung, wurde nun mit 4 Unzen destillirtem Wasser in demselben Gefäße, worin die Auflösung geschehen war, damit keine Spur verloren gehen möchte, verdünnt, und mit einer konzentrirten Auflösung von Kali muriatose, (Digestivsalze) zerlegt und gefällt. Der wohlausgefufste Niederschlag wog nach einer scharfen Trocknung 114 Gran. In einem genau tarirten Gläschen im Tiegelbade glühend geschmolzen, hatte das Hornsilber noch keinen halben Gran am Gewichte verloren. Es muß also das Hornsilber dieses letztern Umstandes wegen, vor dem glühenden Schmelzen schon beynahe völlig trocken gewesen seyn. — Ohngeachtet ich nun bey Bereitung und Sammlung des Hornsilbers sehr sorgsam und gewissenhaft zu Werke gegangen, so daß auffer dem was an dem getrockneten und gewogenen Filtrir-Papiere hängen geblieben war, welches aber nicht den vierten Theil eines Grans betrug — nicht die mindeste Spur verloren gegangen war: so hielt ich es doch der Sicherheit und größern Genauigkeit wegen für rathsam, diesen Versuch nochmals zu veranstalten. Obige Quantität Silberkalk,  $104\frac{1}{2}$  Gran meines Silberkalks = 100 Gran trocknen reinen Silberkalke, wurden mit einer Unze destillirten Wasser vermengt und durch Zutropfeln von ein und einer halben Drachme obengemeldeter Salpetersäure wie das erstemal aufgelöset, und die eben so verdünnte Auflösung durch salzigsaures Kali zerlegt. Der mit destil-

lit-

lirten Wasser wohlausgefufste Niederschlag, wog nun wohlgetrocknet 114 Gran. Ich glühete dieses Hornsilber in einem genau gewogenen Gläschen, und hielt mit der glühenden Schmelzung einige Minuten länger an, als bey dem ersten Versuche, und dafs zwar aus dem Grunde; weil ich bey der ersten geschmolzenen Masse des Hornsilbers, einige obzwar unbedeutende, graulichte kristallinische Pünktchen wahrgenommen hatte, die ich durch ein etwas anhaltendes Glühen zu vertreiben hoffte. — Nach beendigter Schmelzung fand ich das Gläschen noch unverfehrt; das Hornsilber wog 113 Gran, und nun war keins mehr von den graulich kristallinischen Pünktchen, in der Masse des Hornsilbers zu bemerken. — Da dieser zweyte Versuch von dem erstern etwas abwich, so entschloß ich mich um keinen Zweifel übrig zu lassen, den dritten Versuch über diesen Gegenstand zu veranstalten.

Mit derselben Quantität Silberkalk verfuhr ich auf das genaueste wie in vorigen zwey Versuchen, und erhielt 114 Gran getrocknetes und 113 Gran glühend geschmolzenes Hornsilber wie im zweyten Versuche. — Diese Uebereinstimmung der beyden letzten Versuche konnte und mußte mich bestimmen zu glauben, dafs hier die Wahrheit sey. — Um aber jedem Vorwurfe eines Mangels an Genauigkeit bey diesen Versuchen zu entgegnen, so blieb mir noch die Beschaffenheit der Salzlauge und des Absüßwassers, woraus das Hornsilber gefället und womit es abge-

abgewaschen worden, zu prüfen: ob und wie viel es Hornsilber aufgelöst enthalte? — Hätte ich mich begnügt, das in der abgegossnen Flüssigkeit aufgelöste Hornsilber nach den Angaben der chemischen Autoren ohngefähr zu bestimmen, so hätten — da die mehresten chemischen Handbücher das Hornsilbers in 4000 Theilen Wasser auflöslich angeben, bey meinem ersten Versuche  $2\frac{1}{2}$  Gran Hornsilber, und bey den zwey folgenden Versuchen 2 Gran desselben Produkts, in der abgegossnen Flüssigkeit enthalten seyn, und zu den übrigen erhaltenen noch gerechnet werden müssen: allein ich hielt für nöthig mich selbst von der aufgelösten Menge zu überzeugen, und da fand ich denn andere, von jenen durch Rechnung gefundenen, sehr verschiedene Resultate. — Um jede Spur von Silber aus dem Auflösungsmittel zu entfernen, so bediente ich mich des so genau wirkenden chemischen Mittels, des schwefelhaltigen Ammoniaks (Beguins flüchtige Schwefelleber) zur Niederschlagung. — In allen drey verschiedenen Flüssigkeiten verursachte es nur geringe Trübungen, von gelbbrauner Farbe. — Die Niederschläge wurden auf genau gewogenen und vorher scharf getrockneten Filtrirpapieren gesammelt, ausgefüßt und getrocknet. Sämtliche Niederschläge waren von so geringer Menge, daß sich kaum ein Spürchen von dem Papier absondern ließ. — Das Filtrirpapier welches den Niederschlag aus der Flüssigkeit des ersten Versuchs enthielt, hatte nach gehöriger Trocknung, gegen  $\frac{1}{3}$  Gran am Gewichte zugenommen; die andern

andern beyden Filtra hatten jedes eine Zunahme von noch keinem drittel Gran schwer erhalten. — Obschon nun diese Mengen des geschwefelten Silbers sehr klein sind, so vermindern sie sich doch noch mehr, wenn man erwägt, Jafs dabey noch blosser Schwefelniederschlag ist, der noch durch ferneres Hinzutröpfeln des Schwefelammoniacs als kein gefärbter Niederschlag oder geschwefeltes Silber mehr niederfiel, entstand.

Diese aufgelöst gewesenen Mengen Silber sind wirklich zu unbedeutend, als das sie verursachen sollten, das wenn man in 113 Theilen Hornsilber 13 Theile der konzentriertesten salzigten Säure und 100 Theile Silberkalk, folglich nach richtiger Rechnung in 100 Theilen Hornsilber, auf das genaueste beynahe  $11\frac{1}{2}$  Theile gedachter Säure und  $88\frac{1}{2}$  Theile Silberkalk, annähme, man in Betref dieser Bestimmung weit von der Wahrheit abirre.

Aber woher nun diese von der Angabe der Bestandtheile des Hornsilbers, eines Bergmanns und Wenzels besonders, so sehr abweichenden Resultate. — Der Grund dieser Abweichung kann in keinem bey der Arbeit gemachten Verfehen zu suchen seyn; denn der Unterschied bey diesen Angaben, der die Hälfte mehr oder weniger des Angegebenen, eines oder des andern Arbeiters ausmacht, ist dazu zu groß. Es kann also nur der Unterschied in einem beobachteten oder nicht beobachteten Stoffe, und dessen Berechnung oder

oder Nichtberechnung liegen. — Und dieser Stoff ist in vorliegendem Falle der Sauerstoff, — Bergmann und Wenzel kannten ihn zu ihrer Zeit noch nicht; sie konnten also auch nicht darauf Rücksicht nehmen. — Sie löseten eine bestimmte Menge Silber auf und schlugen es zu Hornsilber nieder. Den erhaltenen Zuwachs nahmen sie sämmtlich als zugetretene salzige Säure an und berechneten nun deren Gehalt in 100 Theilen dieses Produkts. — Hätten sie gewußt das in 100 Theilen Silberkalk,  $12\frac{1}{2}$  Theil Sauerstoff enthalten sind; so hätten sie auch gefunden, das in  $88\frac{1}{2}$  Theilen Silberkalk, welche in 100 Theilen Hornsilber sind,  $11\frac{1}{8}$  Theil Sauerstoff befindlich sey, welchen sie denn weniger zur salzigen Säure gerechnet und wodurch sie ein dem meinigen sich weit mehr näherndes Resultat erhalten haben würden: denn, zieht man  $11\frac{1}{8}$  Theil Sauerstoff von 25 Theilen der angenommenen salzigen Säure ab, so bliebe für die Säure  $13\frac{1}{8}$  Theile in 100 Theilen, wodurch der Unterschied bey den Angaben doch nur auf  $2\frac{1}{2}$  Theil gebracht wird, da er vorher  $13\frac{1}{2}$  Theile betrug. Aber was für Folgen wird denn diese nähere und genauere Bestimmung der Bestandtheile des Hornsilbers, selbst wenn auch nur die Bergmannisch-Wenzelische verbesserte Angabe die richtigere wäre, für die Chemie haben? Zunächst, nothwendigerweise, unangenehme und böse; denn alle die, auf die Bestandtheile des Hornsilbers gegründeten und bestimmten Angaben der Bestandtheile, Salzigtsaurer-Mittelsalze

Sil-

Silbererze und Silberhaltigen-Stoffe, sind sämtlich falsch und bedürfen einer nochmaligen Umarbeitung, wenn die dadurch entstehenden Lücken der chemischen Handbücher, gehörig gefüllt und ergänzt werden sollen. — Aber auch gute und für die Wissenschaft erspriessliche Folgen wird die Berichtigung des Mengenverhältnisses des Hornsilbers haben: denn kennen wir dieses Product gehörig, so können wir auch beynahe die ganze Reihe von Salzigsauren Mittel- und Neutralsalzen, und die Silberhaltigen Verbindungen aller Art, dadurch mit einer Gewissheit zergliedern, die uns nur wenig von der Wahrheit entfernt halten wird, wodurch so manche neue und alte Lücken der chemischen Wissenschaft ausgefüllt werden können.