

Seybertit, syn. Holmit, Holmsit, Holmesit (vergl. Bd. III, S. 869).

**Sheabutter.** Ein Pflanzenfett, welches im westlichen Afrika in Gambien wie am Niger, wie es scheint, in grossen Mengen gewonnen wird; dieses Fett ward schon von Mungo Park 1796 erwähnt, die Mutterpflanze soll der amerikanischen Eiche gleichen, mit einer den Oliven ähnlichen Frucht; aus den Kernen derselben wird, nachdem sie an der Sonne getrocknet sind, die Butter durch Auskochen mit Wasser gewonnen. Nach Duncan wird die Sheabutter von einem Baume erhalten, der dem Lorbeerbaum ähnlich ist, die Nüsse dieses Baumes sind hellbraun und von Grösse und Form eines Taubeneies; sie werden geschält und die Kerne, die fast ganz aus Fett bestehen, mit Wasser gekocht und ausgepresst. Eine Probe Sheabutter, welche Thomson und Wood <sup>1)</sup> untersuchten, war grünlich weiss, bei gewöhnlicher Temperatur fest, bei 35° C. wie weiche Butter, und ward bei 43° C. flüssig wie Oel; sie löste sich in Aether und grösstentheils auch in siedendem Alkohol, aus welcher Lösung beim Erhalten sich krystallinische Nadeln abschieden. Das Fett verseift sich leicht mit Kali und es bildet sich dabei neben Oelsäure Margarinsäure (C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>). Fe.

**Shepardit** hat W. Haidinger die kleinen braunen gestreiften Prismen aus dem Meteorsteine von Bishopville in Süd-Carolina genannt, welche Shepard <sup>2)</sup> untersucht und beschrieben hat, und welche nach dessen Untersuchungen wesentlich aus Chrom und Schwefel zu bestehen scheinen, mithin nicht mit dem Schreibersit identisch sind <sup>3)</sup>, er hält sie wesentlich für Chromsulfid Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und das Eisen darin für zufällige Beimengung. Shepard <sup>4)</sup> nannte diese Substanz Schreibersit (s. d. Bd. S. 379), während dieser Name von W. Haidinger dem Phosphor Nickel-Eisen aus den Meteoreisenmassen verschiedener Fundorte gegeben wurde. Die kleinen gestreiften Prismen sind parallel den Prismenflächen spaltbar, haben die Härte = 4,0, unvollkommenen metallischen Glanz und sind undurchsichtig. Vor dem Löthrohre entwickelt sich schweflige Säure ohne Aufbrausen und es bleibt ein schwarzes magnetisches Glas zurück. Mit Borax entsteht eine schöne gelbe Farbe, die beim Erkalten blässer wird und in grüne Farbe übergeht. Bei Zusatz von Zinn entsteht ein von Chrom grün gefärbtes Glas. K.

**Siberit oder Sibirit s. Turmalin.**

**Siccativ.** Mit diesem Namen bezeichnet man Mischungen, welche dazu dienen, Oelanstriche schnell trocknend zu machen. Nach Chevreul's <sup>5)</sup> Untersuchung trocknet eine mit trocknendem Oel (z. B. Leinöl) angeriebene Farbe, wenn derselben etwas mit Bleiglätte gekochtes Leinöl, sogenannter Leinölfirnis, zugesetzt wird, schneller, als wenn der Farbkörper, z. B. Bleiweiss, nur mit dünnem Leinölfirnis angerieben wird. In der That sind nun auch die Siccativ nichts anderes als starke Firnisse. In früherer Zeit pflegten dieselben nur aus Oel, welches mit Silberglätte, Mennige, Umbra und Gyps stark gekocht worden war, zu bestehen. Später wurde es sehr gewöhnlich, das Oel mit viel

<sup>1)</sup> Philosoph. Magaz. [3.] Vol. XXXIV, p. 350; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVII, S. 237. — <sup>2)</sup> Sillim, Am. J. T. I, p. 383. — <sup>3)</sup> Kennigott's Uebers. 1844—49, S. 236. — <sup>4)</sup> Ebendas. S. 288. — <sup>5)</sup> Journ. d. pharm. 1851, p. 291; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXIII, S. 55.

Bleiglätte und Zinkvitriol stark zu kochen. Man kann 2 Pfund feingeriebene Glätte auf 10 Pfund Oel nehmen, zuletzt 2 bis 3 Loth Pulver von schwach gebranntem Zinkvitriol zumischen und noch  $\frac{1}{4}$  Stunde sieden lassen. Häufig erhält man durch dieses Verfahren vortreffliche Siccative, wie es scheint jedoch nicht immer; die Ursache hiervon s. f. S. Neuerlichst ist folgende Vorschrift wieder empfohlen worden <sup>1)</sup>. 25 Pfund Leinöl werden erhitzt, dann mit 2 Pfund Bleiweiss und 3 Pfund Glätte, 3 Pfund Bleizucker und 3 Pfund Mennige, welche feingerieben und gemischt worden sind, allmählig versetzt, und damit 8 bis 10 Stunden lang schwach gekocht. Die etwas abgekühlte Masse wird mit 40 Pfund Terpentinöl noch warm gemischt und einige Tage sich selbst überlassen; es scheidet sich unten eine dickere braune Masse ab, die zu dunkeln Farben allein Anwendung finden kann, die darüber stehende klare und flüssigere Schicht ist ein Siccativ für alle Farben. Es enthält zu viel Blei, wenn man gut gerührt und gekocht hat und darf nur in geringer Menge dem Oel zugesetzt werden.

In neuester Zeit werden die Siccative vielfach durch Behandeln des Leinöls mit Manganpräparaten hergestellt, weil man dadurch sehr schnell trocknende Oele erhält, und weil man mit dem Firniss alsdann bei Verwendung zu Anstrichen mit Zinkweiss kein Blei in die Farbe bringt, welches dieselbe gegen die Einwirkung von Schwefelwasserstoff nicht unempfindlich lässt.

Zuerst erhitzt man Leinöl 5 bis 6 Stunden zum Sieden mit erbsengrossen Stückchen von Braunstein, welche man in ein Beutelchen aus Siebtuch von Eisendraht einschloss. Man nimmt 5 bis 10 Proc. Braunstein vom Gewicht des Oels <sup>2)</sup>. Man erhielt bisweilen ein ganz zähes, jeder Zeit ein sehr dunkel gefärbtes Siccativ, welches jedoch schnell trocknet und durch Versetzen mit Terpentinöl genügende Flüssigkeit erlangt. Chevreul hat später angegeben, dass ein Erwärmen des Oels mit dem Braunstein bis auf 70° bis 80° C. genüge, um ihm die trocknende Eigenschaft zu ertheilen. Dann haben Barruel und Sean <sup>3)</sup> gezeigt, dass sehr geringe Mengen von borsaurem Manganoxydul (was aber frei von Eisen sein soll) weit leichter denselben Zweck erreichen lassen, indem man auf 1000 Thle. Oel nur  $1\frac{1}{2}$  Thle. borsaures Manganoxydul zu nehmen und  $\frac{1}{4}$  Stunde lang zum Sieden zu erhitzen braucht. Das Salz löst sich in dem Oel, welches dadurch kastanienbraun gefärbt wird und dem Lichte ausgesetzt bedeutend ausbleicht. F. Hoffmann <sup>4)</sup> lässt 1 Loth borsaures Manganoxydul mit 2 Maass altem Leinöl abreiben, 2 bis 3 Tage der Wärme des Wasserbades aussetzen, und erhält damit einen grünlichgelben Firniss, der so rasch wie der gekochte trocknet. Heumann <sup>5)</sup> wendet 1 Loth Manganoxydhydrat auf 2 Maass Leinöl an und erhitzt das Gemisch  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde zum Rauchen <sup>6)</sup>.

Endlich hat man gleiche Gewichtstheile schwefelsaures und essigsaures Manganoxydul mit eben soviel getrocknetem schwefelsaurem Zinkoxyd und 97 Thln. Zinkweiss gemengt und von dieser Mischung

<sup>1)</sup> Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1858, S. 55; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 395. — <sup>2)</sup> Polyt. Centralbl. 1852, S. 588. — <sup>3)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVIII, S. 374, u. Bd. CXXXII, S. 77. — <sup>4)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLV, S. 450. — <sup>5)</sup> Polyt. Centralbl. 1858, S. 606. — <sup>6)</sup> Vergl. auch Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLII, S. 452; Bd. CXLV, S. 450; Polyt. Centralbl. 1854, S. 957; 1856, S. 452; 1857, S. 1514. Wagner's Jahresber. 1855, S. 381; 1856, S. 373; 1857, S. 432.

$\frac{1}{2}$  bis 1 Proc. dem zum Anstrich bestimmten Zinkoxyd zugesetzt. Die damit gefertigten Anstriche sollen in 12 Stunden trocknen<sup>1)</sup>. Unter dem Namen *Siccativ zumatique de Barruel* wird ein ähnliches Mittel empfohlen, welches nach Bolley's<sup>2)</sup> Untersuchung durch Vermischen von 5 bis 6 Thln. borsaurem Manganoxydul mit 95 Thln. Zinkweiss hergestellt werden kann, und bei Zusatz von  $2\frac{1}{2}$  Proc. zu Zinkweissfarben ganz zweckmässig befunden wurde.

Nach dem Mitgetheilten wird es leicht begreiflich, weshalb seit lange der rohe Zinkvitriol als Trockenmittel bei der Firnisfabrikation gesucht ist und zwar derjenige einiger Productionsorte. Es enthält nämlich der durch Auslangen der gerösteten bleihaltigen Erze auf dem Harz gewonnene Zinkvitriol eine sehr grosse Menge von Manganvitriol, bis zu  $\frac{1}{8}$  seines Gewichtes. Derselbe ist stets hoch verwerthet und es sind von den grossen Firnisfabriken Englands seit langer Zeit jährlich Tausende von Centnern zu diesem Behufe bezogen worden. Seit bekannt geworden, dass die trocknende Eigenschaft durch Mangansalze ertheilt werden kann, nimmt der Verbrauch rasch ab. V.

**Sicherheitsdinte.** Die Vorschläge von besonderen Dinten, um werthvolle Schriftstücke vor böswilliger Veränderung sicher zu stellen, sind zahllos. Man kann jedoch nicht behaupten, dass irgend eine den Anforderungen in jeder Hinsicht entspreche, denn es handelt sich keinesweges darum, nur eine Dinte zu fertigen, die von chemischen Agentien nicht gebleicht werde, sondern sie muss auch so gut wie gewöhnliche Dinte aus der Feder fliessen, weder diese noch das Papier angreifen, nicht bloss oberflächlich auf dem Papier haften, sondern in dasselbe eindringen, weil sie sonst allzuleicht mechanisch entfernt werden kann, sei es durch Abwaschen oder durch Radiren. Sie muss nicht nur bei längerer Aufbewahrung des Geschriebenen sich unverändert erhalten, sondern auch im flüssigen Zustand darf sie keine ihre Brauchbarkeit beeinträchtigende Veränderung erleiden, nicht dick werden, sich nicht absetzen u. s. w. Endlich muss sie so schnell wie gewöhnliche Dinte trocknen. Die Schwierigkeiten sind noch vermehrt durch die Anwendung des mit Harzleim geleimten Papiers, welches dem Eindringen der Dinte weit mehr widersteht, als mit thierischem Leim behandeltes.

Das Einfachste ist, gewöhnliche dünnflüssige Dinte mit in ganz schwacher Salzsäure angeriebener Tusche zu versetzen. Da dann ein Theil dieser Dinte aus sehr fein zertheilter Kohle besteht, so kann dieselbe nicht durch Chlor gebleicht werden. Aber Wasser entfernt zuletzt die Kohle, selbst wenn sie so fein wie im Tusch ist und daher mit der Dinte bis zu einem gewissen Punkte in das Papier eindringt. Bei Anwendung von gewöhnlichem Russ hat das Abwaschen desselben wenig Schwierigkeit.

Man hat auch empfohlen, Tusche nur mit schwacher Aetznatronlauge anzureiben und damit zu schreiben. Es ist dies keine eigentliche Dinte mehr, da sie sich beim Aufbewahren absetzt, nicht schwarz genug zum Schreiben ist und schlecht aus der Feder fliesst, endlich da der Farbstoff, obwohl die alkalische Flüssigkeit auch in mit Harz geleimtes Papier besser als Säure eindringt, doch nur pulverförmig daraufliegt, abgewaschen werden kann.

<sup>1)</sup> Polyt. Centralbl. 1859, S. 224.

<sup>2)</sup> Schweiz. polyt. Zeitsch. 1856; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXI, S. 398.

Zusatz von Chlormangan zu Dinte nützt nichts. Denn obwohl dasselbe durch Chlor in Mangansuperoxyd verwandelt wird, so wird es doch durch Salzsäure wieder in lösliches Mangansalz verwandelt und kann ausgewaschen werden.

Braconnot giebt an, man solle 4 Thle. Potasche in Wasser lösen, 2 Thle. Lederabfälle, 1 Thl. Schwefelblumen zusetzen, in einem eisernen Gefässe bis zur Trockne verdampfen, bis zum Weichwerden der Masse stärker erhitzen und den Rückstand mit Wasser behandeln. Die Lösung wird rasch filtrirt, und in verschlossenen Gefässen vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt. Die Farbe derselben ist braun, nicht schwarz, und wenn sie auch der Einwirkung von Kalilauge, Schwefel- Salz- und Salpetersäure, auch von Chlorkalk widersteht, so lässt sie sich doch durch abwechselnde Behandlung mit Chlor und Kalilauge entfernen und nur bei Luftabschluss aufbewahren. Andere empfehlen, Kleber, aus Weizenmehl bereitet, 24 bis 36 Stunden in Wasser zu legen und denselben mit Hilfe von Wärme in concentrirtem Essig von 1,033 specif. Gewicht oder Holzessigsäure zu lösen, dann mit Tusche oder Lampenruss abzureiben (Traill). 10 Thle. Schellack, 10 Thle. Potasche, 10 Thle. Borax, in 100 Thln. Wasser gelöst, mit Tusche angerieben, werden ebenfalls als unauflöschliche Dinte gepriesen, ohne jeden Anspruch auf genügende Sicherheit. Baudrimont wendet Wasserglaslösung mit Lampenruss versetzt an, will aber dass man das Papier nach dem Eintrocknen der Schrift, mit Wasser wasche, damit die zerstörende Einwirkung des überschüssigen Kali auf die Papierfaser aufgehoben werde.

Kind lässt 1 Thl. Honig in 14 Thln. Wasser lösen, setzt 2 Thle. concentrirter Schwefelsäure hinzu und zuletzt so viel Indigsolution als nöthig, um während des Schreibens die Schrift sichtbar zu machen. Durch Ueberfahren der Schriftzüge mit einem heissen Bügeleisen bedingt man alsdann die Verkohlung nicht allein des Honigs, sondern auch eines Theiles der Papierfaser durch die freie Schwefelsäure. Die Entfernung der Schrift durch chemische Agentien ist unmöglich da Kohle ausgeschieden ist, durch mechanische Mittel sehr schwierig da die Dinte, tief in das Papier eindringend, die Ausscheidung der Kohle im Inneren beim Erhitzen bewirkt hat, aber freilich auch das Papier sehr angegriffen ist.

Berzelius hat den Zusatz einer kleinen Menge von vanadinsaurem Ammoniak zu Galläpfelabkochung als die beste Schreibdinte empfohlen; man bedarf nur ausserordentlich wenig des Salzes, etwa so wie bei Runge's Dinte aus Campecheholz nur sehr wenig chromraures Kali zur Bildung der schwarzen Lösung erforderlich ist. Säuren verändern die Vanadindinte nur in blau, Chlor zerstört zwar die schwarze Farbe, vertilgt aber die Schrift nicht, selbst wenn man lange mit Wasser wäscht.

Die stark mit freier Säure versetzte, jetzt sehr allgemein in Anwendung gekommene sogenannte Alizarindinte, auf stark mit Ultramarin versetztem Papier angewandt, zerstört den Farbstoff in dem Papier unter den Schriftzügen. Es möchte sehr schwer sein, dieselben zu entfernen und den blossgelegten Stellen des Papiers wieder die Farbe des unbeschriebenen zu geben. Aber es ist allerdings leicht, dem ganzen Papier seine Farbe zu nehmen und somit auch die durch die Dinte entfarbten Stellen nicht mehr augenfällig erscheinen zu lassen.

Kindt <sup>1)</sup> hat in neuester Zeit angegeben, dass durch Behandeln der Nüsse von *Anacardium orientale* mit Alkohol und Aether eine schwarze Lösung erhalten werde, die zum Zeichnen der Wäsche angewandt, schwarze Schriftzüge giebt, die weder durch Chlor noch durch Salzsäure entfernt werden können; zum Schreiben auf Papier möchte sich die Flüssigkeit weniger eignen, so wenig wie Lösungen von salpetersaurem Silber.

V.

**Sicherheitslampen.** Die vielen Unglücksfälle, welche in Kohlenbergwerken durch die Explosion von Gemengen des Grubengases mit atmosphärischer Luft, wenn dasselbe mit einem offenbrennenden Lichte in Berührung kommt, zu entstehen pflegten, veranlassten H. Davy zur näheren Untersuchung der Umstände dieser Erscheinungen und danach zur Construction der nach ihm benannten Davy'schen Sicherheitslampen, welche, wenigstens dem Principe nach noch heute so gefertigt, und an allen Orten gebraucht werden, wo man vor schlagenden Wettern sich zu hüten hat. Er hat durch diese Entdeckung Tausende von Menschen vor einem furchtbaren Ende behütet, grosse Summen Geldes erspart, die sonst zur Wiederaufnahme von Gruben, welche durch Explosionen zerstört wurden, verwendet werden mussten, und den Bau mancher Steinkohlenflötze ermöglicht, die man wegen ihres starken Gehaltes an Grubengas unbenutzt hätte liegen lassen müssen.

Davy kam nicht zufällig auf die Construction seiner Lampe, sondern löste die gestellte Aufgabe in Folge einer Reihe rationeller Versuche.

Es giebt mancherlei Körper, welche, wenn sie vorher dem Sonnenlicht ausgesetzt waren, nachher im Dunkeln ohne merkliche Wärmeentwicklung leuchten (s. Art. Phosphorescenz Bd. VI, S. 282) aber das Licht, welches sie verbreiten, hält nicht lange genug an, und ist selbst für die bergmännischen Arbeiten ungenügend.

Davy erforschte daher zuerst den Grad der Brennbarkeit von Gemengen von Grubengas und Luft. Er bereitete sich Mischungen aus Steinkohlengas, und fand, dass ein Gemenge aus Steinkohlengas und Luft, mit einer Flamme in Berührung gebracht, folgende Verhalten bei der Verbrennung zeigte:

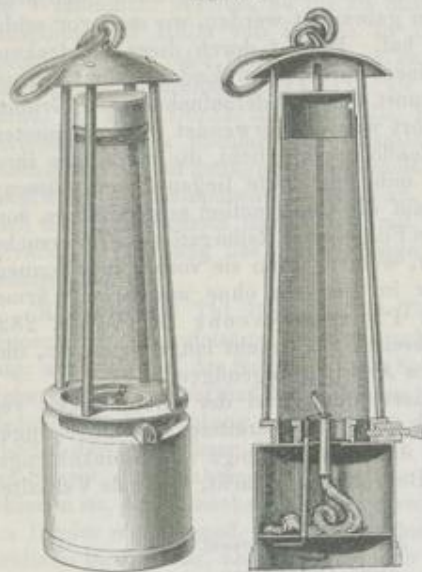
Steinkohlengas	Luft	das Gemenge verbrennt
bei 1 Vol. mit	2 Vol.	ohne Detonation
„ 1 „ „	3 „	„ „
„ 1 „ „	4 „	„ „
„ 1 „ „	6 „	mit schwacher Detonation
„ 1 „ „	7 „	„ stärkerer „
„ 1 „ „	8 „	„ der stärksten Detonation
„ 1 „ „	9 bis 10 „	„ etwas schwächerer Detonation
„ 1 „ „	15 „	verlängert sich die Flamme ohne das Gasgemisch zu entzünden
„ 1 „ „	16 bis 30 „	nimmt die Verlängerung der Flamme allmählig ab.

1 Vol. reines Grubengas ( $C_2H_2$ ) würde 10 Vol. Luft erfordern, damit aller Wasserstoff in Wasser, aller Kohlenstoff in Kohlensäure bei der Explosion verwandelt werden könnte.

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIII, S. 393.

Davy zeigte ferner, dass das explodirende Gemenge des Grubengases mit Luft weit weniger leicht entzündbar ist, als Gemische mit Kohlenoxydgas, Schwefelwasserstoff und namentlich Wasserstoffgas, so dass es nur durch weissglühende Kohle oder Eisen, nicht aber, wie diese, durch rothglühende Körper entzündet wird. Hierdurch sah er sich veranlasst zu versuchen, ob man nicht durch Abkühlung der Flamme die Fortpflanzung der Entzündung auf das Gasmischungsverhindern könne. Da er fand, dass selbst Wasserstoffknallgas sich nicht durch sehr enge Metallröhren hindurch entzündete, so wandte er sehr fein durchlochtetes Blech an oder hinreichend feines Drahtgewebe, was denselben Dienst leistet, und umhüllte mit einem Cylinders davon die Flamme. Wenn man eine Lampe, in der Weise, wie Fig. 68 zeigt, nach dem Davy'schen Principe hergerichtet, in ein explodirendes Gas-

Fig. 68.



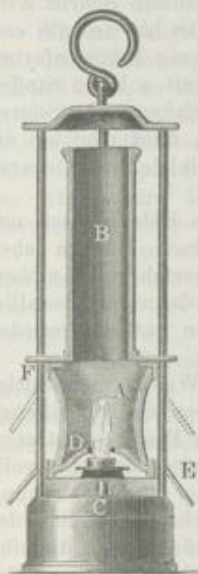
gemenge taucht, so entsteht zwar innerhalb des Drahtgewebes eine Explosion, wodurch die Flamme des Doctes erlischt, aber die Explosion pflanzt sich nicht auf die Masse des Drahtnetzes ausser umgebenden Gasmischungsverhindern fort, wenn die Maschen des Gewebes hinreichend klein sind, wenigstens 100 auf den Quadrat-Centimeter betragen.

Die Davy'sche Lampe besteht aus einem Oelbehälter mit eingeschraubtem Dochtträger. Drei oder vier steife Drähte tragen das kleine Dach, welches gegen eintropfendes Wasser schützt, und an dem der zum Tragen der Lampe bestimmte Haken befestigt ist. Auf dem Oelbehälter ist das oben doppelte cylinderförmige Drahtnetz mittelst einer dichten Fassung aufgeschraubt. Man hat daran Schlüsseleinrichtungen, so dass nur die dazu Befugten das Drahtgitter entfernen können. Um den Docht zu putzen, ohne das Drahtgewebe zu entfernen, dient ein Z förmig gebogener Eisendraht, der dicht in einem das Oelgefäss durchsetzenden Röhrchen geht. Das untere umgebogene Ende des Drahtes dient als Griff, das obere bildet den den Docht störenden Haken. Das Oel kann durch eine, bis an den Boden des Oelbehälters reichende Röhre nachgegossen werden, so dass hierdurch nie Luft eindringen kann.

Ganz frei von allen Vorwürfen ist diese Vorrichtung nicht. Das Drahtgewebe hindert sehr die Wirkung des Lichtes, besonders da es sich leicht mit Russ und Schmutz von aussen vollsetzt. Bei starkem Luftzuge ist es dennoch vorgekommen, dass die Entzündung sich durch die Maschen des 780 bis 800 Oeffnungen pro Quadrat Zoll zeigenden Gewebes fortpflanzte, besonders wenn dieses mit Kohlenstaub bedeckt war, der durch das heisse Metall sich zuerst bis zum Glühen erhitzt hatte.

Man hat viele Abänderungen der Construction vorgeschlagen<sup>1)</sup>, von denen jedoch keine die schon früher von Eloin<sup>2)</sup> construirte und vielfach in Bergwerken eingeführte zu übertreffen scheint. Fig. 69 zeigt diese Lampe. Auf dem Oelbehälter sitzt nur ein niedriger Ring von Drahtgewebe, dessen Oeffnungen zahlreich genug sein müssen, um genügend Luft zur Speisung der Flamme zulassen zu können. Ein flacher Docht lässt sich durch ein einfaches Getriebe höher und niedriger stellen. Ein flachgewölbtes geschlitztes Blech *D* zwingt, ähnlich wie bei der Benkler'schen Lampe, die Luft ganz dicht am Dochte aufzusteigen. *A* ist ein durch seine Fassung mit dem Drahtnetzring luftdicht verbundener, sehr starker Glaszylinder, der auch bei *F* in eine dichte Fassung eingekittet ist, auf der dann der Schornstein *B* von Schwarzblech sitzt, dessen obere Oeffnung mit doppeltem Drahtgewebe verschlossen ist. *E* ist ein konischer, blanker Blechschirm, der in dieser Stellung das Licht seitlich nach oben wirft, in die bei *F* angeordnete Stellung gebracht, dasselbe aber nach unten reflectirt. Die Zerbrechlichkeit des Glases ist durch seine Stärke und feste Fassung bedeutend vermindert, und selbst ein Sprung würde unschädlich bleiben, da der Cylinder durch die Fassungen zusammengehalten wird.

Fig. 69.



Geht man mit den Sicherheitslampen in den Gruben mit einiger Aufmerksamkeit vorwärts, so kann man an der Verlängerung der Flamme, an dem Trüberwerden derselben recht wohl die Zunahme von Kohlenwasserstoff in der Luft bemerken. Steigt die Menge desselben auf etwa 8 Proc., so verbrennt das Gasgemisch in der Lampe mit schwacher bläulicher Flamme, ohne dass deshalb die Flamme einer Sicherheitslampe nach alter Construction erlischt. Beträgt die Menge des Grubengases  $\frac{1}{5}$  des Gasgemisches, so verlöscht die Oelflamme. Bei den verbesserten Eloin'schen und Museler'schen Lampen geschieht dies schon bei viel geringerem Gehalt der Luft an Grubengas, und es besteht darin insofern ein Vortheil, als die Arbeiter dadurch gehindert werden, an einer Stelle, wo stark mit diesem Gase geschwängerte Luft vorhanden ist, fortzuarbeiten.

Davy hatte die Flamme seiner Lampe mit einer Spirale von dünnem Platindraht umgeben. Wenn die schlagenden Wetter die Lampenflamme durch Explosion innerhalb des Drahtnetzes zum Erlöschen brachte, so glühte der erhitzte Draht in dem explodirenden Gasgemenge fort, und gab wenn auch nur ein schwaches Licht, welches dem Arbeiter behülflich sein konnte, von dem Orte, wo der Unfall ihm begegnet war, sich leichter zu entfernen. Es hat sich diese Einrichtung in der Praxis nicht bewährt, sie beweist aber, dass man das Drahtnetz aus Eisen oder Messingdraht, nicht aus Platindraht, anfertigen muss. *F.*

<sup>1)</sup> Ross u. Henderson, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXIV, S. 408. — Simons, Bd. CXXVIII, S. 35. — Blackwell, über verschied. Formen u. deren Werth, Bd. CXXIX, S. 343. — Pardon Bd. CXXXVIII, S. 26. — Dubrulle, Bd. CXXXIX, S. 108.

<sup>2)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXVI, S. 267.

**Sicherheitspapier.** Um die Entfernung von Schriftzügen auf Papier, ohne dass bleibende Veränderungen darauf hinweisen, zu verhindern, hat man dem Papier verschiedene Körper einverleibt. Die Zerstörung der mit gewöhnlicher Dinte gezeichneten Schrift wird in der Regel durch Säuren und Chlor versucht. Man hat deshalb entweder das Papier mit durch Chlor leicht zerstörbaren Pflanzenfarben schwach gefärbt, oder man hat die Papiermasse mit solchen Stoffen versetzt, welche zwar ungefärbt sind, bei der Einwirkung von Säuren und Chlor aber eine intensive Färbung annehmen, oder man hat die Stellen, welche beschrieben werden sollen vorher mit leichtzerstörbaren Farben in feinen Mustern bedruckt.

Alle diese Versuche haben gegen geschickte Fälschungen nur ungenügende Sicherheit geboten, indem mit feinen Pinseln eben nur die Schrift selbst mit Salz- oder Oxalsäure überfahren, die überschüssige Flüssigkeit mit Löschpapier aufgesogen, dann mit destillirtem Wasser gewaschen wird, wodurch das Eisen entfernt werden kann.

Nach dem Trocknen bringt man in gleicher Weise unterchlorigsaure Natronlösung auf die zurückbleibenden Spuren der Schriftzüge und diese zerstört die organischen Bestandtheile der Dinte, selbst etwa vorhandenen Indig. Das Auswaschen des Eisens pflegt häufig unvollständig vorgenommen zu werden, und man bringt daher oft die Fälschung noch zum Sichtbarwerden, wenn man die verdächtigen Stellen des Papiers mit einer verdünnten Blutlaugenlösung trinkt und dieselbe eintrocknet. Aber man muss vorsichtig in dem Urtheil sein, weil Papier, mit einem Ueberschuss von Alaun bei der Leimung versetzt, dieselbe Veränderung des Blutlaugensalzes zu veranlassen pflegt; auch da von Eisentheilen ganz freies Papier nicht gewöhnlich ist, so ist man Täuschung ausgesetzt.

Man hat Papierzeug mit dem Niederschlag versetzt, der durch Blutlaugensalz in Manganoxydulsalz erzeugt wird; das daraus geformte Papier wird durch Salzsäure blau, indem Berlinerblau entsteht, durch unterchlorigsaures Natron braun, durch Bildung von Mangansuperoxyd; aber beide Färbungen verschwinden, wenn man sofort nach ihrer Bildung die Stellen mit Ammoniak behandelt.

Andere empfehlen Campechholzabkochung mit Blutlaugensalz gemengt der Papiermasse zuzusetzen. Diese Färbung pflegt sich am Lichte so sehr zu verändern, dass die Ungleichheit der Färbung aller Papiere dieser Art leicht zu ungerechtfertigten Zweifeln führt, und absichtliche Beschädigungen leichter verdeckbar macht.

Ultramarin ist ein tauglicher Zusatz zu Papier, welches keine Einwirkung von Säure ertragen soll ohne seine Farbe zu verlieren, da dieselbe sich nicht wieder herstellen lässt und ein Uebermalen mit blauer Farbe leicht erkannt wird.

Das Bedrucken der zu beschreibenden Stellen mit Oelfarben bietet fast gar keine Sicherheit. Wenn die Oelfarbe nur etwas alt geworden, so hindert das eingetrocknete Oel so sehr die Einwirkung chemischer Agentien, dass die Schreibdinte längst durch dieselben zerstört ist, ehe die Oelfarbe im mindesten angegriffen wird. Anders freilich würde es sich verhalten, wenn man den Farbstoff statt mit Oelfirnis mit Glycerin zur Druckerfarbe, nach de la Rue's Vorschlag, angerieben hätte. Solche aufgedruckte Muster lassen sich jedoch auch wieder aus der



Hand nachzeichnen. Nach Hofmann <sup>1)</sup> bietet das sogenannte vegetabilische Pergament wegen der ungleichen Structur der inneren und der äusseren Schichte einige Sicherheit gegen Ausradiren von Schriftzügen (vergl. auch d. Art. Sicherheitsdinte). V.

**Sicherheitsröhren.** Wenn man bei Gasentwicklungs- oder Destillationsapparaten die Entbindungsröhre in eine Flüssigkeit tauchen lässt, so läuft man Gefahr, dass bei dem Nachlassen oder Aufhören der Gas- oder Dampfentwicklung, sei es durch fortdauernde Absorption des Gases von der Flüssigkeit oder durch Condensation der Dämpfe, die Spannung im Inneren des Apparates abnimmt und der Druck der Atmosphäre die Flüssigkeit durch die Entbindungsröhre in den Entwicklungsapparat zurückdrückt. Die Sicherheitsröhren dienen dazu, bevor dies geschehen kann, der Luft auf einem andern Wege Zutritt zum Inneren des Apparates zu gestatten, so dass die Spannung der Gase daselbst der der Luft fast gleich werde und ein Zurücksaugen unmöglich wird.

Manche Formen von Sicherheitsröhren sollen gleichzeitig verhindern, dass der Druck im Inneren des Apparates über eine gewisse Grenze hinaus, etwa bei zufälliger Verstopfung des Entbindungsröhres, zunehmen und dadurch eine Beschädigung des Apparates stattfinden könne.

Fig. 70 ist die einfachste Form des Sicherheitsrohres, eine an

Fig. 70.



Fig. 71.



beiden Enden offene Glasröhre, welche mit dem unteren Ende ein wenig in die Flüssigkeit taucht. Um durch dasselbe Rohr Flüssigkeit in die Flasche giessen zu können pflegt man es oben mit einer Art Trichter zu versehen. Nimmt die Spannung innerhalb der Flasche ab, so tritt leicht Luft ein. Entwickelte sich soviel Gas, dass es durch das Entbindungsröhrchen keinen genügenden Ausweg fände, oder verstopfte sich jenes so würde bei zunehmender Spannung die Flüssigkeit in der Röhre hin-

aufgetrieben werden und zuletzt aus dem oberen Ende der Röhre herausprudeln. Hat man dies zu befürchten, so wendet man die Fig. 71 gezeichnete Form der Sicherheitsröhre an, giebt jedoch nur so viel Flüssigkeit hinein, dass die Kugel sich nur zur Hälfte damit füllt, wenn alle Flüssigkeit von der atmosphärischen Luft in dieselbe gedrängt wird. Es steigt dann Luft durch die in der Kugel enthaltene Flüssigkeit, ohne dieselbe in die obere Röhre zu drängen, und gelangt so in

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 251.

das Innere des Apparates. Der gerade obere Theil der Röhre muss so weit und lang gemacht werden, dass sie von dem spitzen Ende des Trichters an bis zur unteren Biegung mindestens alle Flüssigkeit aufnehmen kann, welche in der halben Kugel Platz findet. Da bei dieser Vorrichtung leicht noch viel Flüssigkeit aus dem Trichter verspritzt, wenn sich das Gas rasch einen Ausweg durch die Trichterröhre verschafft, so setzt man wohl noch eine zweite Kugel in dem Röhrenende unter dem Trichter, auf. Wenn man wünscht, dass zwar in dem Apparat

Fig. 72.



Fig. 73.

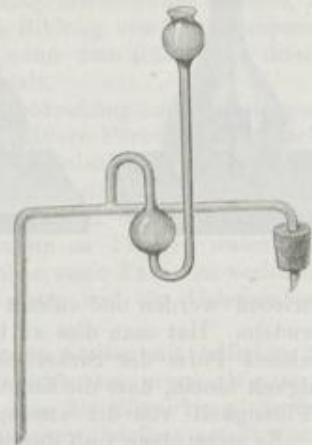


eine starke Verdünnung nicht entstehen, dass aber der Druck sich beträchtlich steigern könne, so wendet man Quecksilber als Absperrungsflüssigkeit in diesen Röhren an; da aber das Quecksilber ein so hohes specifisches Gewicht hat, muss man der Sicherheitsröhre in sofern eine andere Form geben, als man die unter der Kugel befindliche U-förmige Biegung so kurz als möglich macht. Beträge ihre Höhe nur einen Zoll, so könnte in der Entbindungsröhre des Apparates Wasser schon 14 Zoll aufgesogen werden, ehe Luft durch die Sicherheitsröhre einzutreten vermögte. Man giebt daher am besten die bestehende Form, (Fig. 72), wenn man dieselbe ganz aus Glas haben will, oder man verschließt eine kurze weite Röhre, wie Fig. 73 auf beiden Seiten mit Korken, von denen der nach unten gerichtete eine lange dünne, der nach oben gerichtete eine kurze Röhre trägt, womit die Sicherheitsröhre auf dem Entwicklungsapparat befestigt wird. Ueberzieht man die Kórke mit Siegellack, ehe man sie in die Röhre einsetzt, so werden dieselben auch nicht leicht angegriffen, und solche Röhren sind sowohl

Fig. 74.



Fig. 75.



wegen ihrer Billigkeit als wegen ihrer weit geringeren Zerbrechlichkeit als die Kugelhöhren empfehlenswerth. Auch die Fig. 74 dargestellte Form, wo ein Glas mit weiter Oeffnung die Kugel ersetzt, findet Anwendung.

Um für Anbringung der Sicherheitsröhre keiner besonderen Oeffnung am Entwicklungsapparate zu bedürfen, löthet man sie bisweilen an die Entwicklungsröhre selbst an wie Fig. 75 zeigt. Diese sogenannten Welter'schen Sicherheitsröhren sind aber schwer anzufertigen und sehr zerbrechlich.

Sehr zweckmässig endlich ist in vielen Fällen die Fig. 76 und Fig. 77 dargestellte Einrichtung, wo die Sicherheitsröhre zugleich ge-

Fig. 76.

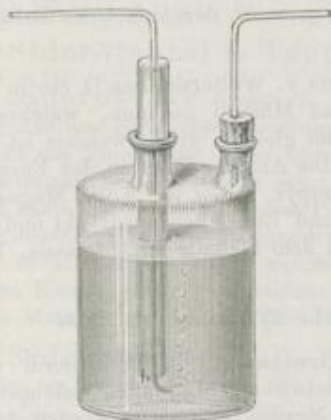


Fig. 77.



stattet, die Apparate sehr leicht zusammenzustellen und auseinander zu nehmen. Die Entwicklungsröhre ist entweder unten etwas umgebogen, wie Fig. 76 darstellt, oder man setzt die weite als Sicherheitsröhre dienende Glasröhre schief in den Kork ein (Fig. 77). V.

**Sickerloth, Sicherloth**, leicht schmelzbares Loth aus 63 Zinn und 37 Blei bestehend (s. 2. Aufl. Bd. II, Abth. 2, S. 97).

**Sida carpinifolia**. Die Blumen und Blätter dieser Pflanzen werden in Brasilien statt der Malve als Heilmittel gebraucht.

**Siderit** ist sowohl der Eisenspath, als auch der sogenannte Sapphirquarz, sowie der Lazulith genannt worden; faseriger Siderit dagegen der Krokydolith, dessen faserige Krystalloide im Sapphirquarz von Golling in Salzburg eingewachsen sind. K.

**Siderobol**, ein dem Bolus nahe verwandtes Mineral, welches Breithaupt wegen des höheren specif. Gewichtes = 3,24 vom Bolus trennte und das vielleicht das höhere Gewicht einer grösseren Menge Eisens verdankt, worauf auch der Name hinweist. K.

**Siderochalcit**, syn. Strahlerz.

**Siderodot** ist von Breithaupt ein kalkhaltiger Eisenspath

von Radstadt in Salzburg genannt worden, dessen specifisches Gewicht = 3,41 ist <sup>1)</sup>. K.

Sideroferrit nannte Bahr <sup>2)</sup> ein gediegenes Eisen, welches in einem versteinerten Baume auf einer Flossinsel im Ralanger See in Smaland gefunden wurde. Der Baum war in Sumpferz umgewandelt und das Eisen bildete kleine Körner, die nach Bahr's Ansicht durch Reduction eines Eisensalzes sich gebildet haben. Das Eisen ist porös, hat das specif. Gewicht = 6,248 bis 6,497, gehämmert = 6,626. K.

Siderographit nannte Torrey ein mit ziemlicher Menge Kohlenstoff verbundenenes Eisen aus Nordamerika <sup>3)</sup>. K.

Siderokonit ist ein beigemengter, durch Eisenoxydhydrat gelb oder braun gefärbter Kalkspath genannt, der sich beim Erhitzen vor dem Löthrohr röthet. K.

Sideromelan hat Sartorius v. Waltershausen <sup>4)</sup> ein in den Palagonittuffen Islands vorkommendes Mineral genannt, welches in Farbe, Glanz und Bruch dem Obsidian gleicht, etwas weicher ist und das specif. Gewicht = 2,531 hat. Seine Analyse führt zu der Formel:  $RO \cdot SiO_3 + R_2O_3 \cdot SiO_3$ , der des Isopyr, wobei RO Kalk, Magnesia, Natron und Kali,  $R_2O_3$  Thonerde und Eisenoxyd ausdrückt und der Unterschied vom Isopyr besonders in dem Gehalte an Magnesia, Kali und Natron besteht. K.

Sideropharmakochalcit, syn. Strahlerz.

Sideroplesit nannte A. Breithaupt <sup>5)</sup> ein Mineral vom Schaller Erbstollen zu Pöhl im sächsischen Voigtlande, welches am besten als eisenreiche Varietät des Mesitin betrachtet werden kann. Nach Fritzsche's Analyse ist die Formel im Mittel  $2(FeO \cdot CO_2) + MgO \cdot CO_2$ . Breithaupt gab für das Spaltungsrhomboëder den Endkantenwinkel =  $107^\circ 6'$  an; das specifische Gewicht wurde = 3,616 gefunden und es wurden auch dazu Vorkommnisse von der Grube Halber Mond zu Böhmisdorf bei Schleiz (mit dem specifischen Gewichte = 3,622 bis 3,640) und von Traversella in Piemont (mit dem Gewichte = 3,623) gerechnet, so wie wegen des specifischen Gewichtes Breithaupt zum Sideroplesit den grössten Theil des Siderits zu rechnen geneigt ist, der im Freiburger Revier vorkommt und dessen Winkel nicht messbar waren. K.

Sideroschisolith, ein dem Cronstedtit verwandtes Mineral von Conghonas do Campo in Brasilien, welches hexagonal krystallisirend, unvollkommen ausgebildete hexagonale Pyramiden mit einseitig ausgebildeter Basisfläche oder dreiseitige Pyramiden mit denselben einerseits stark ausgebildeten Flächen zu halbkugeligen Gruppen vereint darstellt und vollkommen parallel den Basisflächen spaltbar ist. Die Farbe ist sammtschwarz, das Pulver dunkel lauchgrün, die Spaltungsflächen sind stark glänzend; undurchsichtig; Härte = 2,5; specif.

<sup>1)</sup> v. Leonh., Jahrb. 1847, S. 218. — <sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chemie, Bd. LIV, S. 194. — <sup>3)</sup> Glocker's Grundriss d. Min., S. 342. — <sup>4)</sup> Dessen vulkan. Gesteine Islands u. s. w., S. 202. Kennigott's Uebers. 1854, S. 55. — <sup>5)</sup> Berg- und hüttenmännische Zeitung, Bd. XVII, S. 54.

Gewicht = 3,0. Schon an der Lichtflamme eisenschwarz und magnetisch werdend, ist der Sideroschisolith vor dem Löthrohre sehr leicht zur eisenschwarzen magnetischen Kugel schmelzbar. In Salzsäure ist er löslich, gallertartige Kieselsäure abscheidend. Wernekink<sup>1)</sup> fand darin 16,3 Kieselsäure, 4,1 Thonerde, 75,5 Eisenoxydoxydul und 7,3 Wasser.

K.

**Siderosilic** nannte Sartorius v. Waltershausen<sup>2)</sup> ein Mineral, welches mit dem Trinaerit gemengt eine braune Masse im Tuff von Tonnara am Capo Passaro an der Südspitze Siciliens bildet und als Substanz für sich nicht isolirt vorkommt, sondern nur gemengt, und durch Berechnung des Gemenges herausgefunden wurde. Nach dieser Berechnung enthält der Siderosilic 34,04 Kieselsäure, 7,48 Thonerde, 48,54 Eisenoxyd, 10,13 Wasser.

K.

### Siderotantal s. Tantalit.

**Siderotypie** nannte J. Herschel<sup>3)</sup> ein Verfahren, mittelst citronsäurem Eisenoxyd-Ammoniak Lichtbilder hervorzubringen; er trinkt das Papier mit einer Lösung dieses Salzes, setzt es dann der Einwirkung des Lichtes in der *Camera obscura* aus; die Zeichnung ist jetzt kaum sichtbar, wird das Papier aber nun mit neutraler Gold- oder besser Silberlösung behandelt, so soll die Zeichnung sehr scharf und in allen Einzelheiten sichtbar werden. Das Licht scheint hier zuerst Eisenoxydulsalz zu bilden, welches aus Gold- oder Silberlösung diese Metalle reducirt, und dadurch die Zeichnung sichtbar macht. Fe.

**Siderum**, Wassereisen, *Hydrosiderum*. Meyer und Stettin (1780) und Bergmann (1781) hielten das beim Auflösen von kaltbrüchigem Eisen zurückbleibende zu einem Metallkorn schmelzbare Pulver für ein eigenthümliches Metall, das Meyer *Hydrosiderum*, Bergmann *Siderum* nannte. Meyer, Klaproth und Scheele zeigten aber bald, dass das vermeintliche Metall aus Phosphor und Eisen bestehe.

Fe.

**Sieb**, das bekannte Instrument, mittelst dessen man Körper von ungleicher Grösse von einander trennt, besteht aus einem unten und oben offenen Cylinder oder Reif von Holz, über dessen eine Seite durch Uberschieben eines etwas weiteren Reifs ein Stück Gewebe oder Geflecht von Seide, Rosshaar, Draht oder Bast gespannt ist, mit Maschen, die eine verschiedene Weite haben, je nachdem man eine Sonderung feinerer oder gröberer Theile beabsichtigt. Man unterscheidet Pulver- und Species-Siebe, und bezeichnet die Feinheit derselben durch Nummern. Die Sonderung der zu trennenden Theile geschieht durch Schütteln des Siebes mit den Händen oder mit Hilfe einer mechanischen Vorrichtung. Die durchfallenden Theile werden in einer sogenannten Trommel aufgenommen, d. h. in einem mit Lederboden versehenen Holzreif, in welchen man durch gelinden Druck das Sieb einklemmt. Bei werthvollen Gegenständen, oder solchen, deren Staub einen nachtheiligen Einfluss auf den Arbeiter haben würde, bedeckt man auch das Sieb mit einer ähnlichen Trommel. Man hat auch mitunter Siebe

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. I, S. 393. — <sup>2)</sup> Dessen vulkan. Gesteine Islands u. s. w., S. 234. Kennigott's Uebers. 1854, 55. — <sup>3)</sup> Philosoph. Magaz. Vol. XXI, p. 225.

von Blech mit aufgebogenem Rande, deren Boden mit mehr oder minder feinen Löchern durchbohrt ist (Durchschläge, Perforate).

Zu stark wirkenden oder riechenden Substanzen, z. B. Canthariden oder *Asa foetida*, hält man in Apotheken besondere Siebe, ebenso zu Salzen und ungefärbten Körpern, wie Weinstein, arabisches Gummi u. s. w. Die Reinigung der Siebe geschieht am besten mittelst einer runden Haarbürste, auf der ein als Handhabe dienender langer Stiel sitzt. Wp.

### Sieberit syn. Siberit.

**Sieden, Siedepunkt.** — Wenn eine Flüssigkeit bis zu der Temperatur erhitzt ist, bei welcher die Spannkraft ihres Dampfes dem auf ihr lastenden Druck das Gleichgewicht hält, so bewirkt jede jetzt noch weiter zugeführte Wärmemenge nicht mehr weitere Steigerung der Temperatur, sondern sie wird ganz zur Dampfbildung verwendet (vergl. Dampf). Die Dampfbildung erfolgt alsdann rascher als bei niedrigeren Temperaturen, und wenn die Wärme nicht ausschliesslich auf die Oberfläche der Flüssigkeit sondern auf den Boden und die Seitenwände des die Flüssigkeit enthaltenden Gefässes einwirkt, in der Flüssigkeit selbst; das Wallen der Flüssigkeit — die Bildung von Dampfblasen in den der Einwirkung der Wärme zunächst ausgesetzten Theilen derselben und das Aufsteigen der Dampfblasen bis an die Oberfläche der Flüssigkeit, so dass diese in halbkugelförmigen, bald platzenden Blasen gehoben wird — ist das äusserliche Kennzeichen des eingetretenen Siedens oder Kochens, und die während desselben constant bleibende Temperatur ist der Siede- oder Kochpunkt der Flüssigkeit.

Der Druck, unter welchem eine Flüssigkeit in einem offenen Gefässe sich befindet, ist der durch den Barometerstand angegebene Druck der Atmosphäre. Je nach dem letzteren ist somit der Siedepunkt einer und derselben Flüssigkeit, d. h. die Temperatur, bei welcher die Spannkraft ihres Dampfes jenem Druck das Gleichgewicht hält, veränderlich. Die Temperatur des in offenen Gefässen siedenden reinen Wassers = 100° zu setzen, ist nur richtig unter der Voraussetzung, dass der Luftdruck dem sogenannten Normalbarometerstand, 760<sup>mm</sup> Quecksilberhöhe, entspreche (vergl. Thermometer). Bei anderen Barometerständen (*B.-St.*) ist der Siedepunkt (*S.*) des Wassers ein anderer; es entsprechen sich z. B.

<i>S.</i>	101,0	100,5	100,0	99,5	99,0	98,5	98,0°
<i>B.-St.</i>	787,6	773,7	760,0	746,5	733,2	720,1	707,3 <sup>mm</sup>

Der Siedepunkt des Wassers erniedrigt sich auf 50°, wenn der auf demselben lastende Druck auf 92,0<sup>mm</sup> Quecksilberhöhe sich erniedrigt; er erhöht sich auf 120° oder 200°, wenn dieser Druck auf 1491,3 oder 11689,0<sup>mm</sup> steigt.

Die Veränderung des Siedepunktes, je nach dem auf der Flüssigkeit lastenden Druck, kann für chemische Operationen von Wichtigkeit sein. Es giebt Flüssigkeiten (z. B. Glycerin), deren Siedepunkt bei gewöhnlichem Luftdruck ihrer Zersetzungstemperatur so nahe liegt, dass sie in gewöhnlicher Weise destillirt grossentheils zersetzt werden, während sie im sehr verdünnten Raum bei einer hinlänglich erniedrigten Temperatur sieden, und dann ohne Zersetzung destillirt werden können.

Einen Apparat für letzteren Zweck von Berzelius<sup>1)</sup> angegeben s. unter Destillation. Andererseits ist es bekannt, wie in geschlossenen Gefässen, wo der aus einer Flüssigkeit sich bildende Dampf einen Druck auf dieselbe ausübt, ihr Siedepunkt erhöht und eine Einwirkung derselben auf andere Körper weit über der Temperatur, bei welcher sie unter gewöhnlichem Luftdruck siedet, ermöglicht werden kann.

Streng genommen steht bei einer Flüssigkeit nur ihre oberflächlichste Schicht lediglich unter dem Druck der Luft; für die tieferen Schichten addirt sich zu diesem Druck noch der durch die überstehende Flüssigkeit ausgeübte. Letzterer ist bei chemischen Versuchen nicht leicht erheblich genug besonders in Betrachtung gezogen zu werden. Würde aber z. B. Wasser in einer verticalen Röhre nur am Boden derselben erhitzt und betrüge die Höhe der Wassersäule etwas über 10 Meter, d. h. entspräche ihr Druck nahezu 760<sup>mm</sup> Quecksilberhöhe, so würde sich unter diesem Drucke und dem damit vereinten ebenso grossen Luftdruck erst Dampf bei etwa 121° (der Temperatur, bei welcher die Spannkraft des Wasserdampfes dem zweifachen Atmosphärendruck gleich ist) bilden. Dampf, unter solchen Umständen in der Tiefe von Wasser gebildet, dehnt sich bei dem Aufsteigen durch die Flüssigkeit aus und kühlt sich ab, so dass er beim Entweichen die Temperatur von 100° hat.

Die Bildung von Dampfblasen geht in Flüssigkeiten im Allgemeinen von festen Körpern aus, von in der Flüssigkeit suspendirten oder von den Wandungen des Gefässes. Namentlich begünstigen eckige Hervorragungen an den Gefässwandungen, oder eckige Körper überhaupt die sich in der Flüssigkeit befinden, die Dampfbildung. Fehlen diese, ist die Flüssigkeit ganz frei von absorbirter Luft (die bei dem Erhitzen frei werdend gleichfalls die Dampfbildung begünstigt), adhärirt die Flüssigkeit der Gefässwandung mit grösserer Kraft, so kann bei dem Erhitzen des Gefässes die darin enthaltene Flüssigkeit eine höhere Temperatur, als die ihres wahren Siedepunktes ist, annehmen, ohne dass Dampfbildung erfolgt. Tritt letztere dann ein, so geschieht dies in stürmischer Weise; der ganze Wärmeüberschuss, welcher in der über den Siedepunkt erwärmten Flüssigkeit enthalten war, wird plötzlich zur Dampfbildung verwendet, die Flüssigkeit schäumt auf und wird selbst aus dem Gefäss geschleudert, und letzteres kommt in heftige Erschütterung (stossweises Sieden). Wasser siedet in Metallgefässen ruhig und nahezu bei seinem wahren Siedepunkte; in Glasgefässen kocht es häufig stossweise, fast immer erst bei einer etwas höheren Temperatur als die des wahren Siedepunktes; namentlich in Glasgefässen mit ganz glatten (von eingeschmolzenen Sandkörnern u. a. freien) Wandungen zeigt sich dies, und besonders in solchen, die vorher mit Schwefelsäure ausgewaschen, dann aber wieder vollkommen davon befreit waren. (In solchen Gefässen kann reines Wasser bis auf 106° erhitzt werden, bevor stossweises Sieden eintritt; im Moment der Dampfbildung sinkt ein eingetauchtes Thermometer gegen 100°, um dann wieder zu steigen, bis aufs Neue stossweises Sieden eintritt.) Sehr stark zeigen stossweises Sieden bei dem Erhitzen in Glasgefässen Holzgeist, oder Schwefelsäurehydrat. Gewisse Zusätze können das stossweise Sieden besonders begünstigen; so zeigt es namentlich Wasser, welches Kali oder

<sup>1)</sup> Dessen Lehrbuch 4. Aufl. 1841, Bd. X, S. 483.

gewisse Salze (z. B. neutrales weinsaures Kali) gelöst enthält, eine Lösung von schwefelsaurem Kali wenn sie bis zur Ausscheidung dieses Salzes eingekocht wird, Vitriolöl besonders heftig wenn sich etwas schwefelsaures Bleioxyd in ihm befindet.

Das stossweise Sieden kann in vielen Fällen vermieden werden durch das Einbringen eckiger Körper in die Flüssigkeit (Glasstücke, Metallfeile, Platindraht werden oft angewendet), oder poröser Körper, welche während längerer Zeit in der Flüssigkeit die vorher absorbirte Luft entwickeln, wo dann jede in der Flüssigkeit aufsteigende Luftblase auch Dampfbildung veranlasst (reiner Stücke Kohle zum Beispiel, die man mit Platindraht umwunden in der Flüssigkeit untergetaucht sein lässt), oder durch das Einleiten von Luft in die Flüssigkeit; man wählt solche Körper, um durch deren Einbringen in die Flüssigkeit das stossweise Sieden zu verhindern, welche nicht auf sie chemisch einwirken. Schon Erschütterung des Gefüses kann die Erhitzung einer Flüssigkeit über ihren Siedepunkt und damit das Eintreten stossweisen Siedens bis zu einem gewissen Grade hindern, oder letzteres doch weniger heftig eintreten lassen.

Siedet eine Flüssigkeit unter den eben beschriebenen Umständen, bei einer Temperatur, welche höher ist als ihr eigentlicher Siedepunkt, so haben doch die aus ihr sich entwickelnden Dämpfe die Temperatur des letzteren, d. h. diejenige, bei welcher ihre Spannkraft dem Luftdruck gleich ist. Zur Bestimmung des Siedepunktes einer chemisch reinen Substanz wird deshalb sicherer die Temperatur des Dampfes der lebhaft siedenden Flüssigkeit, als die der letzteren selbst ermittelt.

Es liegen einige Erfahrungen vor, nach welchen die Qualität der Atmosphäre, in welcher das Sieden vor sich geht, einen Einfluss auf die Siedetemperatur haben soll; Phenylalkohol u. a. siede z. B. in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas etwas niedriger, als unter gleichem Druck in Berührung mit atmosphärischer Luft. Genau untersucht ist dieser Gegenstand noch nicht.

Von dem Siedepunkte einer Flüssigkeit kann streng genommen nur dann die Rede sein, wenn dieselbe eine chemisch reine Substanz, nicht eine Mischung mehrerer Substanzen, und ausserdem der Umwandlung in Dampf ohne Zersetzung fähig ist. Eine Mischung mehrerer Substanzen hat im Allgemeinen keinen constanten Siedepunkt; eine Lösung einer nicht flüchtigen Substanz in einer flüchtigen (eine Salzlösung z. B.) siedet nicht als Ganzes, sofern man unter Sieden die rasche Dampfbildung versteht, sondern nur einer ihrer Bestandtheile siedet in ihr. Der Sprachgebrauch bezeichnet indess jede unter Blasenwerfen erfolgende rasche Dampfbildung als Sieden, und in diesem Sinne spricht man vom Sieden von Salzlösungen, verdünnter Schwefelsäure u. a., und selbst von der unter jener Erscheinung erfolgenden Zersetzung nicht flüchtiger Körper, dem Sieden fetter Oele zum Beispiel.

Der Siedepunkt flüchtiger Substanzen gehört zu den Merkmalen, welche als besonders charakteristische angegeben werden. Das Constantbleiben des Siedepunktes bei der Verflüchtigung der ganzen Menge einer Substanz giebt einen wichtigen Anhaltspunkt dafür ab, dass diese Substanz als ein chemisch reiner Körper und nicht als eine Mischung mehrerer Substanzen zu betrachten sei. Die Ermittlung, innerhalb welcher Grenzen sich die Temperatur einer Flüssigkeit, die unter Sieden

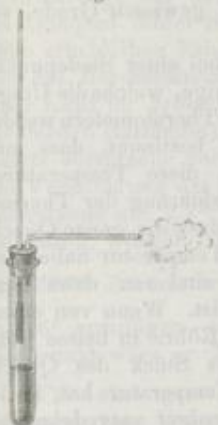


verdampft, ändert, kann zur Erkenntniss beitragen, aus welchen Substanzen die Flüssigkeit gemischt sei.

Die Siedepunkte der verschiedenen Substanzen liegen zwischen weit entfernten Grenzen. Kohlensäure und Stickoxydul sieden bei Temperaturen, welche um mehr als  $80^\circ$  unter dem Nullpunkte der Thermometerscale liegen; für mehrere Gase, für welche selbst bei den niedrigsten erreichbaren Temperaturen und unter Mitwirkung starken Drucks die Condensation zu Flüssigkeiten nicht gelang, müssen die Siedepunkte noch weit tiefer liegen. Andererseits siedet das Quecksilber erst bei  $+350^\circ$ , der Schwefel bei  $440^\circ$ , das Kadmium bei etwa  $860^\circ$  und das Zink erst bei ungefähr  $1040^\circ$ . — Wir gehen hier auf die Angabe, wie unter Anwendung von Luftthermometern (vergl. Thermometer) sehr niedrig oder sehr hoch liegende Siedepunkte zu bestimmen sind, nicht ein; wir beschränken uns darauf, wie für die bei chemischen Versuchen gewöhnlicher vorkommenden Fälle der Siedepunkt in der zweckmässigsten Weise zu bestimmen ist.

Handelt es sich um die Ermittlung des Siedepunktes einer reinen Substanz, so erfährt man diesen aus den oben angegebenen Gründen am sichersten, wenn man die Thermometerkugel nicht in die Flüssigkeit selbst, sondern in den Dampf derselben eintauchen lässt; doch ist, da für die meisten Flüssigkeiten früher der Siedepunkt in der Art bestimmt wurde, dass man das Thermometer in sie selbst eintauchte, auch die Angabe des so sich ergebenden Siedepunktes schätzbar<sup>1)</sup>. Man bringt die Flüssigkeit in ein Kölbchen oder in ein cylindrisches Siedegefäss, welches man, wenn nur wenig von der zu untersuchenden Substanz zu Gebote steht, so eng nehmen kann, dass der Durchmesser desselben den

Fig. 78.



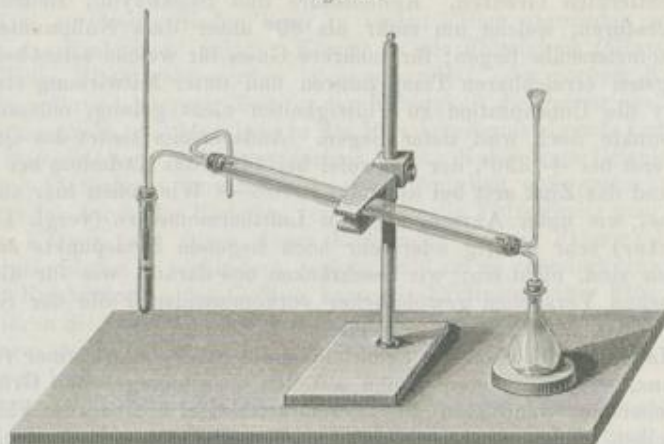
der Thermometerkugel (oder des cylinderförmigen Reservoirs des Thermometers) nur wenig übertrifft. Durch einen auf das Siedegefäss aufgesetzten Kork geht in der Mitte die Thermometerröhre hindurch, verschiebbar, so dass man die Kugel des Thermometers in die Flüssigkeit oder in den Dampf derselben bringen kann; ausserdem eine zweite Röhre, die zum Ableiten der sich entwickelnden Dämpfe dient. Aus dieser zweiten Röhre kann man die Dämpfe entweder geradezu in die Luft austreten lassen (Fig. 78), oder, was stets besser und oft (bei entzündlichen Substanzen, oder wo man von der zu untersuchenden Flüssigkeit nichts verlieren will) nothwendig ist, man lässt die entweichenden Dämpfe in eine Kühlvorrichtung treten, wo sie verdichtet werden (s. f. S. Fig. 79), und sammelt

das Destillat in einer an die Kühlröhre lose angefügten Vorlage. So lässt sich der Siedepunkt der zu untersuchenden Substanz während des Abdestillirens derselben, bis nur wenig von derselben noch im Siedegefäss

<sup>1)</sup> Bei Mischungen verschiedener Flüssigkeiten und bei Lösungen, wo die Temperatur der siedenden Flüssigkeit von der des aus ihr entweichenden Dampfes sehr verschieden sein kann (vergl. unten über den Siedepunkt von Mischungen und Lösungen), versteht man unter dem Siedepunkt immer die Temperatur der siedenden Flüssigkeit selbst, und es kann hier die Siedepunktbestimmung nur so vorgenommen werden, dass man das Thermometer in die Flüssigkeit selbst eintauchen lässt.

zurückgeblieben ist, beobachten, und zwar abwechselnd indem die Thermometerkugel in die Flüssigkeit oder indem sie nur in den Dampf

Fig. 79.



derselben taucht. Das untere Ende des Siedegefäßes lässt man in einem Wasser- oder Sandbade stehen, oder erhitzt es auch geradezu durch eine untergesetzte kleine Lampe; es ist zu vermeiden, dass die Flamme der Lampe oder das stärker erhitzte Sandbad durch Strahlung auf die im Dampf befindliche Thermometerkugel einwirken könne. Frisch ausgeglühtes Platinblech wird in die Flüssigkeit gethan, und schützt diese meistens, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, vor stossweisem Kochen.

Die Temperatur, wie sie das Thermometer bei einer Siedepunktbestimmung angiebt, ist meistens nicht genau diejenige, welche die Umgebung der Thermometerkugel wirklich hat. An den Thermometern werden die Fundamentalpunkte  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  in der Art bestimmt, dass man die ganze darin enthaltene Quecksilbermenge diese Temperaturen annehmen lässt (vergl. Thermometer); die Ausführung der Thermometerscale beruht somit auf der Voraussetzung, dass die ganze Quecksilbermenge des Thermometers die zu messende Temperatur habe, und die unmittelbaren Angaben eines Thermometers sind nur dann ganz richtig, wenn dieser Voraussetzung entsprochen ist. Wenn von einem Thermometer nur die Kugel und ein Stück der Röhre in heisse Flüssigkeit oder heissen Dampf taucht, ein langes Stück des Quecksilberfadens in der Röhre aber eine niedrigere Temperatur hat, so ist das letztere kürzer, weil weniger warm und weniger ausgedehnt, als wenn auch es die Temperatur der Thermometerkugel hätte, und die unmittelbare Ablesung des Standes des oberen Endes des Quecksilberfadens giebt die Temperatur der Thermometerkugel und ihrer Umgebung zu niedrig an. Der hieraus entstehende nur für höhere Temperaturen erheblichere Fehler lässt sich auf folgende Art corrigiren. Bei der Bestimmung des Siedepunktes in der oben angegebenen Weise notirt man die Stelle  $n^{\circ}$  der Thermometerscale, welche sich in der Mitte des auf das Siedegefäß gesetzten Korkes befindet, und bringt ein zweites mittelst eines Statives verschiebbares Thermometer mit seiner

Kugel dicht an die Röhre des in das Siedegefäss eingesetzten Thermometers, an die Mitte des Quecksilberfadens, welcher bei der Siedepunktbestimmung über den Kork herausragt (zweckmässig ist es, dicht über dem Kork einen horizontalen Schirm anzubringen, wo die Temperatur der den herausragenden Quecksilberfaden umgebenden Luft gleichförmiger ist). Man notirt die unmittelbar angezeigte Siedepunkttemperatur  $T^0$  und die durch das zweite Thermometer angegebene Temperatur  $t^0$  des herausragenden Quecksilberfadens. Würde der herausragende Quecksilberfaden, dessen Länge  $= (T - n)$  Graden der Thermometerscale ist und welcher die niedrigere Temperatur  $t^0$  hat, auf die höhere Temperatur  $T^0$  erhitzt, würde er sich um  $(T - n) \cdot (T - t) \cdot 0,000154$  (letztere Zahl ist der Coefficient der scheinbaren Ausdehnung von Quecksilber in Glas für  $1^0$ ) ausdehnen, und der Betrag dieser Ausdehnung ist der unmittelbar abgelesenen Siedetemperatur als Correction zuzufügen. Ist z. B.  $T = 250^0$ ,  $n = 10^0$ ,  $t = 45^0$ , so ist die Correction  $= (250 - 10) \cdot (250 - 45) \cdot 0,000154 = 7,6^0$ , und der corrigirte Siedepunkt  $= 250 + 7,6 = 257,6^0$ . — Diese Correction wird, obwohl sie für höher liegende Siedepunkte bedeutend ist, nur selten angebracht; der Vergleichung mit anderen nicht corrigirten Angaben wegen giebt man passend, wo man sie anbringt, sowohl den uncorrigirten (unmittelbar abgelesenen) als auch den in dieser Weise corrigirten Siedepunkt an.

Noch ist für jede genauere Siedepunktbestimmung anzugeben der Barometerstand, bei welchem sie erhalten wurde. Eine Reduction der für verschiedene Barometerstände gefundenen Siedepunkte derselben Substanz auf den Normalbarometerstand ist nur selten Bedürfniss; sie ist in Strenge nur dann möglich, wenn die Aenderung der Spannkraft des Dampfes dieser Substanz mit der Temperatur genau bekannt ist. Ohne erheblichen Fehler lässt sich indessen, innerhalb der Schwankungen des Barometerstandes die bei solchen Bestimmungen vorkommen (aber nicht für grössere Verschiedenheiten in dem Druck, unter welchem das Sieden stattfindet), annehmen, in sehr kleinem Abstand vom Siedepunkte entspreche auch bei anderen Flüssigkeiten wie bei dem Wasser, eine Veränderung des Siedepunktes um  $0,1^0$  einer Veränderung im Barometerstande um  $2,7^{\text{mm}}$ . Wollte man also z. B. das Resultat einer Beobachtung, wonach Alkohol bei  $743^{\text{mm}}$  Barometerstand bei  $77,8^0$  siedet, auf  $760^{\text{mm}}$  Barometerstand reduciren, so wäre jener Beobachtung  $\frac{1,7}{2,7} = 0,6^0$  zuzufügen, oder der auf den Normalbarometerstand reducirte Siedepunkt wäre  $= 78,4^0$ .

Für eine grosse Zahl von Körpern liegen Siedepunktbeobachtungen vor. Unter diesen Beobachtungen sind die für sehr hoch siedende Substanzen im Allgemeinen die weniger sicheren. Oft beobachtete man früher nur, wann in einer Flüssigkeit bei der Erhitzung derselben das Thermometer anscheinend constant blieb, und unterbrach dann die Beobachtung, die bei weiterer Fortsetzung noch eine erhebliche Steigerung der Temperatur hätte erkennen lassen. Wo eine Substanz unter Zersetzung siedet, ist die hierbei beobachtete Temperatur nicht die wahre Siedetemperatur, sondern eine niedrigere. Die Differenz zwischen dem Wärmegrad, bei welchem eine Substanz unter Zersetzung siedet, und demjenigen, welcher den wahren Siedepunkt der Substanz gäbe, kann

sehr beträchtlich sein; sie ist im Allgemeinen um so kleiner, je unerheblicher die bei der Destillation statthabende Zersetzung ist. Die Grösse dieser Differenz beurtheilen zu lassen, bieten in manchen Fällen die regelmässigen Beziehungen, welche zwischen der Zusammensetzung gewisser flüchtiger Substanzen und ihren Siedepunkten nachgewiesen sind, einen wenn auch noch nicht ganz sicheren Anhaltspunkt.

Hinsichtlich der Beziehungen zwischen der Zusammensetzung einer Flüssigkeit und dem Siedepunkt derselben besprechen wir hier, was für chemisch reine Substanzen bekannt ist, und dann, was die Untersuchungen von Mischungen und Lösungen ergeben haben.

**Beziehungen zwischen Siedepunkt und Zusammensetzung** — Namentlich für organische Verbindungen sind gesetzmässige Beziehungen zwischen Siedepunkt und Zusammensetzung nachgewiesen<sup>1)</sup>. Sehr oft zeigt es sich, dass bei analogen Verbindungen derselben Differenz in den chemischen Formeln auch dieselbe Differenz in den Siedepunkten entspricht, oder dass die Siedepunktdifferenzen den Zusammensetzungs-differenzen proportional sind. Derselben Zusammensetzungs-differenz kann in verschiedenen Reihen analoger Verbindungen dieselbe Siedepunktdifferenz entsprechen; aber nicht für alle Reihen analoger Verbindungen ist dies der Fall. Die Regelmässigkeiten in den Siedepunkten organischer Verbindungen sind, namentlich was das Auftreten derselben Siedepunktdifferenz für dieselbe Zusammensetzungs-differenz betrifft, auf gewisse Gruppen von Verbindungen beschränkt; in anderen Gruppen zeigen sich für dieselben Differenzen der Formeln andere Differenzen der Siedepunkte.

Zu den am frühesten erkannten und zugleich die grösste Zahl von Verbindungen sich unterordnenden Regelmässigkeiten gehören die folgenden. Ein Alkohol  $C_n H_{n+2} O_2$ , welcher  $x C_2 H_2$  mehr oder weniger enthält, als ein anderer, siedet bei einer um  $x \times 19^\circ$  höheren oder niedrigeren Temperatur als dieser; eine Säure  $C_n H_n O_4$  siedet um  $40^\circ$  höher als der Alkohol  $C_n H_{n+2} O_2$ , durch dessen Oxydation sie sich bilden kann; eine Aetherart  $C_n H_n O_4$  siedet um  $82^\circ$  niedriger als die mit ihr isomere Säure  $C_n H_n O_4$ . Geht man von dem Siedepunkt des Aethylalkohols =  $78^\circ$  aus, so berechnen sich nach diesen drei Sätzen die Siedepunkte einer grossen Anzahl organischer Verbindungen — Alkoholen, Säuren und zusammengesetzten Aetherarten von den angegebenen allgemeinen Formeln — so wie sie in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

<sup>1)</sup> Ueber die Literatur und das Geschichtliche der hierhergehörigen Untersuchungen vergl. H. Kopp's ausführlichere Abhandlung in den *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. *XCVI*, S. 2 u. S. 330; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 47.

## Berechnete Siedepunkte.

Alkohole	$C_n H_{n+2} O_2$	Säuren	$C_n H_n O_4$	Aetherarten	$C_n H_n O_4$
$C_2 H_4 O_2$	59°	$C_2 H_2 O_4$	99°		
$C_4 H_6 O_2$	78	$C_4 H_4 O_4$	118	$C_4 H_4 O_4$	36°
$C_6 H_8 O_2$	97	$C_6 H_6 O_4$	137	$C_6 H_6 O_4$	55
$C_8 H_{10} O_2$	116	$C_8 H_8 O_4$	156	$C_8 H_8 O_4$	74
$C_{10} H_{12} O_2$	135	$C_{10} H_{10} O_4$	175	$C_{10} H_{10} O_4$	93
$C_{12} H_{14} O_2$	154	$C_{12} H_{12} O_4$	194	$C_{12} H_{12} O_4$	112
$C_{14} H_{16} O_2$	173	$C_{14} H_{14} O_4$	213	$C_{14} H_{14} O_4$	131
$C_{16} H_{18} O_2$	192	$C_{16} H_{16} O_4$	232	$C_{16} H_{16} O_4$	150
$C_{18} H_{20} O_2$	211	$C_{18} H_{18} O_4$	251	$C_{18} H_{18} O_4$	169
$C_{20} H_{22} O_2$	230	$C_{20} H_{20} O_4$	270	$C_{20} H_{20} O_4$	188
$C_{22} H_{24} O_2$	249	$C_{22} H_{22} O_4$	289	$C_{22} H_{22} O_4$	207
$C_{24} H_{26} O_2$	268	$C_{24} H_{24} O_4$	308	$C_{24} H_{24} O_4$	226
$C_{26} H_{28} O_2$	287	$C_{26} H_{26} O_4$	327	$C_{26} H_{26} O_4$	245
$C_{28} H_{30} O_2$	306	$C_{28} H_{28} O_4$	346	$C_{28} H_{28} O_4$	264
$C_{30} H_{32} O_2$	325	$C_{30} H_{30} O_4$	365	$C_{30} H_{30} O_4$	283
$C_{32} H_{34} O_2$	344	$C_{32} H_{32} O_4$	384	$C_{32} H_{32} O_4$	302

Wie genau die Zahlen dieser Tabelle die Siedepunkte der hierhergehörigen Verbindungen geben, lässt sich aus der Vergleichung derselben mit den beobachteten Siedepunkten und der Erwägung, wie weit die Beobachtungen für den Siedepunkt einer und derselben Substanz selbst unter einander abweichen, ersehen. Wir geben hier eine solche Vergleichung für die Verbindungen, über deren Siedepunkte Beobachtungen vorliegen:

Alkohole	$C_n H_{n+2} O_2$	berechneter	beobachteter Siedepunkt
Methylalkohol . . .	$C_2 H_4 O_2$	59°	{ Kane 60°; Delffs 60,5°; Kopp 65°; Pierre 66°; Dumas u. Péligot 66,5°.
Aethylalkohol . . .	$C_4 H_6 O_2$	78	{ Dumas u. Boullay 76°; Gay-Lussac, Pierre, Kopp, Delffs, Andrews 78°.
Propylalkohol . . .	$C_6 H_8 O_2$	97	{ Chancel 96°.
Butylalkohol . . .	$C_8 H_{10} O_2$	116	{ Wurtz 109°.
Amylalkohol . . .	$C_{10} H_{12} O_2$	135	{ Pasteur 127-129°; Cahours, Pierre, Kopp, Delffs 132°; Rieckher 135°.
Caproylalkohol . . .	$C_{12} H_{14} O_2$	154	{ Faget 148-154°.
Oenanthylalkohol . . .	$C_{14} H_{16} O_2$	173	{ Städeler 177-177,5°.
Cetylalkohol . . .	$C_{32} H_{34} O_2$	344	{ Favre u. Silbermann 360°?

Säuren	$C_n H_n O_4$	berechneter	beobachteter Siedepunkt.
Ameisensäure . . .	$C_2 H_2 O_4$	99°	{ Liebig 99°; Bincau, Favre u. Silbermann 100°; Kopp 105°.
Essigsäure . . .	$C_4 H_4 O_4$	118	{ Delffs 116°; Kopp 117°; Sébille-Anger 119°; Dumas 120°.
Propionsäure . . .	$C_6 H_6 O_4$	137	{ Dumas, Malaguti u. Leblanc: gegen 140°; Limpricht, Kopp 142°.
Buttersäure . . .	$C_8 H_8 O_4$	156	{ Kopp, Delffs 156°; Pierre 163°; Pelouze u. Gélis: gegen 164°.
Valeriansäure . . .	$C_{10} H_{10} O_4$	175	{ Dumas u. Stas, Delffs 175°; Kopp 176°.
Capronsäure . . .	$C_{12} H_{12} O_4$	194	{ Brazier u. Gossleth, Wurtz 198°; Fehling 202-209°.
Oenanthylsäure . . .	$C_{14} H_{14} O_4$	213	{ Städeler 218°.
Caprylsäure . . .	$C_{16} H_{16} O_4$	232	{ Fehling 236°; Perrot 238°.
Pelargonsäure . . .	$C_{18} H_{18} O_4$	251	{ Perrot 255°; Cahours 260°.

Aetherarten	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	berech- neter	beobachteter Siedepunkt
Ameisens. Methyl . . .	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	36°	Kopp, Andrews 33°; Liebig 36-38°.
Essigs. Methyl . . .	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	55	Andrews 55°; Kopp 56°; Dumas u. Péligot 58°.
Ameisens. Aethyl . . .			Liebig, Delffs 53°; Kopp 55°; Löwig 56°.
Essigs. Aethyl . . .	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	74	Dumas u. Boullay, Pierre, Kopp, Delffs 74°.
Butters. Methyl . . .	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	93	Favre u. Silbermann, Delffs 93°; Kopp 95°; Pierre 102°.
Essigs. Propyl . . .			Berthelot: ungefähr 90°.
Ameisens. Butyl . . .			Wurtz: gegen 100°.
Propions. Aethyl . . .			Kopp 96-98°; Limpricht u. Uslar 101°.
Valerians. Methyl . . .	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	112	Kopp 114-115°.
Butters. Aethyl . . .			Pelouze 110°; Delffs 113°; Kopp 115°; Pierre 119°.
Essigs. Butyl . . .			Wurtz 114°.
Ameisens. Amyl . . .			Delffs 114°; Kopp: gegen 116°.
Valerians. Aethyl . . .	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	131	Delffs 132°; Otto, Kopp, Berthelot 133-134.
Butters. Propyl . . .			Berthelot: um 130°.
Essigs. Amyl . . .			Cahours 125°; Kopp, Delffs 133°.
Caprons. Aethyl . . .	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	150	Lerch 120°; Fehling 162°.
Propions. Amyl . . .			Wrightson: ungefähr 155°.
Butters. Amyl . . .	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	169	Delffs 173-176°.
Valerians. Amyl . . .	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	188	Kopp 188°; Balard: 196° ungefähr.
Essigs. Capryl . . .			Dachauer 191-192°; Bouis 193°.
Pelargons. Aethyl . . .	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	207	Cahours 216-218°; Delffs 224°.
Caprons. Amyl . . .	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	207	Brazier u. Gossleth 211°.
Laurostearins. Aethyl	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub>	264	Görgey 264°; Delffs 269°.

Es lässt sich wohl nicht bezweifeln, dass auch für andere in diese Reihen gehörige Alkohole, Säuren und Aetherarten richtig beobachtete Siedepunkte mit den berechneten bis auf wenige Grade übereinstimmen würden.

Den in der Tabelle S. 865 angeführten Siedepunkten schliessen sich die anderer einatomiger Alkohole mit 2 Aeq. Sauerstoff, anderer einbasischer Säuren mit 4 Aeq. Sauerstoff und der aus solchen Alkoholen oder Säuren entstehenden Aetherarten in sehr einfacher Weise an. Vielfach findet sich die Regelmässigkeit, dass eine solche Verbindung, welche im Vergleich mit einer analogen in jener Tabelle enthaltenen x Aequivalente Kohlenstoff mehr oder weniger enthält, um  $x \times 14,5^\circ$  höher oder niedriger siedet; oder (was zu demselben Resultate führt) dass sie bei einem Mehr- oder Mindergehalt an x Aequivalenten Wasserstoff um  $x \times 5^\circ$  niedriger oder höher siedet.

Die Benzoësäure, C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, enthält z. B. 8 Aeq. C mehr als die Säure C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, für deren Siedepunkt jene Tabelle 137° giebt, und es berechnet sich also ihr Siedepunkt nach dem eben Gesagten zu  $137 + 8 \times 14,5 = 253^\circ$ ; sie enthält 8 Aeq. H weniger als die Säure C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, für deren Siedepunkt jene Tabelle 213° giebt, und es berechnet sich ihr Siedepunkt zu  $213 + 8 \times 5 = 253^\circ$ .

Der Allylalkohol, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, enthält 2 C mehr als der bei 78° siedende Aethylalkohol, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, und sein Siedepunkt berechnet sich zu  $78 + 2 \times 14,5 = 107^\circ$ ; oder man vergleicht ihn mit dem Alkohol

$C_6H_8O_2$ , für welchen jene Tabelle den Siedepunkt  $97^\circ$  giebt, und findet, da er  $2H$  weniger enthält, für ihn auch den berechneten Siedepunkt  $= 107^\circ (= 97 + 2 \times 5)$ .

Folgende Zusammenstellung zeigt, eine wie grosse Zahl von Alkoholen  $C_nH_mO_2$ , Säuren und Aetherarten  $C_nH_mO_4$  sich bezüglich ihrer Siedepunkte dieser einfachen Regel unterordnet; es ist dabei zu beachten, dass die Beobachtungen höher liegender Siedepunkte oft nur geringere Genauigkeit in Anspruch nehmen können.

Alkohole	$C_n H_m O_2$	berechneter	beobachteter Siedepunkt
Allylkohol . . .	$C_6 H_8 O_2$	107 <sup>o</sup>	Cahours u. Hofmann 103 <sup>o</sup> .
Phenylalkohol . . .	$C_{12} H_{10} O_2$	194	Laurent 187-188 <sup>o</sup> ; Kopp 188 <sup>o</sup> .
Benzylalkohol . . .	$C_{14} H_{18} O_2$	213	Cannizzaro 204 <sup>o</sup> ; Kopp 207 <sup>o</sup> .
Thymylalkohol . . .	$C_{20} H_{14} O_2$	270	Kraut 243 <sup>o</sup> .
Styrylalkohol . . .	$C_{18} H_{10} O_2$	261	Wolff 250 <sup>o</sup> ; E. Kopp 254 <sup>o</sup> .
Säuren	$C_n H_m O_4$	berechneter	beobachteter Siedepunkt
Angelicasäure . . .	$C_{10} H_8 O_4$	185 <sup>o</sup>	Meyer u. Zenner 190 <sup>o</sup> ; Reinsch 191 <sup>o</sup> .
Pyrotrebinsäure . . .	$C_{12} H_{10} O_4$	204	Rabourdin 200; Chautard 210 <sup>o</sup> .
Benzoësäure . . .	$C_{14} H_{10} O_4$	253	Kopp 250 <sup>o</sup> .
Terebentilsäure . . .	$C_{16} H_{10} O_4$	262	Personne 250 <sup>o</sup> .
Zimmtsäure . . .	$C_{18} H_8 O_4$	301	Dum. u. Péligot, 293 <sup>o</sup> ; E. Kopp 300-304 <sup>o</sup> .
oTolnylsäure . . .	$C_{16} H_8 O_4$	272	Strecker u. Möller 266 <sup>o</sup> .
Aetherarten	$C_n H_m O_4$	berechneter	beobachteter Siedepunkt
Essigs. Allyl . . .	$C_{10} H_8 O_4$	103 <sup>o</sup>	Cahours u. Hofmann 98-100 <sup>o</sup> ; Zinin 105 <sup>o</sup> .
Butters. Allyl . . .	$C_{14} H_{12} O_4$	141	Cah. u. Hofm. 140 <sup>o</sup> ; Berthel. geg. 145 <sup>o</sup> .
Valerians. Allyl . . .	$C_{16} H_{14} O_4$	160	Cahours u. Hofmann 162 <sup>o</sup> .
Essigs. Phenyl . . .	$C_{16} H_8 O_4$	190	Serughan 188 <sup>o</sup> .
Benzoës. Methyl . . .	$C_{16} H_8 O_4$		Dumas u. Péligot, Kopp 199 <sup>o</sup> .
Benzoës. Aethyl . . .	$C_{18} H_{10} O_4$	209	Delffs 207 <sup>o</sup> ; Dumas u. Boullay 209 <sup>o</sup> Kopp 213 <sup>o</sup> .
Essigs. Benzyl . . .	$C_{18} H_{10} O_4$		Cannizzaro 210 <sup>o</sup> .
Tolnyls. Aethyl . . .	$C_{20} H_{12} O_4$	228	Noad 228 <sup>o</sup> .
Cumins. Aethyl . . .	$C_{24} H_{16} O_4$	266	Gerhardt u. Cahours 240 <sup>o</sup> .
Benzoës. Amyl . . .	$C_{24} H_{16} O_4$		Rieckher 252-254 <sup>o</sup> ; Kopp 261 <sup>o</sup> .
Oenanthyls. Phenyl . . .	$C_{26} H_{18} O_4$	285	Cahours 275-280 <sup>o</sup> .
Benzoës. Allyl . . .	$C_{26} H_{10} O_4$	238	Berthelot u. Laca 230 <sup>o</sup> ; Zinin 242 <sup>o</sup> E. Kopp 241 <sup>o</sup> .
Zimmts. Methyl . . .	$C_{22} H_{12} O_4$	257	Marchand 260 <sup>o</sup> ; E. Kp. 262 <sup>o</sup> ; Kp. 266 <sup>o</sup> .
Zimmts. Aethyl . . .	$C_{22} H_{12} O_4$	257	Marchand 260 <sup>o</sup> ; E. Kp. 262 <sup>o</sup> ; Kp. 266 <sup>o</sup> .
Benzoës. Benzyl . . .	$C_{26} H_{12} O_4$	344	Cannizzaro 345 <sup>o</sup> .
Capryls. Phenyl . . .	$C_{28} H_{20} O_4$	304	Cahours: um 300 <sup>o</sup> .

In allen den Reihen analoger Verbindungen, welche in den vorhergehenden Tabellen zusammengestellt sind, zeigt es sich, dass eine Verbindung, welche in ihrer Formel  $x C_2 H_2$  mehr enthält als eine andere analoge, um  $x \times 19^\circ$  höher siedet. Dieselbe Regelmässigkeit existirt auch noch für andere Reihen homologer Verbindungen, doch nicht für alle. Es mögen hier noch einige Gruppen solcher Verbin-

dungen zusammengestellt werden, wo die beobachteten Siedepunkte innerhalb der Grenzen der den Siedepunktangaben gewöhnlich zukommenden Unsicherheit sich dieser Regelmässigkeit anschliessen; die der letzteren genau entsprechenden Siedepunkte sind in dem Folgenden als „angenommene“ angeführt.

		angenommener	beobachteter Siedepunkt
Trichloressigs. Methyl	$C_6 Cl_3 H_3 O_4$	145°	Laurent 145°.
Trichloressigs. Aethyl	$C_8 Cl_3 H_6 O_4$	164	Leblanc 164°.
Nitrobenzoës. Methyl	$C_7 H_5 N O_2$	279	Chancel 279°.
Nitrobenzoës. Aethyl	$C_9 H_7 N O_2$	298	E. Kopp 296°; Chancel 298°.
Xanthon. Methyl	$C_8 H_8 O_2 S_4$	180	Chancel 179°.
Xanthon. Aethyl	$C_{10} H_{10} O_2 S_4$	199	Debus 200°.
Salpeters. Methyl	$C_2 H_5 N O_6$	66	Dumas u. Péligot 86°.
Salpeters. Aethyl	$C_4 H_7 N O_6$	85	Millon 85°; Kopp 86°.
Salpeters. Butyl	$C_8 H_{13} N O_6$	123	Wurtz; gegen 130°.
Salpeters. Amyl	$C_{10} H_{17} N O_6$	142	Rieckher 137; Hofmann 148°.
Acetylchlorür	$C_2 H_3 O_2 Cl$	56	Gerhardt 55°; Kopp 55-56°.
Propionylchlorür	$C_3 H_5 O_2 Cl$	75	Béchamp; gegen 80°.
Butyrylchlorür	$C_4 H_7 O_2 Cl$	94	Gerhardt 95°.
Valerylchlorür	$C_5 H_9 O_2 Cl$	113	Béchamp 115-120°.
Aethylenchlorür	$C_2 H_4 Cl_2$	85	Dumas 85-86°; Pierre 85°.
Propylenchlorür	$C_3 H_6 Cl_2$	104	Reynolds 100-103°; Cahours 104°.
Butylenchlorür	$C_4 H_8 Cl_2$	123	Kopp 122°; Kolbe 123°.
Oenanthylenchlorür	$C_{14} H_{14} Cl_2$	180	Limpricht 187°.
Anisol	$C_7 H_8 O_2$	153	Cahours 152°.
Phenetol	$C_{10} H_{10} O_2$	172	Cahours 172°; Baly 175°.
Phenamylo	$C_{22} H_{18} O_2$	229	Cahours 224-225°.
Benzoylchlorür	$C_7 H_5 O_2 Cl$	196	Malaguti 195°; Cah. 196°; Kp. 198°.
Tolylchlorür	$C_8 H_7 O_2 Cl$	215	Cahours 214-216°.
Benzoylwasserstoff	$C_7 H_6 O_2$	179	Kopp 179°.
Cumylwasserstoff	$C_{10} H_{12} O_2$	236	Gerhardt u. Cahours 220°; Kopp 237°.

Einige andere Reihen werden noch in dem Folgenden Erwähnung finden. Da, wie schon bemerkt, die eben in Rede stehende Regelmässigkeit keine ganz allgemeine ist, kann manchmal, wo die Beobachtungen für die Glieder einer homologen Reihe selbst noch bezüglich des wahren Siedepunkts einer und derselben Substanz grössere Differenzen und Unsicherheiten bieten, Zweifel darüber bleiben, ob sie hier statthat oder nicht; z. B. für folgende Reihe:

		angenommener	beobachteter Siedepunkt
Methylecyanür	$C_2 H_3 N$	79°	Kopp 72°; Dumas 77°; Buckton u. Hofmann 77-78°.
Aethylecyanür	$C_4 H_5 N$	98	
Propylecyanür	$C_6 H_7 N$	117	Dumas, Malaguti u. Leblanc 118,5°.
Butylecyanür	$C_8 H_9 N$	136	
Amylcyanür	$C_{10} H_{11} N$	155	Schlieper 125°; Guckelberg 125-128°. Frankland u. Kolbe 146°; Wurtz 155°.



Die Vergleichung der Siedepunkte entsprechender Glieder in den verschiedenen Reihen homologer Substanzen, die im Vorstehenden aufgezählt sind, ergibt noch viele constante Differenzen der Siedepunkte für bestimmte Differenzen der Formeln. Es mögen hier ausser den schon im Vorhergehenden hervorgehobenen, noch folgende besonders namhaft gemacht werden, welche sich auch bei anderen Substanzen, als den schon genannten, wiederfinden.

Die hier gegebenen Tabellen enthalten sehr viele Beispiele dafür, dass der Siedepunkt einer Säure um  $63^{\circ}$  höher liegt als der des Methyläthers, um  $44^{\circ}$  höher als der des Aethyläthers, um  $13^{\circ}$  niedriger als der des Amyläthers derselben Säure. Diese Regelmässigkeiten scheinen sich auch für noch andere Säuren, als die oben genannten, zu bestätigen. Der Siedepunkt der Monochloressigsäure ( $185^{\circ}$  bis  $188^{\circ}$ ; R. Hoffmann) ist um nahezu  $44^{\circ}$  höher gefunden worden, als der des monochloressigsäuren Aethyls ( $143,5^{\circ}$  E. Willm). Aus dem Siedepunkte des trichloressigsäuren Methyls ( $145^{\circ}$  Laurent) sowie dem des trichloressigsäuren Aethyls ( $164^{\circ}$  Leblanc) berechnet sich nach dem oben Gesagten der Siedepunkt der Trichloressigsäure zu  $208^{\circ}$ ; Dumas fand ihn bei  $195^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$ . Aus dem von Perkin und Duppa beobachteten Siedepunkt der Monobromessigsäure  $208^{\circ}$  berechnet sich nach den oben gegebenen Zahlen der des Methyläthers dieser Säure zu  $145^{\circ}$ , der des Aethyläthers zu  $164^{\circ}$ , der des Amyläthers zu  $221^{\circ}$ ; beobachtet wurden diese Siedepunkte zu  $144^{\circ}$ ,  $159^{\circ}$  und  $207^{\circ}$  (die Beobachtungen sind, da namentlich die höher siedenden Aether der Monobromessigsäure bei dem Sieden theilweise zersetzt werden, nicht ganz sicher).

Auch bei einigen anderen Substanzen als Säuren ist manchmal der Eintritt von  $C_4H_8$  an die Stelle von H von einer Erniedrigung des Siedepunktes um  $44^{\circ}$ , der Eintritt von  $C_2H_4$  an die Stelle von H von einer Erniedrigung des Siedepunktes um  $63^{\circ}$  begleitet. So siedet der gewöhnliche (Aethyl-) Aether,  $C_4H_{10}O_2$ , bei  $34^{\circ}$ , um  $44^{\circ}$  niedriger als der Aethylalkohol,  $C_4H_8O_2$ ; so der Methylamyläther,  $C_{12}H_{14}O_2$ , bei  $72^{\circ}$  (Williamson), um  $63^{\circ}$  niedriger als der Amylalkohol,  $C_{10}H_{12}O_2$ . Es könnte dies, wenn noch ein Zweifel übrig wäre, dass dem gewöhnlichen Aether nicht die Formel  $C_4H_8O$ , sondern die  $C_5H_{10}O_2 = (C_4H_8)(C_4H_8)O_2$  zukomme, von Gewicht sein; aber die erwähnte Regelmässigkeit zeigt sich bei der Vergleichung der Siedepunkte von Alkoholen und von s. g. einfachen und gemischten Aetherarten nicht allgemein, sondern nur in einzelnen Fällen, was damit zusammenhängt, dass in der Reihe der Aether  $C_nH_{n+2}O_2$  der Zusammensetzungs-differenz  $C_2H_4$  eine andere Siedepunktsdifferenz entspricht, als in der Reihe der Alkohole  $C_nH_{n+2}O$ .

Die in dem Vorstehenden gegebenen Tabellen enthalten eine grosse Zahl von Beispielen dafür, dass viele Benzoyl ( $C_{14}H_8O_2$ ) oder Benzyl ( $C_{14}H_{12}$ ) enthaltende Verbindungen um  $78^{\circ}$  höher siedend, als die entsprechenden Verbindungen des Valeryls ( $C_{10}H_8O_2$ ) oder Amyls ( $C_{10}H_{12}$ ). Die Benzoyl- oder Benzyl-Verbindungen enthalten im Vergleich zu den Valeryl- oder Amyl-Verbindungen 4 C mehr und 4 H weniger; sie siedend meistens, dem S. 866 Gesagten entsprechend, um  $(4 \times 14,5) + (4 \times 5) = 78^{\circ}$  höher. Ausser den hierher gehörigen Verbindungen, deren Siedepunkte schon im Vorhergehenden angeführt wurden, zeigt sich diese Regelmässigkeit auch bei der Vergleichung der fol-

genden (das gemischte Aceton *A* ist das bei der Destillation eines Gemisches von essigsäurem und benzoësäurem Alkali, *B* das bei der Destillation von essigsäurem und valeriansäurem Alkali entstehende; Benzylwasserstoff ist identisch mit Toluol, Benzylchlorür mit einfachgechlortem Toluol):

		beobachteter Siedepunkt
Benzoylwasserstoff . . .	$C_{14}H_6O_2$	Kopp 179°.
Valerylwasserstoff . . .	$C_{10}H_{10}O_2$	Kopp 93°; Limpricht 96°; Chancel: gegen 110°.
Benzoylchlorür . . .	$C_{14}H_5O_2Cl$	Malaguti 195°; Cahours 196°; Kopp 198°.
Valerylchlorür . . .	$C_{10}H_9O_2Cl$	Béchamp 115-120°.
Gem. Aceton <i>A</i> . . .	$C_{16}H_{18}O_2$	Friedel 198°.
Gem. Aceton <i>B</i> . . .	$C_{12}H_{12}O_2$	Williamson 120°.
Benzylwasserstoff . . .	$C_{14}H_8$	Church 104°; Deville 108°; Gerhardt 114°.
Amylwasserstoff . . .	$C_{10}H_{12}$	Frankland 30°.
Benzylchlorür . . .	$C_{14}H_7Cl$	Cannizzaro 175-176°.
Amylchlorür . . .	$C_{10}H_{11}Cl$	Balard, Kopp 101°; Pierre, Cahours 102°.

Aber doch zeigt sich auch diese Regelmässigkeit nicht ganz allgemein, wie man sich leicht überzeugt durch Vergleichung der Siedepunkte von Phenyleyanür (Benzonitril  $C_{14}H_5N$ ; Fehling, Kopp 191°; Limpricht 192°) und Butyleyanür (Valeronitril  $C_{10}H_9N$ ; Schlieper 125°; Guckelberger 125 bis 128°), oder der Siedepunkte des Toluidins ( $C_{14}H_9N$  Muspratt und Hofmann 198°) und des Amylamins ( $C_{10}H_{13}N$  Brazier und Gossleth 93°; Wurtz 95°).

Unter den Gliedern verschiedener Reihen, die in dem Vorhergehenden Erwähnung fanden, findet manchmal nahezu Uebereinstimmung der Siedepunkte statt, und auch hierin kann eine Controle für Siedepunktbeobachtungen liegen. Wenn z. B. für eine Reihe von Methyläthern verschiedener einbasischer Säuren mit 4 Aeq. Sauerstoff und für die Chlorverbindungen der in denselben Säuren enthaltenen Radicale die Siedepunkte sich so nahe liegend sind, wie dies die folgende Zusammenstellung ausweist:

		beobachteter Siedepunkt
Essigs. Methyl . . .	$C_6H_6O_4$	Andrews 55°; Kp. 56°; Dum. u. Pél. 58°.
Acetylchlorür . . .	$C_4H_3O_3Cl$	Gerhardt 55°; Kopp 55-56°.
Propions. Methyl . . .	$C_8H_8O_4$	berechnet 74°.
Propionylchlorür . . .	$C_6H_5O_2Cl$	Béchamp: gegen 80°.
Butters. Methyl . . .	$C_{10}H_{10}O_4$	Favre u. Silberm., Delffs 93°; Kp. 95°; Pierre 102°.
Butyrylchlorür . . .	$C_8H_7O_2Cl$	Gerhardt 95°.
Valerians. Methyl . . .	$C_{12}H_{12}O_4$	Kopp 114-115°.
Valerylchlorür . . .	$C_{10}H_9O_2Cl$	Béchamp 115-120°.
Benzoës. Methyl . . .	$C_{16}H_8O_4$	Dumas u. Péligot, Kopp 199°.
Benzoylchlorür . . .	$C_{14}H_5O_2Cl$	Malaguti 195°; Cahours 196°; Kp. 198°.
Toluyls. Methyl . . .	$C_{18}H_{10}O_4$	berechnet 209°.
Toluychlorür . . .	$C_{16}H_7O_2Cl$	Cahours 214-216°.

so lässt sich wohl mit Recht erwarten, dass erneute Bestimmungen der Siedepunkte auch für folgende Paare von Substanzen eine grössere Uebereinstimmung ergeben werden:

Pelargons. Methyl . . .	$C_{20}H_{20}O_4$	berechnet 188°
Pelargonylchlorür . . .	$C_{18}H_{17}O_2Cl$	Cahours 220°.
Nitrobenzoës. Methyl . . .	$C_{16}H_7(NO_2)_2O_4$	Chanceel 279°.
Nitrobenzoylchlorür . . .	$C_{14}H_4(NO_2)_2O_2Cl$	Cahours 265-268°.
Camins. Methyl . . .	$C_{22}H_{14}O_4$	berechnet 247°.
Cumylchlorür . . .	$C_{20}H_{13}O_2Cl$	Cahours 258-260°.
Zimmts. Methyl . . .	$C_{20}H_{10}O_4$	E. Köpp 241°
Cinnamylchlorür . . .	$C_{18}H_7O_2Cl$	Cahours 262°.

Die oben gegebenen Tabellen lassen ersehen, dass der Phenylalkohol, das essig-, önanthyl- und caprylsäure Phenyl um 116° höher sieden, als die entsprechenden Aethylverbindungen (das Phenyl enthält 8 C mehr als das Aethyl;  $8 \times 14,5 = 116^\circ$ ). Nicht für alle correspondirenden Phenyl- und Aethylverbindungen zeigt sich dieselbe Differenz der Siedepunkte, aber sie findet doch noch auch für andere Fälle, als die bereits genannten oder aus den oben bereits besprochenen Regelmässigkeiten leicht ersichtlichen, statt; der Siedepunkt des Phenyljodürs (Scrugham 190°) liegt z. B. auch um nahezu 116° höher, als der des Aethyljodürs (Pierre 70°; Andrews 71°; Frankland 72°). Und hier mag auch noch hervorgehoben werden, dass die Siedepunkte des essigsauren Phenyls (Scrugham 188°) und des Phenyljodürs (Scrugham 190°) sich ebenso nahe kommen, wie die Siedepunkte des essigsauren Aethyls (74°) und des Aethyljodürs (70 bis 72°), und dass dieselbe Differenz sich zeigt zwischen den Siedepunkten des Phenyljodürs (190°) und des Aethyljodürs (70 bis 72°), wie zwischen denen des Phenylchlorürs (Scrugham 136°) und des Aethylchlorürs (Pierre 11°; Thénard 12°).

Die Allylverbindungen enthalten 2 C mehr in ihrer Formel, als die entsprechenden Aethylverbindungen. Die Siedepunktsdifferenz  $2 \times 14,5 = 29^\circ$  findet sich nicht allein bei den schon oben angeführten Verbindungen (den Alkoholen, den essigsauren, buttersauren, valeriansauren und benzoësauren Verbindungen), sondern auch, wenigstens annähernd, für die cyansauren Verbindungen (cyansaures Aethyl 60° nach Wurtz; cyansaures Allyl 82° nach Cahours und Hofmann), für die Jodverbindungen (Aethyljodür 70° nach Pierre, 72° nach Frankland; Allyljodür 101° nach Berthelot und Luca), für die Aethyläther (gewöhnlicher Aethyläther,  $C_8H_{10}O_2$ , 34°; Allyläthyläther,  $C_{10}H_{10}O_2$ , 62,5° nach Berthelot und Luca), und selbst für die Aldehyde (gewöhnliches Aldehyd,  $C_4H_4O_2$ , 20° nach Köpp, 22° nach Liebig und nach Pierre; Acrolöin,  $C_6H_4O_2$ , gegen 52° nach Redtenbacher). Aber auch bei den correspondirenden Allyl- und Aethylverbindungen ist die Siedepunktsdifferenz nicht durchweg eine constante, wie eine Vergleichung der Siedepunkte des Schwefelecyanäthyls (146° nach Cahours) und des Schwefelecyanallyls (143° nach Dumas und Pelouze, 148° nach Will, 151° nach Köpp) darthut.

Dass bei der Vergleichung der correspondirenden Glieder verschiedener Reihen von Verbindungen nicht ganz allgemein derselben

Zusammensetzungs-differenz auch dieselbe Siedepunkts-differenz entspricht, steht im Zusammenhang damit, dass nicht in allen Reihen homologer Substanzen derselben Differenz der Formeln dieselbe Differenz der Siedepunkte zukommt. Für die Reihen der einatomigen Alkohole mit 2 Aeq. Sauerstoff, der einbasischen Säuren mit 4 Aeq. Sauerstoff, der aus beiden Classen von Verbindungen sich bildenden Aetherarten, dann noch für einige andere Reihen homologer Substanzen (vergl. S. 868) scheint der Zusammensetzungs-differenz  $\times C_2H_2$  die Siedepunkts-differenz  $\times 19^\circ$  zu entsprechen, aber es giebt andere Reihen homologer Substanzen, wo derselben Zusammensetzungs-differenz bestimmt eine andere, grössere oder kleinere, Siedepunkts-differenz entspricht.

Grösser ist diese Siedepunkts-differenz z. B. bestimmt bei der Reihe der Kohlenwasserstoffe  $C_n H_{n-6}$ , wo sie gegen  $24^\circ$  beträgt:

Benzol . . . . .	$C_{12} H_6$	{ Kopp $80^\circ$ ; Mansfield, Church $81^\circ$ ; Faraday, Mitscherlich $86^\circ$ .
Toluol . . . . .	$C_{14} H_8$	{ Church $104^\circ$ ; Deville $108^\circ$ ; Noad $110^\circ$ ; Gerhardt $114^\circ$ .
Xylol . . . . .	$C_{16} H_{10}$	{ Church $126^\circ$ ; Cahours $129^\circ$ .
Cumol . . . . .	$C_{18} H_{12}$	{ Abel, Church $148^\circ$ ; Gerhardt u. Cahours $151^\circ$ .
Cymol . . . . .	$C_{20} H_{14}$	{ Mansfield, Church $171^\circ$ ; Gerhardt u. Cahours $175^\circ$ ; Kopp $178^\circ$ .

und nahezu ebenso gross scheint sie zu sein bei den isolirten Alkoholradicalen  $C_n H_{n+2}$ :

$C_{12} H_{14}$ :	Propyl $68^\circ$ Williams; Aethyl-Butyl $62^\circ$ Wurtz.
$C_{14} H_{16}$ :	Methyl-Caproyl $82^\circ$ Wurtz; Aethyl-Amyl $88^\circ$ Wurtz.
$C_{16} H_{18}$ :	Butyl $106^\circ$ Wurtz, $108^\circ$ Kolbe, $109^\circ$ Kopp.
$C_{18} H_{20}$ :	Butyl-Amyl $132^\circ$ Wurtz.
$C_{20} H_{22}$ :	Amyl $155^\circ$ Frankland, $158^\circ$ Wurtz; Butyl-Caproyl $155^\circ$ Wurtz.
$C_{24} H_{26}$ :	Caproyl Brazier u. Gossleth, Williams $202^\circ$ .

Grösser als  $19^\circ$  ist die der Zusammensetzung  $C_2 H_2$  entsprechende Siedepunkts-differenz auch bei den Acetonen und den Aldehyden  $C_n H_n O_2$ ; doch sind für mehrere Glieder dieser Reihen die Siedepunkte nur sehr unsicher bekannt. Genauer festgestellt scheinen zu sein die Siedepunkte der Acetone:

Diff.				Diff.
$2 C_2 H_2$	$C_6 H_6 O_2$	Aceton . .	Liebig, Dumas, Kopp . . . . .	$56^\circ$
$2 C_2 H_2$	$C_{10} H_{10} O_2$	Propion . .	Limpricht u. Uslar $110^\circ$ ; Friedel $111$	$2 \times 22$
$6 C_2 H_2$	$C_{14} H_{14} O_2$	Butyron . .	Chancel: etwa $144^\circ$ ; Friedel: etwa $145$	$2 \times 22$
	$C_{26} H_{26} O_2$	Oenanthylon	Uslar u. Seekamp . . . . .	$264$
				$6 \times 20$

Für die s. g. einfachen und gemischten Aether  $C_n H_{n+2} O_2$  ist gleichfalls jene Siedepunkts-differenz grösser als  $19^\circ$ ; doch sind auch für diese Reihe die Siedepunkte nur weniger Glieder mit Sicherheit bekannt. Die vorliegenden Angaben, auf deren einzelne später noch Bezug genommen wird, sind:

$C_4 H_6 O_2$ :	Methyläther Berthelot — $21^\circ$ .
$C_6 H_8 O_2$ :	Methyläthyläther Williamson $11^\circ$ .
$C_8 H_{10} O_2$ :	Aethyläther Dumas u. Boullay, Köpp $34^\circ$ ; Andrews, Delfs $35^\circ$ .
$C_{12} H_{14} O_2$ :	Methylamyläther Williamson $72^\circ$ ; Aethylbutyläther Wurtz $78-80^\circ$ .
$C_{14} H_{16} O_2$ :	Aethylamyläther Williamson $112^\circ$ ; Guthrie $111-113^\circ$ .
$C_{16} H_{18} O_2$ :	Butyläther Wurtz $100-104^\circ$ ?
$C_{20} H_{22} O_2$ :	Amyläther: Gaultier $170^\circ$ ; Wurtz $170-175^\circ$ ; Rieckher $175-183^\circ$ .

Für die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Alkoholradicale  $C_n H_{n+1}$  ist die der Zusammensetzungsdifferenz  $C_2 H_2$  entsprechende Siedepunktsdifferenz noch grösser, gegen  $30^\circ$  betragend; mit einiger Sicherheit bekannt sind die Siedepunkte der Methyl-, Aethyl-, Butyl- und Amylverbindungen:

Diff.			Diff.
	$C_2 H_5 Cl$	Berthelot . . . . .	$- 20^\circ$
$2 C_2 H_2$	$C_4 H_9 Cl$	Pierre . . . . .	$+ 11^\circ$
$2 C_2 H_2$	$C_6 H_{11} Cl$	Wurtz (70-75) . . . . .	$73^\circ$
$C_2 H_2$	$C_{10} H_{17} Cl$	Pierre, Cahours . . . . .	$102^\circ$
	$C_2 H_5 Br$	Pierre . . . . .	$13^\circ$
$2 C_2 H_2$	$C_4 H_9 Br$	Pierre . . . . .	$41^\circ$
$2 C_2 H_2$	$C_6 H_{11} Br$	Wurtz . . . . .	$89^\circ$
$C_2 H_2$	$C_{10} H_{17} Br$	Pierre . . . . .	$119^\circ$
	$C_2 H_5 I$	Andrews $42^\circ$ ; Pierre . . . . .	$44^\circ$
$2 C_2 H_2$	$C_4 H_9 I$	Pierre $70^\circ$ ; Andrews $71^\circ$ ; Frankland . . . . .	$72^\circ$
$2 C_2 H_2$	$C_6 H_{11} I$	Wurtz . . . . .	$121^\circ$
$C_2 H_2$	$C_{10} H_{17} I$	Frankland $146^\circ$ ; Kopp $148^\circ$ ; Grimm . . . . .	$149^\circ$
			$31$
			$2 \times 31$
			$29$
			$28$
			$2 \times 24$
			$30$
			$27$
			$2 \times 25$
			$28$

Grösser als  $19^\circ$  ist die der Zusammensetzungsdifferenz  $C_2 H_2$  entsprechende Siedepunktsdifferenz auch bei den Schwefelverbindungen  $(C_n H_{n+1})_2 S_2$ :

Diff.			Diff.
$2 C_2 H_2$	$C_4 H_{10} S_2$	Regnault . . . . .	$41^\circ$
$6 C_2 H_2$	$C_8 H_{20} S_2$	Pierre . . . . .	$91$
	$C_{20} H_{42} S_2$	Balard . . . . .	$216$
			$2 \times 26$
			$6 \times 21$

und bei den Mercaptanen  $(C_n H_{n+1})HO_2$ :

$2 C_2 H_2$	$C_4 H_8 S_2$	Liebig . . . . .	$36^\circ$	$2 \times 26$
$C_2 H_2$	$C_6 H_{10} S_2$	Humann . . . . .	$88$	$29-32$
	$C_{10} H_{18} S_2$	Krutzsch $117^\circ$ ; Kopp . . . . .	$120$	

Kleiner als  $19^\circ$  ist hingegen diese Siedepunktsdifferenz bei den wasserfreien Säuren (Anhydriden)  $C_n H_{n-2} O_6$ :

Diff.		Wasserfreie		Diff.
$2 C_2 H_2$	$C_2 H_4 O_6$	Essigsäure .	Gerhardt, Kopp . . . . .	$138^\circ$
$2 C_2 H_2$	$C_4 H_8 O_6$	Propionsäure .	Limpricht u. Usler . . . . .	$165$
$2 C_2 H_2$	$C_6 H_{12} O_6$	Buttersäure .	Gerhardt . . . . .	etwa $190$
$2 C_2 H_2$	$C_{10} H_{18} O_6$	Valeriansäure .	Chiozza . . . . .	etwa $215$
$6 C_2 H_2$	$C_{20} H_{38} O_6$	Caprylsäure .	Chiozza . . . . .	gegen $290$
				$2 \times 13,5$
				$2 \times 12,5$
				$2 \times 12,5$
				$6 \times 12,5$

Bei den Aethern der mit der Oxalsäure homologen Säuren  $C_n H_{n-2} O_6$  scheint die der Zusammensetzungsdifferenz  $C_2 H_2$  entsprechende Siedepunktsdifferenz  $= 14^\circ$  etwa zu sein; doch ist diese Zahl etwas unsicher, sofern hier für isomere Aetherarten theilweise ziemlich verschie-

dene Siedepunkte beobachtet wurden. Mit diesen Aethern sind isomer oder sich doch in Eine Reihe stellend diejenigen, welche sich von den Glycolen  $C_n H_{n+2} O_4$  durch Einwirkung von 2 Aeq. einer Säure  $C_n H_n O_4$  ableiten. Alle diese ätherartigen Körper von der Formel  $C_n H_{n-2} O_8$  betreffenden Siedepunktangaben sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

$C_8 H_6 O_8$	Oxals. Methyl . . . . .	Dum. u. Pél. 161°; Delffs 164°.
$C_{12} H_{10} O_8$	Oxals. Aethyl . . . . .	Kopp 185°; Delffs 186°.
	Bernsteins. Methyl . . . . .	Fehling 198°.
$C_{14} H_{12} O_8$	Zweif.-essigs. Aethylglycol . . . . .	Wurtz 186-187°.
	Zweif.-essigs. Propylglycol . . . . .	Wurtz 186°.
$C_{16} H_{14} O_8$	Bernsteins. Aethyl . . . . .	d'Arcet, Febling 214°; Kopp 217°.
	Zweif.-essigs. Butylglycol . . . . .	Wurtz: gegen 200°.
$C_{18} H_{16} O_8$	Zweif.-essigs. Amylglycol . . . . .	Wurtz: über 200°.
$C_{20} H_{18} O_8$	Zweif.-batters. Aethylglycol . . . . .	Wurtz 239-241°.
	Korks. Aethyl . . . . .	Laurent 260°.
$C_{24} H_{22} O_8$	Oxals. Amyl . . . . .	Cahours 260°; Balard 262°.
	Fetts. Methyl . . . . .	Carlet 285°.
$C_{28} H_{26} O_8$	Fetts. Aethyl . . . . .	Carlet 308°.

Bestimmt ist auch noch in folgenden Reihen diese Siedepunkt-differenz kleiner als 19°: bei den kohlen-sauren, den Schwefelcyan- und den borsaurigen Verbindungen der Alkoholradicale  $C_n H_{n+1}$ , sowie bei den Bromverbindungen der zweiatomigen Radicale  $C_n H_n$ :

Diff.			Diff.
4 $C_2 H_2$	$C_{10} H_{10} O_6$	Etting, Cahours . . . . . 125°	4 × 16
	$C_{16} H_{18} O_6$	Wurtz . . . . . 190	
	$C_{22} H_{22} O_6$	Medlock 224°; Bruce . . . . . 226	
3 $C_2 H_2$	$C_4 H_3 N S_2$	Pierre 133°; Cahours . . . . . 132	3 × 17
	$C_6 H_5 N S_2$	Cahours . . . . . 146	
	$C_{12} H_{11} N S_2$	Henry 195-210°; Medlock . . . . . 197	
3 $C_2 H_2$	$3 C_2 H_3 O, B O_3$	Ebelmen u. Bouquet . . . . . 72	3 × 16
	$3 C_4 H_5 O, B O_3$	Ebelm. u. Bouquet 119°; Bowman 121	
	$3 C_{10} H_{11} O, B O_3$	Ebelmen u. Bouquet . . . . . 270-275	
$C_2 H_2$	$C_4 H_4 Br_2$	Regnault 129°; Pierre 133°; Cahours 130	15
	$C_6 H_6 Br_2$	Reynolds 143°; Cahours . . . . . 145	
	$C_8 H_8 Br_2$	Wurtz: um 158°; Cahours . . . . . 160	

Es lässt sich nicht bezweifeln, dass in verschiedenen Reihen homologer Verbindungen die derselben Zusammensetzungsdifferenz  $x C_2 H_2$  entsprechende Siedepunkt-differenz ungleich gross, häufig  $= x \times 19^\circ$ , manchmal aber grösser und manchmal kleiner, sein kann. Was die Ungleichheiten dieser Siedepunkt-differenzen betrifft, so werden dieselben sich wohl einem allgemeiner gültigen Gesetze unterordnen, wenn es gelingt, die Siedepunkte auch unter anderm Druck, als dem gewöhnlichen Luftdruck, zu bestimmen. Es ist nämlich keineswegs anzunehmen, dass zwei Substanzen unter jedem beliebigen Druck dieselbe Differenz der Siedepunkte zeigen. Seien die Siedepunkte zweier Flüssigkeiten bei gewöhnlichem Luftdruck  $S$  und  $S_1$ , bei einem anderen  $s$  und  $s_1$ , so würde die Annahme, es sei  $S - S_1 = s - s_1$ , auch die Folgerung einschliessen, es sei  $S - s = S_1 - s_1$ , d. h. es ändere sich

der Siedepunkt bei beiden Flüssigkeiten für gleiche Aenderung des Druckes um genau gleichviel. Dieses letztere, das s. g. Dalton'sche Gesetz, ist aber keineswegs richtig (vergl. Dampf), und man kann mit Grund sagen, dass die homologen Substanzen, welche für die Zusammensetzungsdifferenz  $C_2H_2$  unter dem gewöhnlichen Luftdruck die sonst gewöhnlichste Siedepunktdifferenz  $19^\circ$  nicht ergeben, sie unter einem andern Druck allerdings ergeben würden. Freilich fehlen noch ausreichende Anhaltspunkte zur Bestimmung, wie sich überhaupt die Siedepunktdifferenzen mit dem Druck ändern. Aber wie erheblich solche Aenderungen sein können, geht z. B. daraus hervor, dass nach dem, was über die Spannkräfte der Alkohol- und der Aetherdämpfe bei verschiedenen Temperaturen bekannt ist, die Differenz der Siedepunkte dieser beiden Substanzen, die unter gewöhnlichem Luftdruck nahezu  $44^\circ$  beträgt, unter dem Druck einer halben Atmosphäre über  $45^\circ$ , unter dem Druck von 3 Atmosphären aber unter  $40^\circ$  betragen würde.

Im Allgemeinen lässt sich nach den jetzt vorliegenden Beobachtungen aussprechen, dass bei homologen Verbindungen, welche derselben Reihe angehören, die Differenzen der Siedepunkte den Differenzen der Formeln proportional sind (nur wo die Glieder einer Reihe schwieriger rein darzustellen sind, oder bei sehr hoch siedenden Substanzen, wo die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen meistens unsicher sind, hat diese Regelmässigkeit nicht Bestätigung gefunden), und dass die der Zusammensetzungsdifferenz  $C_2H_2$  entsprechende Siedepunktdifferenz in vielen Reihen gleich gross, und zwar  $= 19^\circ$ , ist, für manche Reihen sich aber grösser, für manche kleiner ergibt.

Ganz vereinzelt stehen wenige Fälle da, dass in einer Reihe homologer Substanzen die höheren Glieder bei tieferen Temperaturen sieden, als die niedrigeren. Ein solcher Fall zeigt sich nach Wurtz bei den Glycolen; seinen Bestimmungen zufolge siedet:

Aethylglycol	$C_4 H_8 O_4$	bei $197-197.5^\circ$
Propylglycol	$C_6 H_{10} O_4$	„ $188-189^\circ$
Butylglycol	$C_8 H_{12} O_4$	„ $183-184^\circ$
Amylglycol	$C_{10} H_{14} O_4$	„ $177^\circ$

Die Aetherarten, welche aus der Verbindung dieser Glycole mit Säuren  $C_n H_n O_4$  hervorgehen, zeigen hingegen bei steigendem Gehalt an Kohlenstoffatomen steigende Siedepunkte (vergl. S. 874). — Für das cyansaure Methyl,  $C_{12} H_2 N_2 O_6$ , beobachtete Wurtz den Siedepunkt  $274^\circ$ , für das cyansaure Aethyl,  $C_{18} H_{16} N_2 O_6$ , den niedrigeren Siedepunkt  $253^\circ$ .

Isomere Verbindungen haben denselben Siedepunkt, wenn sie demselben Typus angehören, und zugleich denselben chemischen Charakter besitzen. Dieses scheint hervorzugehen aus den Siedepunkten, wie sie für isomere Aether  $C_n H_n O_4$  (S. 866), für Aether  $C_n H_{n-8} O_4$  und  $C_n H_{n-10} O_4$  (S. 867), für s. g. einfache und gemischte Radicale  $C_n H_{n+2}$  (S. 872) beobachtet sind. Auch für isomere Aether  $C_n H_{n+2} O_2$  sind mindestens sehr nahe kommende Siedepunkte beobachtet (vergl. S. 872). Für die isomeren Aether  $C_n H_{n-2} O_8$  haben die jetzt vorliegenden Beobachtungen (S. 874) manchmal übereinstimmende, manchmal etwas

differirende Siedepunkte ergeben. Bis jetzt liegt kein genügender Grund vor, isomeren Verbindungen von demselben Typus und gleichem chemischem Charakter verschiedene Siedepunkte beizulegen. Manchmal kann es schwierig sein, die Identität des Siedepunktes für zwei solche Verbindungen, eine Aethyl- und eine damit isomere Methylätherart z. B., experimentell nachzuweisen; die Methylverbindungen haben im Allgemeinen eine solche Neigung, stossweise und bei abnorm erhöhtem Siedepunkt zu sieden, dass sich ruhiges Sieden und die Beobachtung des richtigen Siedepunktes für sie manchmal kaum erlangen lässt.

Isomere Verbindungen, welche zwar demselben Typus angehören, aber verschiedenen chemischen Charakter besitzen, haben verschiedene Siedepunkte. Dies zeigt u. a. eine Vergleichung der Säuren und der Aether  $C_n H_n O_4$  (S. 865 f.), der Säuren und der Aether  $C_n H_{n-2} O_4$ ,  $C_n H_{n-4} O_4$  oder  $C_n H_{n-10} O_4$  (S. 867), der Alkohole und der Aether  $C_n H_{n+2} O_2$  (S. 865 und 872) der Mercaptane und der mit ihnen isomeren Schwefelverbindungen  $C_n H_{n+2} S_2$  (S. 873).

Isomere Verbindungen, welche verschiedenen Typen angehören, haben verschiedene Siedepunkte. Der Allylalkohol,  $C_6 H_6 O_2$ , siedet nach Cahours und Hofmann bei  $103^\circ$  (S. 867 berechnete sich dieser Siedepunkt zu  $107^\circ$ ), das isomere Aceton,  $C_6 H_6 O_2$ , nach Liebig, Dumas, Kopp bei  $56^\circ$ .

Für die beiden letzteren Fälle kann die Bestimmung, bei welcher Temperatur ein Körper siedet und mit welchen anderen Substanzen er sich bezüglich der Siedepunkte in Eine Reihe zusammenstellt, allerdings als Hilfsmittel dienen, den Charakter jenes Körpers, den Typus, auf welchen er zu beziehen ist, und die Reihe homologer Substanzen, in die er gehört, erkennen zu lassen. Die eben erwähnten Beispiele, dass isomere Substanzen aus verschiedenen Reihen verschiedene Siedepunkte besitzen, geben auch hierfür Beispiele und Belege ab. Der Siedepunkt der s. g. Nelkensäure (Brüning  $248^\circ$ , Williams  $251^\circ$ ) zeigt, dass, wenn auch dieser Substanz die Formel  $C_{20} H_{12} O_4$  zukommt, sie doch keineswegs eine mit der Benzoësäure  $C_{14} H_6 O_4$  (Siedepunkt beobachtet von Kopp  $250^\circ$ , berechnet S. 867 zu  $253^\circ$ ) homologe Säure sein kann; dieses Resultat wäre aus den Siedepunkten beider Substanzen mit grösster Wahrscheinlichkeit abzuleiten, wäre auch nicht die mit der s. g. Nelkensäure isomere und mit der Benzoësäure wirklich homologe Cuminsäure bekannt; andererseits macht es auch die Betrachtung der Siedepunkte der s. g. Nelkensäure und des Salicylwasserstoffs  $C_{14} H_6 O_4$  (letzterer siedet nach Piria bei  $196^\circ$ ) wahrscheinlich, dass beide Substanzen homolog sind (der Zusammensetzungs-differenz  $C_6 H_6 = 3 C_2 H_2$  entspricht bei ihnen die Siedepunktsdifferenz  $250 - 196 = 54 = 3 \times 18^\circ$ ).

Auch bei polymeren Verbindungen sind die Siedepunkte verschieden und können sie dazu dienen, die einer Substanz beizulegende Formel feststellen zu helfen.

Unter den isomeren Verbindungen im engern Sinne des Wortes haben Säuren und Aether (von der gemeinsamen Formel  $C_n H_n O_4$  z. B.) oder Alkohole und Aether (von der gemeinsamen Formel  $C_n H_{n+2} O_2$  z. B.) ihrem ganzen Verhalten nach einen verschiedenen chemischen Charakter. Weniger tritt die Verschiedenheit des chemischen Charakters hervor bei den verschiedenen flüchtigen Basen, und erst seit den letzten zehn Jahren unterscheidet man unter den von dem Ammoniak



sich ableitenden Basen die Amid-, die Imid- und die Nitrilbasen. Die Gemeinsamkeit des basischen Charakters liess oft diese Körper auch bezüglich ihrer Siedepunkte geradezu, und ohne Beachtung der verschiedenen Classen in die sie gehören können, mit einander vergleichen. Eine Vergleichung bezüglich der Siedepunkte ist indessen auch hier nur für Basen, die in eine und dieselbe der oben erwähnten Classen gehören, zulässig. Dieselbe Formel  $C_{10}H_{13}N$  kommt dem Amylamin, dem Propyläthylamin und dem Methyläthylamin zu, aber unter diesen Basen ist nur die erste bezüglich des Siedepunktes mit dem Methylamin oder Aethylamin als homologe Base zu vergleichen, und jene drei isomeren Basen haben auch verschiedene Siedepunkte, ebenso wie der Aethylalkohol und der isomere Methyläther, beide  $C_4H_{10}O$ , verschiedene Siedepunkte haben. Für das Methylpropylamin und das Diäthylamin, zwei isomere Basen von gleichem chemischem Charakter (beide Imidbasen), ist aber derselbe Siedepunkt zu erwarten, ebenso wie für die isomeren Aether von gleichem chemischem Charakter, das propionsaure Methyl und das essigsäure Aethyl.

Homologe Basen von der allgemeinen Formel  $C_nH_{n-5}N$  scheinen bei einer Differenz der Formeln um  $x C_2H_2$  wenigstens nahezu eine Differenz der Siedepunkte um  $x \times 19^\circ$  zu ergeben; es kommen die dieser Regelmässigkeit entsprechenden (in den folgenden Tabellen als angenommen aufgeführten) Siedetemperaturen den wirklich beobachteten ziemlich nahe. So für folgende Amidbasen:

		angenommener	beobachteter Siedepunkt
$C_{12}H_{17}N$	Anilin . . . . .	179 <sup>o</sup>	Hofmann 182 <sup>o</sup> ; Kopp 185 <sup>o</sup> .
$C_{14}H_{19}N$	Toluidin . . . . .	198	Muspratt u. Hofmann 198 <sup>o</sup> .
$C_{16}H_{21}N$	Xylidin . . . . .	217	Church 213-214 <sup>o</sup> .
$C_{18}H_{23}N$	Cumidin . . . . .	236	Nicholson 225 <sup>o</sup> .
$C_{20}H_{25}N$	Cymidin . . . . .	255	Barlow: um 250 <sup>o</sup> .

Für die Imidbasen:

		angenommener	beobachteter Siedepunkt
$C_{14}H_{19}N$	Methylanilin . . . .	185 <sup>o</sup>	Hofmann 192 <sup>o</sup> .
$C_{16}H_{21}N$	Aethylanilin . . . .	204	Hofmann 204 <sup>o</sup> .
$C_{18}H_{23}N$	Aethyltoluidin . . .	223	Morley u. Abel 217 <sup>o</sup> .
$C_{20}H_{25}N$		242	
$C_{22}H_{27}N$	Amylanilin . . . . .	261	Hofmann 258 <sup>o</sup> .

Für die Nitrilbasen:

		angenommener	beobachteter Siedepunkt
$C_{10}H_5N$	Pyridin . . . . .	115 <sup>o</sup>	Anderson 115 <sup>o</sup> .
$C_{12}H_7N$	Picolin . . . . .	134	Anderson 135 <sup>o</sup> .
$C_{14}H_9N$	Lutidin . . . . .	153	Anderson 154 <sup>o</sup> ; Williams 160-165 <sup>o</sup> .
$C_{16}H_{11}N$	Collidin . . . . .	172	Anderson 179 <sup>o</sup> ; Williams 179-182 <sup>o</sup> .
$C_{18}H_{13}N$		191	
$C_{20}H_{15}N$	Diäthylanilin . . . .	210	Hofmann 213,5 <sup>o</sup> .
$C_{22}H_{17}N$	Diäthyltoluidin . . .	229	Morley u. Abel 229 <sup>o</sup> .
$C_{24}H_{19}N$		248	
$C_{26}H_{21}N$	Aethylamylanilin . .	267	Hofmann 262 <sup>o</sup> .

Die isomeren, aber verschiedenen Classen zugehörigen Basen  $C_n H_{n-5} N$  haben verschiedene Siedepunkte. Der Unterschied in den Siedepunkten ist zwar nicht beträchtlich für die isomeren Amid- und Imidbasen, aber gross genug für die Basen dieser Classen und die isomeren Nitrilbasen, um zu der letztern Classe gehörige Basen hier mit Bestimmtheit erkennen zu lassen. — Für das Dimethylanilin ist derselbe Siedepunkt zu erwarten, wie für das isomere gleichfalls den Nitrilbasen zugehörige Collidin.

Die S. 866 f. besprochene Regelmässigkeit, dass bei gewissen Classen von Alkoholen, Säuren und Aetherarten einem Mehr- oder Mindergehalt an  $x$  Aeq. Kohlenstoff ein Höher- oder Tieferliegen des Siedepunktes um  $x \times 14,5^\circ$  entspricht, findet sich im Allgemeinen bei der Vergleichung von Amidbasen oder Imidbasen nicht wieder, wohl aber stimmen die Siedepunkte einer grösseren Zahl von Nitrilbasen, wie sie sich aus den (angenommenen) Siedepunkten der letzten Tabelle hienach berechnen, mit den beobachteten ziemlich nahe überein; so für:

		berechneter	beobachteter Siedepunkt
$C_{12} H_{13} N$	Methylpiperidin . .	104 <sup>o</sup>	Cahours 117 <sup>o</sup> .
$C_{14} H_{15} N$	Aethylpiperidin . .	123	Cahours 128 <sup>o</sup> .
$C_{20} H_{21} N$	Amylpiperidin . . .	180	Cahours 186 <sup>o</sup> .
$C_{16} H_{19} N$	Methyläthylamylamin	132	Hofmann 135 <sup>o</sup> .
$C_{18} H_{21} N$	Diäthylamylamin . .	151	Hofmann 154 <sup>o</sup> .
$C_{30} H_{33} N$	Triamylamin . . . .	265	Hofmann 257 <sup>o</sup> .

In diesen beiden letzteren Reihen scheint somit der Zusammensetzungsdifferenz  $C_2 H_2$  auch, mindestens nahezu, die Siedepunktsdifferenz  $19^\circ$  zu entsprechen; damit stimmt allerdings nicht überein, dass Winkles den Siedepunkt des in die letzte Reihe gehörigen Trimethylamins  $C_6 H_9 N$  zu 4 bis  $5^\circ$  angiebt.

Die allgemeine Formel  $C_n H_{n+3} N$  kommt flüchtigen Basen der drei Classen zu. Was bezüglich der Siedepunkte der Nitrilbasen bekannt ist, wurde oben angegeben. Für die Imidbasen ergiebt Hofmann's Bestimmung der Siedepunkte des Diäthylamins  $C_8 H_{11} N$  zu  $57^\circ$  und des Diamylamins  $C_{20} H_{23} N$  zu etwa  $170^\circ$  auch die Siedepunktsdifferenz für die Zusammensetzungsdifferenz  $C_2 H_2$  zu  $19^\circ$  ( $170 - 57 = 6 \times 19$ ). Für Amidbasen  $C_n H_{n+3} N$  ist diese Siedepunktsdifferenz grösser; die in der folgenden Tabelle angenommenen Siedepunkte entsprechen der Voraussetzung, dieselbe sei  $= 25^\circ$ :

		angenommener	beobachteter Siedepunkt
$C_2 H_5 N$	Methylamin . . . .	- 6 <sup>o</sup>	Wurtz: ungefähr $0^\circ$ .
$C_4 H_7 N$	Aethylamin . . . .	+ 19	Wurtz $19^\circ$ .
$C_6 H_9 N$	Butylamin . . . . .	44	
$C_8 H_{11} N$	Diäthylamin . . . . .	69	Wurtz $69-70^\circ$ .
$C_{10} H_{13} N$	Amylamin . . . . .	94	Brazier u. Gossleth $93^\circ$ ; Wurtz $95^\circ$ .
$C_{12} H_{15} N$		119	
$C_{14} H_{17} N$		144	
$C_{16} H_{19} N$	Caprylamin . . . . .	169	Squire $164^\circ$ ; Cahours $172-175^\circ$ .

Für die Basen  $C_n H_{n+3} N$  scheint es nicht, dass sich die isomeren Imid- und Nitrilbasen durch die Siedepunkte unterscheiden lassen, aber die Siedepunkte der Amidbasen sind von denen der isomeren Basen der beiden ersteren Classen sehr verschieden.

Regelmässige Beziehungen zwischen den Siedepunkten und den Formeln flüchtiger organischer Verbindungen finden nach dem, was hier zusammengestellt wurde, mit Bestimmtheit statt; dass sie stattfinden, wird dadurch nicht in Frage gestellt, dass sie nicht ganz allgemein sich in derselben Weise zeigen. Letzteres wäre der Fall, wenn in allen homologen Reihen die der Zusammensetzungs-differenz  $C_2 H_2$  entsprechende Siedepunktsdifferenz gleich gross wäre, wenn sich überhaupt bei der Vergleichung zweier correspondirenden Paare von Verbindungen für dieselbe Zusammensetzungs-differenz dieselbe Siedepunktsdifferenz ergäbe. Dass die Siedepunktregelmässigkeiten sich nicht so allgemein und in so einfacher Weise zeigen, erschwert wohl ihre Erkenntniss und ihre Benutzung, die Formeln von Verbindungen festzustellen, hebt aber beides nicht auf, ebenso wenig als z. B. der Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Krystallform zu läugnen ist, weil er sich nicht immer in der einfachsten Weise zeigt, oder die Benutzung der Krystallform von Verbindungen zur Feststellung der den letztern beizulegenden Formeln deshalb in Frage zu stellen ist, weil auch Verbindungen von ganz ungleicher atomistischer Constitution gleiche Krystallform, und andererseits Verbindungen von analoger Constitution, die sogar s. g. isomorphe Elemente oder Bestandtheile enthalten, ganz ungleiche Krystallform besitzen können.

Siedepunktregelmässigkeiten sind namentlich für organische Verbindungen nachgewiesen, da gerade unter diesen Verbindungen sehr viele schon bei verhältnissmässig niedrigeren Temperaturen flüchtig sind und eine Bestimmung des Siedepunktes zulassen. Der Natur der Sache nach ist aber das Statthaben solcher Regelmässigkeiten nicht auf die organische Chemie beschränkt. Doch sind für unorganische Verbindungen noch keine umfassenderen Regelmässigkeiten nachgewiesen. Bromarsen  $AsBr_3$  (Siedepunkt  $220^\circ$ ) und Chlorarsen  $AsCl_3$  ( $133^\circ$ ) zeigen nahezu dieselbe Siedepunktsdifferenz wie Phosphoroxybromid  $PO_2Br_3$  ( $195^\circ$ ) und Phosphoroxychlorid  $PO_2Cl_3$  ( $110^\circ$ ), und auch nahezu dieselbe, wie die gleiche Differenz der Formeln ergebenden organischen Verbindungen Bromoform  $C_3HBr_3$  ( $152^\circ$ ) und Chloroform  $C_3HCl_3$  ( $62^\circ$ ); hier ist das Eintreten von 3 Br an die Stelle von 3 Cl von einer Siedepunktserhöhung um  $85^\circ$  bis  $90^\circ = 3 \times 28$  bis  $3 \times 30^\circ$  begleitet. Aber keineswegs entspricht dem Eintreten von x Br an die Stelle von x Cl stets eine Erhöhung des Siedepunktes um etwa  $x \times 28$  bis  $x \times 30^\circ$ ; wenn auch die früher vorliegenden Beobachtungen eine so einfache Regelmässigkeit wahrscheinlich sein liessen und die Hoffnung gerechtfertigt erschien, die Kenntniss der Differenz der Siedepunkte entsprechender Brom- und Chlorverbindungen könne darauf schliessen lassen, wieviel Aequivalente Brom in der einen an der Stelle von Chlor in der andern enthalten sind, so hat doch die spätere Bekanntschaft mit einer viel grössern Zahl entsprechender Brom- und Chlorverbindungen und den Siedepunkten derselben dargethan, dass eine so einfache Regelmässigkeit nicht existirt und ein solcher Anhaltspunkt, die wahren Formeln erkennen zu lassen, nicht gegeben ist.

Siedepunkt von Mischungen und Lösungen. — Werden Flüssigkeiten, welche sich nur mechanisch mengen, erhitzt, so geräth die bei niedrigerer Temperatur siedende, wenn sie auf der schwerer flüchtigen schwimmt (z. B. Wasser über Quecksilber), bei derselben Temperatur ins Sieden, bei welcher sie für sich siedet; befindet sich die flüchtigere Flüssigkeit unter der schwerer flüchtigen (Schwefelkohlenstoff unter Wasser, Wasser unter Terpentinöl), so wird, abgesehen von der durch den Druck der oberen Schicht etwas erhöhten Siedetemperatur, das Kochen der unteren leicht ein stossweises mit abnorm erhöhtem Siedepunkt, und die durch die obere Schicht entweichenden Dämpfe der unteren Substanz zeigen, da von ihrer Wärme etwas zur Bildung von Dampf der oberen zu durchstreichenden Flüssigkeit verwendet wird, eine etwas niedrigere Temperatur als die des wahren Siedepunktes der unteren Flüssigkeit ist (Schwefelkohlenstoff, der für sich bei 46 bis 47° siedet, zeigte z. B., unter Wasser siedend, die Temperatur 47°, und die Temperatur der entweichenden Dämpfe betrug 43,5°; Wasser zeigte, unter Terpentinöl siedend, 102°, der Dampf 94,5°). — Wenn aber zwei Flüssigkeiten, oder ein fester Körper und eine Flüssigkeit zu einem homogenen Ganzen vereinigt sind, so ist im Allgemeinen der Siedepunkt der Mischung oder Lösung ein anderer, als der der beiden Flüssigkeiten oder des Lösungsmittels.

Bei solchen Mischungen oder Lösungen ist — den Fall abgerechnet, dass zwei mit einander gemischte Flüssigkeiten ganz gleiche Siedepunkte besäßen — die Temperatur, bei welcher sie sieden, keine constante, sondern das vorzugsweise oder alleinige Verdampfen des flüchtigeren Bestandtheils lässt den Siedepunkt steigen, bis der Rückstand eine Zusammensetzung angenommen hat, bei welcher er (nach vollständiger Verdampfung des flüchtigen Bestandtheils) überhaupt nicht, oder (wie bei dem Einkochen von Salpeter- oder Salzsäure) als Ganzes verdampft, oder wo doch (wie bei dem weiteren Einkochen einer bereits gesättigten Salzlösung) die Zusammensetzung der Flüssigkeit sich nicht mehr ändern kann. Der Siedepunkt von Mischungen oder Lösungen ist somit nicht etwas so Constantes, wie er es im Allgemeinen bei reinen chemischen Verbindungen ist; er giebt bei den ersteren meistens nur die Temperatur an, bei welcher das Sieden beginnt. Wo man aus dem Siedepunkt einer Mischung auf das Zusammensetzungsverhältniss derselben schliessen will, kann ein längeres Festhalten des Siedepunktes die Beobachtung desselben sicherer machen und deshalb nützlich sein; dieses lässt sich manchmal in der Art erreichen, dass man in einem über dem Siedegefässe angebrachten Abkühlungsapparat das sich Verflüchtigende verdichtet und stets wieder zu der Flüssigkeit im Siedegefäss zurückfließen lässt.

Unter dem Siedepunkt von Mischungen oder Lösungen versteht man immer die Temperatur, welche ein in die Flüssigkeit selbst eingetauchtes Thermometer anzeigt. Die Temperatur des Dampfes aus solchen Flüssigkeiten ist im Allgemeinen eine andere, oft erheblich viel niedrigere, nämlich die Temperatur, bei welcher das Verdampfende selbst siedet, und lässt somit, wenn sie bei einer Destillation beobachtet wird, auf die Zusammensetzung des Destillats schliessen. Der aus einer siedenden Salzlösung, z. B. selbst aus bei 150° und darüber siedender Chlorcalciumlösung aufsteigende Dampf von reinem Wasser zeigt die Temperatur des siedenden reinen Wassers, 100°.

Die Angaben verschiedener Beobachter für die Siedepunkte von Mischungen oder Lösungen stimmen oft nur wenig überein; schon die Schnelligkeit, mit welcher eine Mischung von bekannter Zusammensetzung bis zum Sieden erhitzt wird, kann merklichen Einfluss auf den dann sich zeigenden Siedepunkt haben, sofern bei langsamerem Erhitzen eine grössere Menge des flüchtigeren Bestandtheils schon vor dem Beginne des Siedens abdunstet, als bei rascherem.

Der Siedepunkt einer Flüssigkeit wird im Allgemeinen durch Beimischung einer flüchtigeren Flüssigkeit erniedrigt, durch Beimischung einer weniger flüchtigen erhöht. So liegen die Siedepunkte der Mischungen von Alkohol und Aether oder von Wasser und Weingeist zwischen denen der Bestandtheile. Es wird z. B. nach Gröning's Versuchen angegeben der Siedepunkt *S* von wässrigem Weingeist, welcher in 100 Thln. *P* Thle. Alkohol enthält:

<i>P</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>S</i>
5	96,3 <sup>0</sup>	25	87,5 <sup>0</sup>	45	83,4 <sup>0</sup>	65	81,5 <sup>0</sup>	85	79,4 <sup>0</sup>
10	92,9	30	86,2	50	83,1	70	80,9	90	79,0
15	91,0	35	85,0	55	82,2	75	80,3	95	78,4
20	89,1	40	84,1	60	81,9	80	79,7		

In neuerer Zeit sind die Siedepunkte von wässrigem Weingeist wiederholt untersucht worden, um als Anhaltspunkte zur Ermittlung des Alkoholgehaltes solcher Flüssigkeiten zu dienen. Nach Pohl zeigt ein mit der Kugel in wässrigem Weingeist, der in 100 Thln. *P* Thle. Alkohol enthält, befindliches Thermometer nach dem Eintritt des Siedens während mehrerer Secunden constant<sup>1)</sup> bei 760<sup>mm</sup> Barometerstand den Siedepunkt *S*:

<i>P</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>S</i>
1	98,79 <sup>0</sup>	4	95,90 <sup>0</sup>	7	93,43 <sup>0</sup>	10	91,40 <sup>0</sup>
2	97,82	5	95,02	8	92,70	11	90,83
3	96,85	6	94,21	9	92,03	12	90,27

Einem bestimmten Mischungsverhältniss entspricht manchmal ein höherer Siedepunkt, als jeder der Bestandtheile hat, und dann verdampft vorzugsweise der überschüssige Bestandtheil, bis der Rückstand nach jenem Verhältniss zusammengesetzt ist, und nun als Ganzes verdampft. So entweicht bei dem Kochen von schwacher wässriger Salpetersäure vorzugsweise Wasser, bei dem Kochen von starker Salpetersäure hingegen vorzugsweise stärkere Säure, bis der Rückstand das specif. Gewicht 1,41 hat und

<sup>1)</sup> Bei dem Eintritt des Siedens zeigt das Thermometer ganz kurze Zeit eine bestimmte Temperatur, steigt dann langsam ein wenig (in Folge der Erwärmung des Quecksilberfadens in der Thermometerröhre durch die aufsteigenden Dämpfe) und nimmt nun für mehrere Secunden einen constanten Stand an; letzterer ist unter den obigen Angaben gemeint.

nahezu auf 57 Thle. wasserfrei gedachte Salpetersäure 43 Thle. Wasser enthält; diese rückständige Flüssigkeit zeigt nun den constanten Siedepunkt  $121^{\circ}$  und destillirt ohne Aenderung der Zusammensetzung. So entweicht (unter gewöhnlichem Luftdruck, ungefähr  $760^{\text{mm}}$  Quecksilberhöhe entsprechend) bei dem Kochen von schwacher wässriger Salzsäure vorzugsweise Wasser, bei dem Kochen von starker Salzsäure vorzugsweise Chlorwasserstoff, und in beiden Fällen bleibt zuletzt ein Rückstand, welcher nahezu 20 Thle. Chlorwasserstoff auf 80 Thle. Wasser enthält, constant bei  $110^{\circ}$  siedet und unverändert überdestillirt.

Die constanten Siedepunkte, welche diese Rückstände zeigen, lassen viele Chemiker die letzteren als Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen betrachten, die Salpetersäure mit dem constanten Siedepunkte  $121^{\circ}$  als  $\text{NO}_5 + 4\text{HO}$  (sollte 60,0 Proc.) oder  $\text{NO}_5 + 5\text{HO}$  (sollte 54,6 Proc. wasserfrei gedachter Salpetersäure enthalten), die Salzsäure mit dem constanten Siedepunkt  $110^{\circ}$  als  $\text{ClH} + 16\text{HO}$  (einem Gehalt an 20,2 Proc. Chlorwasserstoff entsprechend). Es hat sich indessen in neuerer Zeit ergeben, dass diese Ansichten insofern unbegründet sind, als solche Säuren die constantbleibende Zusammensetzung bei dem Kochen unter verschiedenem Druck verschieden ergeben. Wird wässrige Salzsäure z. B. unter einem Druck von  $200^{\text{mm}}$  Quecksilberhöhe im Sieden erhalten, so tritt ein constanter Siedepunkt und Destillation ohne Aenderung der Zusammensetzung ein, wenn der Rückstand 22,3 Proc. Chlorwasserstoff enthält, während dieser Procentgehalt 18,5 beträgt, wenn die Salzsäure unter einem Drucke von  $2000^{\text{mm}}$  Quecksilberhöhe so lange im Sieden erhalten wird, bis der Siedepunkt constant ist und der Rückstand unzersetzt destillirt.

Der Rückstand, welcher einen constanten Siedepunkt zeigt, kann somit nicht eine Verbindung nach bestimmten Aequivalentverhältnissen sein, da er je nach dem stattfindenden Druck selbst wechselnd zusammengesetzt ist. Auch sonst zeigt es sich manchmal, dass einem constanten Siedepunkt keine einfachere stöchiometrische Zusammensetzung entspricht; ja es kommt sogar vor, dass eine nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzte chemische Verbindung bei dem Erwärmen einen ihrer Bestandtheile entweichen lässt, so dass ein Rückstand bleibt, welcher constanten Siedepunkt zeigt, aber seiner Zusammensetzung nach kaum mehr als eigentliche chemische Verbindung betrachtet werden kann. Das durch Krystallisation möglichst rein dargestellte Schwefelsäurehydrat  $\text{HO} \cdot \text{SO}_3$  z. B. lässt schon bei gelindem Erwärmen etwas wasserfreie Schwefelsäure entweichen, und zuletzt bleibt ein constant bei  $338^{\circ}$  siedender Rückstand, welcher auf 1 Aeq.  $\text{SO}_3$  etwa  $1\frac{1}{12}$  Aeq. Wasser enthält.

Sind in dem Wasser schwerer flüchtige oder nicht flüchtige Substanzen, die zu ihm chemische Verwandtschaft haben, gelöst, so muss, damit das Wasser unter Sieden verdampfe, durch die Spannkraft der Dämpfe ausser dem Luftdruck auch die Anziehung der gelösten Substanz zum Wasser überwunden werden; es tritt eine, je nach der Natur und der Menge der gelösten Substanz verschiedene Erhöhung des Siedepunktes ein.

So siedet nach Dalton wässrige Schwefelsäure, welche  $P$  Procente wasserfreie Schwefelsäure enthält, bei den unter  $S$  genannten Temperaturen:

<i>P</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>S</i>
10	103 <sup>o</sup>	30	115 <sup>o</sup>	50	143 <sup>o</sup>	70	238 <sup>o</sup>
20	107	40	127	60	182	80	318

Ueber den Siedepunkt von Salzlösungen liegen namentlich umfassende Versuche von Legrand vor; die folgenden Tabellen geben in der ersten Columne die Siedepunkte der Lösungen, welche auf 100 Thle. Wasser die Mengen Salz enthalten, die in den nebenstehenden Columnen angegeben sind (die Angaben beziehen sich auf wasserfreies Salz, bei phosphorsaurem Natron auf 2 Na O, H O. PO<sub>5</sub>); wo der Siedepunkt einer gesättigten Lösung untersucht wurde, ist er unter dem Querstrich am Ende einer Columne, und zugleich die mit 100 Thln. Wasser die gesättigte Lösung bildende Menge Salz angegeben.

Siedepunkt	Chlorammonium	Neutr. weins. Kali	Chlorsaures Kali	Siedepunkt	Chloratrium	Chlorcalcium	Phosphors. Natron	Einfach-kohlens. Natron	Chlorbarium
101 <sup>o</sup>	7,8	26,9	14,64	100,5 <sup>o</sup>	4,4	4,7	11,0	7,5	11,0
102	13,9	47,2	29,28	101	7,7	9,0	21,0	14,4	19,6
103	19,7	65,0	43,92	101,5	10,8	13,2	31,0	20,8	26,2
104	25,2	82,3	58,56	102	13,4	17,1	40,8	26,7	32,5
105	30,5	100,1	104,2 <sup>o</sup> :	102,5	15,9	20,9	50,3	32,0	38,6
106	35,7	118,5	61,5	103	18,3	24,5	59,4	36,8	44,5
107	41,3	137,3		103,5	20,7	28,0	68,1	41,0	50,3
108	47,3	156,5		104	23,1	31,4	76,4	44,7	56,0
109	53,5	176,1		104,5	25,5	34,6	84,2	47,9	104,4 <sup>o</sup> :
110	59,9	196,2		105	27,7	37,8	91,5	104,6 <sup>o</sup> :	60,1
111	66,4	216,8		106,5	31,8	44,2	105,0	48,5	
112	73,3	237,9		107	35,8	50,5	106,6 <sup>o</sup> :		
113	80,8	259,5		108	39,7	56,9	111,6		
114	88,1	281,6			108,4 <sup>o</sup> :	108,3 <sup>o</sup> :			
	114,2 <sup>o</sup> :	114,7 <sup>o</sup> :			41,2	59,4			
	88,9	296,2							

Siedepunkt	Chlorcalcium	Essigs. Kali	Salpeters. Ammon.	Salpeters. Kalk	Einfach-kohlens. Kali	Essigs. Natron	Salpeters. Natron	Chlorstrontium	Salpeters. Kali
101 <sup>0</sup>	10,0	10,5	10,0	15,0	13,0	9,9	9,3	16,7	12,2
102	16,5	20,0	20,5	25,3	22,5	17,6	18,7	25,2	26,4
103	21,6	28,6	31,3	34,4	31,0	24,1	28,2	32,1	42,2
104	25,8	36,4	42,4	42,6	38,8	30,5	37,9	37,9	59,6
105	29,4	43,4	53,8	50,4	46,1	36,7	47,7	43,4	78,3
106	32,6	49,8	65,4	57,8	53,1	42,9	57,6	48,8	98,2
107	35,6	55,8	77,3	64,9	59,6	49,3	67,7	54,0	119,0
108	38,5	61,6	89,4	71,8	65,9	55,8	77,9	59,0	140,6
109	41,3	67,4	101,9	78,6	71,9	62,4	88,3	63,9	163,0
110	44,0	73,3	114,9	85,0	77,6	69,2	98,8	68,9	185,9
111	46,8	79,3	128,4	91,9	83,0	76,2	109,5	74,1	209,2
112	49,7	85,3	142,4	98,4	88,2	83,4	120,3	79,6	233,0
113	52,8	91,4	156,9	104,8	93,2	90,9	131,3	85,3	257,6
114	55,6	97,6	172,0	111,2	98,0	98,8	142,4	91,2	283,3
115	58,6	103,9	188,0	117,5	102,8	107,1	153,7	97,5	310,2
116	61,6	110,3	204,4	123,8	107,5	115,8	165,2	104,0	115,9 <sup>0</sup> :
117	64,6	116,8	221,4	130,0	112,3	125,1	176,8	110,9	335,1
118	67,6	123,4	238,8	136,1	117,1	134,9	188,6	117,8 <sup>0</sup> :	
119	70,6	130,1	256,8	142,1	122,0	145,2	200,5	117,5	
120	73,6	136,9	275,3	148,1	127,0	156,1	212,6		
122	79,8	150,8	314,0	160,1	137,0	175,3	221 <sup>0</sup> :		
124	86,2	165,1	354,0	172,2	147,1	204,5	224,8		
126	89,2	180,1	396,0	184,5	157,3	224,4 <sup>0</sup> :			
128	92,4	196,1	440,2	197,0	167,7	209,0			
130	104,6	213,0	487,4	209,5	178,1				
132	110,9	230,6	537,3	222,2	188,8				
136	123,5	267,5	645,0	248,1	135 <sup>0</sup> :				
140	136,3	308,3	770,5	274,7	205,0				
144	149,4	354,9	915,5	302,6					
148	163,2	407,9	1081,5	333,2					
152	178,1	467,6	1273	362,2					
156	194,3	534,1	1504						
160	212,1	607,4	1775						
164	231,5	687,6	2084						
168	252,8	775,0							
172	276,1	169 <sup>0</sup> :							
176	301,4	798,2							
179,5	325,0								

Nach Kremers sieden die gesättigten Lösungen von

Salpeters. Natron . . .	bei 122 <sup>0</sup>	Schwefels. Silberoxyd .	bei 100 <sup>0</sup>
Salpeters. Kali . . . .	„ 118	Zweif.-schwefels. Kali .	„ 108
Salpeters. Strontian . .	„ 107,5	Zweif.-chroms. Kali . .	„ 104
Salpeters. Bleioxyd . . .	„ 103,5	Chlorstrontium . . . . .	„ 114
Salpeters. Silberoxyd . .	über 125	Chlorstrontium . . . . .	„ 109
Chlors. Natron . . . . .	bei 132	Chlorkalium . . . . .	„ 110
Chlors. Kali . . . . .	„ 105	Bromnatron . . . . .	„ 121
Broms. Kali . . . . .	„ 104	Bromkalium . . . . .	„ 112
Broms. Natron . . . . .	„ 109	Jodnatron . . . . .	„ 141
Jods. Natron . . . . .	„ 102	Jodkalium . . . . .	„ 119
Jods. Kali . . . . .	„ 102	Kohlens. Lithion . . . .	„ 100



Nach Kremers' Beobachtung kann bei dem Einkochen einer noch nicht gesättigten Salzlösung eine Uebersättigung derselben eintreten, so dass die Flüssigkeit einen um 1 bis 2° höhern Siedepunkt erreicht, als der der normal gesättigten Lösung entsprechende ist; bei fortgesetztem Kochen scheidet sich dann plötzlich eine grössere Menge von Krystallen aus, und die Temperatur der Flüssigkeit sinkt in diesem Augenblick auf den Siedepunkt der normal gesättigten Lösung, bei welchem sie dann auch bei weiterem Einkochen constant bleibt. — Dass manche Salzlösungen leicht stossweise und mit abnorm erhöhtem Siedepunkt kochen, wurde schon S. 859 erinnert, ebenso wie S. 880, dass der aus siedenden Salzlösungen sich entwickelnde Wasserdampf, welches auch die Temperatur der siedenden Flüssigkeit sein möge, stets die Temperatur hat, bei welcher reines Wasser unter dem gerade stattfindenden Luftdruck siedet.

Darüber, in welchen Beziehungen die Steigerungen des Siedepunktes des Wassers durch die Beimischung anderer Substanzen zu den Affinitäten dieser Substanzen zu dem Wasser stehen, und ob gesetzmässige Beziehungen zwischen den verschiedenen Mengen der beigemischten Substanz und den dadurch bewirkten ungleichen Siedepunkterhöhungen bestehen, ist noch Nichts mit einiger Sicherheit erkannt. Kp.

### Siedepunkt s. Sieden.

**Siegelerde**, Sphragid, Lemnische Erde, *terra Lemnia*, *terra sigillata*, *Lemnian Earth*, vom Bol verschieden, kommt auf der Insel Stalimene, dem Lemnos der Alten vor, ist derb, im Bruche feinerdig, gelblich grau, braun gefleckt, bis gelblich braun, mager anzufühlen, hängt schwach an der Zunge und zerfällt im Wasser zu lockerem Haufwerk. Klaproth<sup>1)</sup> fand darin 66 Proc. Kieselsäure, 14,5 Thonerde, 6,0 Eisenoxyd, 8,5 Wasser, 3,5 Natron, 0,5 Magnesia und Kalk. Manche Autoren zählen die Siegelerde zum Bolus, obgleich die Mengen der Bestandtheile sehr verschieden sind. K.

**Siegellack**. Ein schmelzbares Harzgemenge, hauptsächlich Schellack enthaltend (s. d. Art. d. Bd. S. 296).

**Siegenit**, Müsenit, Nickel-Linneit, Kobaltnickelkies wurde von Genth zum Unterschiede von Linneit (oder Kobaltkies) der tesseral krystallisirende Kies von der Grube Jungfer bei Müsen (daher von Kennigott Müsenit genannt) genannt, welcher für Kobaltkies gehalten, nach den Untersuchungen von Schnabel und Ebbinghaus<sup>2)</sup> vorherrschend Nickel neben Kobalt mit Schwefel enthält, und wie der Linneit der Formel  $RS.R_2S_3$  entspricht. Neuerdings hat F. A. Genth<sup>3)</sup> ein ganz gleiches Mineral von der Mineral-Hill-Grube, nicht weit von Finksburg, Carroll City in Maryland untersucht, welches deutlich parallel den Hexaëderflächen spaltbar, und blass stahlgrau ins Gelbliche gefärbt ist. Auch hier ist der Nickelgehalt höher als der des Kobalts.

Ein anderes Vorkommen dieses Minerals wurde gleichzeitig von Genth angegeben, von der Grube la Motte in Missouri, woselbst auch Krystalle 0 oder  $\infty 0 \infty .0$  vorkommen, die zwischen stahlgrau und zinnweiss sind. Auch dieses enthält mehr Nickel als Kobalt. K.

<sup>1)</sup> Dessen Beiträge Bd. IV, S. 333. — <sup>2)</sup> Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 723. — <sup>3)</sup> Sill. Amer. Journ. T. XXIII, p. 419.

Silber, gediegenes, gemeines und güldisches, hexaëdrisches Silber, *Argent*, *Argent natif*, *native Silver*. Das Silber krystallisirt tesseral; die Krystalle sind die einfachen Gestalten Hexaëder, Octaëder, Rhombendodekaëder und andere, oder verschiedene Combinationen, sie sind gewöhnlich undeutlich und unregelmässig verzerrt, verlängert oder verkürzt, mannigfach gruppirt, wodurch das Silber häufig in haar- und drahtförmigen, zühnigen, ästigen, baumförmigen und moosartigen Gestalten und Gruppen, gestrickt, in Platten und Blechen, in Blättchen, als Ueberzug und Anflug auf- und eingewachsen erscheint, auch kommt es derb und eingesprengt vor, zuweilen in Massen von mehreren Centnern Schwere. Spaltungsfächen sind nicht wahrnehmbar, der Bruch ist hakig. Silberweiss ins Gelbliche (besonders durch beigemengtes Gold, daher güldisches Silber, Goldsilber genannt) oft röthlich, gelblich, bräunlich bis schwärzlich auch bunt angelaufen; Strich unverändert, glänzend. Härte = 2,5 bis 3,0; geschmeidig, biegsam, dehnbar; specif. Gewicht = 10,0 bis 12,0. Das Silber ist selten ganz rein, häufig enthält es etwas Gold, sowie geringe Mengen anderer Metalle, wie Kupfer, Eisen, Antimon, Arsen, Quecksilber u. s. w. In Salpetersäure auflöslich, aus der Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure das Silber als Chlorsilber in Form eines weissen voluminösen Niederschlages gefällt, welcher an der Luft bläulich, zuletzt schwarz wird. Vor dem Löthrohre ziemlich leicht schmelzbar. Das Silber findet sich vorzüglich auf Gängen, wie im Granit, Gneiss, Syenit, Glimmerschiefer, Amphibolschiefer, Porphyr u. a., seltener auf Lagern, bisweilen in sehr grossen Massen, so zu Johann-Georgenstadt einmal eine Masse von 100 Centnern Schwere bildend. — Durch den Gehalt an Gold wird das normale specifische Gewicht des Silbers, etwa 10,5, erhöht und der Goldgehalt steigt so, dass Uebergänge von Silber in Gold gebildet werden, welche man mit dem Namen Elektrum belegte und als Species in die Mitte zwischen Gold und Silber stellte, auch in anderer Weise die Uebergänge gliederte.

K.

Silber, *argent*, *silver*, *argentum*, *Luna*, *Diana*. Symbol: Ag. Zeichen der älteren Chemiker ☉. Aequivalentzahl 108 (oder 1350). Das Silber ist seit der frühesten Zeit bekannt, und sein griechischer Name *ἄργυρος* ist wie in verschiedenen anderen Sprachen von *ἄργός*, weiss, abgeleitet. Das Metall kommt in der Natur gediegen in ziemlich reinem metallischem Zustande in Würfeln, regulären Octaëdern und den meisten davon abgeleiteten Formen krystallisirt vor, so wie derb in grösseren und kleineren Massen; meistens findet es sich vererzt, am häufigsten als Schwefelsilber, bisweilen für sich meistens in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen. So findet sich kaum Bleiglanz, der nicht Schwefelsilber enthielte, auch das Schwefelkupfer und Schwefelantimon sind häufig silberhaltig. Die Verbindungen von Silber mit Chlor, Brom und Jod trifft man ebenfalls in der Natur an, jedoch nicht häufig. Ebenso findet es sich verbunden mit Selen, Tellur, Arsen oder Antimon.

Das gediegene Gold wird selten frei von Silber gefunden. Das californische Gold pflegt zwischen 6 und 7 Proc., das australische zwischen 3 und 4 Proc. Silber durchschnittlich zu enthalten. Es findet sich jedoch auch an beiden Orten an Silber ärmeres Gold und dies pflegen die grösseren Stücke zu sein. Auch mit Quecksilber ver-

bunden kommt es nicht selten vor. Malaguti und Durocher <sup>1)</sup> haben Beobachtungen über die Verbreitung des Silbers in den Erzen verschiedener Metalle und das Ausbringen derselben mitgetheilt und fanden die Erze der verschiedenen Metalle nur ausnahmsweise frei von Silber, nämlich in 200 Fällen nur 10 Mal. Die Oxyde und Salze unter den Erzen sind am ärmsten, dagegen erscheinen die Kiese als die eigentlich silberführenden Erze; die eisenreichen sind die ärmsten, die Bleiglanze, Zinkblendes, Kupferkiese die reichsten.

Malaguti, Durocher und Sarzeaud <sup>2)</sup> haben ferner in dem Meerwasser einen kleinen Gehalt an Silber gefunden, etwa 1 Mgrm. in 100 Liter, sie haben es ferner in verschiedenen Fucusarten gefunden, in aus Seesalz bereiteter Soda und Salzsäure, in der Asche mehrerer Landpflanzen, in der Asche von Ochsenblut, im Steinsalz vielleicht auch in Steinkohlen. Sie schliessen auf die Gegenwart des Silbers in diesen Substanzen daraus, dass sie beim Abtreiben von Blei, welches mit denselben geschmolzen worden war, einen stärkeren Silberrückstand fanden als beim Abtreiben des Bleies allein. Field, Bleekrode und Piesse <sup>3)</sup> suchten unabhängig von einander den Silbergehalt des Meerwassers nachzuweisen aus der Wahrnehmung, dass der kupferne Schiffsbeschlag nach langem Verweilen im Meere silberreicher sei als das verwendete Kupferblech, wogegen jedoch Poggenдорff mit Recht anführt, dass dies auch lediglich durch vorzugsweises Auflösen des Kupfers bedingt sein könne. Der Amerikaner Tuld berechnet, dass der Ocean mindestens 2 Billion Kilogramm Silber in Lösung enthalte.

Das Silber ist verhältnissmässig leicht in reinem Zustande darzustellen. Die Methode, welche am leichtesten eine grössere Menge ganz reinen Silbers liefert, möchte wohl die sein, Silber aus Goldscheidungen welches überall im Handel zu haben ist und 997 bis 998 Thle. feines Silber in 1000 Thle. zu enthalten pflegt, in reiner Salpetersäure zu lösen, die verdünnte Lösung einige Zeit stehen zu lassen, um zu sehen, ob sich nichts absetzt, und die klare Flüssigkeit alsdann mit Salzsäure im Ueberschuss zu fällen (nicht mit Kochsalz); den Niederschlag von Chlorsilber erwärmt man mit der Flüssigkeit, lässt absetzen und klären, giesst die Flüssigkeit ab, kocht einigemal mit verdünnter Salzsäure aus und zuletzt mit heissem destillirten Wasser bis keine saure Reaction mehr bemerkbar ist. Man muss Salzsäure zur Fällung und nicht Kochsalz verwenden, obgleich dadurch etwas Silber gelöst wird, was sich ja auf vielfache Weise leicht wieder gewinnen lässt wenn man es der Mühe werth erachtet, weil bei Anwendung von Kochsalz Chlorblei, besonders aber Wismuth und Antimon in dem Niederschlag bleiben könnten. Eisen, Kupfer, Blei, sogar Quecksilber, auch Palladium, Platin, Wismuth, Zink werden bei der eben beschriebenen Fällungsmethode sicher in Lösung erhalten und somit beseitigt. Gold, Zinn, Antimon und Schwefelsilber setzen sich schon bei der Auflösung in Salpetersäure ab, da sie darin unlöslich sind; sollte aber eine sehr fein vertheilte

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XXIX, p. 689; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXV, S. 276; weitere ausführl. Mitth. Annal. des mines [4.] T. XVII, 3. p. 245, 461. — <sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVIII, p. 129; Journ. f. prakt. Chem. T. XLIX, p. 421; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 612. — <sup>3)</sup> Chem. Gaz. 1857, p. 93; Pogg. Annal. Bd. CII, S. 478; Cosmos Vol. XII, p. 59; daraus Chem. Centralbl. 1858, S. 189; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 251; Pogg. Annal. der Phys. Bd. C, S. 349.

kleine Menge unbemerkt geblieben sein, so würde sie sicher von dem verdünnten Königswasser beim Erhitzen aufgelöst und beim Auswaschen des Chlorsilbers entfernt. Das noch feuchte Chlorsilber mengt man mit soviel trockenem reinem kohlen-sauren Natron, dass dasselbe halb soviel als das Chlorsilber dem Gewicht nach beträgt, und trocknet die Masse in einer Porcellanschale, setzt  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichtes an Salpeter hinzu, indem man beide in einem Porcellanmörser zu Pulver zerreibt. Man stellt einen Porcellantiegel in einen hessischen Tiegel, füllt den Zwischenraum mit feinem weissen Sand, auf diesen giebt man eine Lage gebrannten Borax und erhitzt in starkem Kohlenfeuer zum Glühen. Der Borax giebt auf dem Sand eine so feste Decke, dass beim Ausgiessen des Tiegels kein Sand herausfällt. In den rothglühenden Porzellantiegel trägt man mit einem silbernen Löffel das Gemenge in kleinen Portionen ein. Die Reaction ist sehr heftig, und wenn man auch durch langsames Eintragen das Uebersteigen vermeidet, so ist doch ein Silberverlust durch Spritzen nicht ganz zu umgehen. Schmilzt die Masse ruhig, so lässt man langsam etwas abkühlen, damit sich das Silber gut sammle, nachdem man mit dem Stiel einer kölnischen Pfeife mehrmals umgerührt hat. Dann giesst man in eine Form aus, um Zainen zu erhalten, oder in Wasser, wenn man granulirtes Silber haben will. Letzteres kocht man mit etwas chemisch reiner verdünnter Schwefelsäure, spült mit destillirtem Wasser und trocknet über der Lampe in einer Porcellanschale. Die getrockneten Körner verwahrt man in einem mit Stöpsel versehenen Glase. Die Form, um die Zainen zu giessen, schneidet man entweder aus Stücken Pfeifenthon oder man stösst Pfeifenthon zu einer plastischen Masse und füllt damit eine Holzrinne unter starken Schlägen, und schneidet dann hierin die geeignete Vertiefung aus. Die Zainen kocht man ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure und bürstet sie mit einer recht scharfen Bürste. Sandformen sind nicht zu empfehlen; es schmelzen einzelne Sandkörner bisweilen fest. Die Zainen glüht man im Muffelofen aus und streckt sie zwischen glatten harten Stahlwalzen zu dünnem Blech, welches man nochmals mit verdünnter Schwefelsäure auskocht, abspült und trocknet. Zur Anwendung für die Controle bei Silberproben ist es zweckmässig, sofort kleine Streifen mit der Blech-scheere daraus zu schneiden, und dieselben in verkorkten den Reagenzröhren ähnlichen aber starken Glasröhren aufzubewahren.

Mohr hat empfohlen, das reine Chlorsilber mit  $\frac{1}{3}$  trockenem kohlen-sauren Natron zu mischen, in ein Arzneiglas zu füllen, dieses in einen Tiegel zu stellen, den Zwischenraum mit Sand auszufüllen und sehr langsam zu erhitzen. Es bildet sich metallisches Silberpulver, das man durch Auswaschen von dem Chlornatrium trennt und nachher mit etwas Salpeter und Borax im Porcellantiegel schmilzt. Dies Verfahren ist bei Reductionen im Kleinen vortrefflich, aber für grössere Mengen nicht wohl geeignet.

Man kann reines Silber nicht erhalten, wenn man es mit Kohle, auch wenn man es nur unter einer Decke von Kohle schmilzt, obwohl dies von Du Menil<sup>1)</sup> und von Wittstein<sup>2)</sup> empfohlen wird, denn das Silber nimmt nicht allein wenn es sich beim Erhitzen organischer

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. [2.] Bd. LXII, S. 161; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 333.

<sup>2)</sup> Rep. der Pharm. [3.] Bd. II, S. 1; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 289.

Silbersalze ausscheidet, sondern überhaupt bei Berührung mit Kohle in der Schmelzhitze sehr leicht Kohlenstoff auf. Deshalb ist die von Gay-Lussac angegebene Methode, 100 Thle. Chlorsilber durch Anwendung eines Gemenges von 70,4 Thln. Kreide und 4,2 Thln. Kohle zu reduciren, nicht zu empfehlen. Ausserdem läuft man Gefahr, das Silber durch den Eisengehalt des Kalkes, der Kohle und des hessischen Tiegels mit Eisen zu verunreinigen, das man durch Umschmelzen unter Borax nicht zu beseitigen vermag. In der Pariser Münze werden 5 Thle. trockenes Chlorsilber mit 1 Thl. frisch gebranntem Kalk zusammenschmolzen; es ist zuweilen schwierig genügend reinen Kalk zu erhalten. Auch Mohr's<sup>1)</sup> Methode, 3 Thle. trockenes Chlorsilber mit 1 Thl. Colophonimpulver zu mengen und in einem hessischen Tiegel sehr allmählig zu erhitzen, endlich aber die Gluth bis zum Schmelzen des Silbers zu steigern und etwas Borax und Salpeter zuzuwerfen, um die Vereinigung der kleinen Silberkugeln zu befördern, liefert kein kohlefreies Silber, sie ist aber das bequemste Verfahren der Reduction von Chlorsilber auf trockenem Wege, und ist für manche Fälle auch im Grossen wohl zu empfehlen, z. B. zur Herstellung von reinem salpetersauren Silber, wo der Kohlegehalt gleichgültig ist, zur Erhaltung eines schönen Präparates aber die Benutzung von Scheidesilber oder von den viel empfohlenen sogenannt feinen hannöversischen Thalern oder ähnlichen Münzen geradezu unmöglich ist, weil die genannten Silbersorten fremde Metalle enthalten, die hannöversischen Thaler circa  $\frac{2}{1000}$  Blei. Schmilzt man das daraus erhaltene salpetersaure Silber, so wird es gelb von basisch-salpetrigrsaurem Bleioxyd. Solcher Höllenstein ist für Photographen ganz unbrauchbar.

Das Schmelzen des Chlorsilbers mit gleichen Theilen Potasche oder Soda ist im Grossen schlecht auszuführen wegen des Schäumens und leichten Uebersteigens der Masse (selbst wenn man sie recht stark getrocknet hat, allmählig in den glühenden Tiegel einträgt und zuletzt starkes Feuer giebt, um die Vereinigung der Silberpartikelchen zu bewirken), und weil sowohl das Spritzen beim Eintragen und Einschmelzen, durch die entweichende Kohlensäure veranlasst, stets Verlust verursacht, als auch sehr leicht noch zuletzt ein heftiges Aufschäumen eintritt, ein Theil der Masse überfließt oder doch wenigstens Silberkörner an den höheren Theilen der Tiegelwandungen sitzen bleiben und nicht gut zu sammeln sind. Noch schwieriger ist das Ueberschäumen zu vermeiden, wenn man den Tiegel zuerst mit dem Gemenge beschickt,  $\frac{1}{2}$  Stunde lang zum Glühen, aber nicht bis zum Schmelzen der Masse erhitzt und zuletzt Schmelztemperatur giebt. Bringt man dagegen die Potasche zuerst allein zum Schmelzen und trägt allmählig das Chlorsilber ein, so ist das Spritzen sehr heftig, man läuft aber minder Gefahr, dass alles übersteigt.

Es sind viele Methoden vorgeschlagen, das Chlorsilber auf nassem Wege zu reduciren. Sobald man es direct mit anderen Metallen in Berührung bringt, z. B. mit Eisen und Säure digerirt, oder mit Kupfer und Salzsäure kocht, oder die ammoniakalische Flüssigkeit mit Kupfer zusammenbringt, wird das Silber stets eisen- oder kupferhaltig; wendet man Zink an und übergiesst mit verdünnter Schwefelsäure, so läuft man nicht allein Gefahr, dass selbst nach längerem Kochen mit öfter gewechselter Säure doch noch Zink bei dem Silber bleibe, sondern

<sup>1)</sup> Dessen Comment. zur preuss. Pharm. Bd. I, S. 233.

auch die unlöslichen Verunreinigungen des Zinks, Eisens u. s. w. mischen sich dem Silber bei. Geschmolzenes Chlorsilber, auf welches man ein Stück Eisen oder Zink legt und mit verdünnter Säure oder Kochsalzlösung bedeckt, reducirt sich zwar sehr leicht und die unlöslichen Theile des Eisens oder Zinks lassen sich von dem zusammenhängenden Silberkuchen durch Schlämmen trennen, das Verfahren bietet aber auch keine vollkommene Sicherheit gegen Verunreinigung.

Man vermeidet daher zweckmässig die unmittelbare Berührung von Zink oder Kupfer u. s. w. mit dem Chlorsilber, und reducirt dasselbe durch Elektrolyse. Man bringt deshalb entweder das Zink, nachdem man einen Draht von reinem Silber daran gelöthet hat, in eine Thierblase, die man halb mit verdünnter Schwefelsäure, 1 Thl. auf 60 Thle. Wasser, gefüllt hat, bindet diese oben wie einen Sack zu und hängt sie in das Gefäss, worin sich das Chlorsilber ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure übergossen befindet, jedoch so dass nur der Silberdraht in dem Chlorsilber liegt, die Blase aber frei darüber schwebt, oder man füllt, nach Brunner <sup>1)</sup>, eine Platin- oder Silberschale, deren Aussenseite man bis auf einen kleinen Fleck unten am Boden mit Wachs überzogen hat, mit Chlorsilber an, übergiesst es mit verdünnter Schwefelsäure, stellt die Schale mit ihrem metallisch gelassenen Fleck auf eine Zinkplatte, welche den Boden eines Gefässes bedeckt, und füllt nun soviel verdünnte Säure in dass äussere Gefäss, dass dieselbe über den Rand der das Chlorsilber enthaltenden Schale fliesst und dasselbe bedeckt. Das Zink darf bei Anwendung einer Silberschale nicht amalgamirt sein, weil sich dieselbe sonst auch amalgamiren würde; aber auch bei Anwendung einer Platinschale ist es wegen der möglichen Verunreinigung des Silbers mit Quecksilber nicht zweckmässig. Völlig reines Silber ist recht schwer auf diese Art zu erhalten, das Auswaschen der Zinklösung aus dem porösen Silber ist nicht leicht, wenn es überhaupt möglich ist; es bleibt überdies meist etwas Chlorsilber eingemengt, was man durch Ammoniak ausziehen, oder wenn man das Pulver mit Salpeter und Borax einschmilzt, zerlegen kann.

Die von Gregory vorgeschlagene Methode, das Chlorsilber durch Kochen mit Kalilauge von 1,25 specif. Gewicht zu zersetzen und das getrocknete Silberoxyd mit Soda zu schmelzen, hat den Fehler, dass leicht Chlorsilber beim Kochen unzersetzt bleibt, weil sich das Chlorsilber beim Erhitzen zu stark zusammenballt. Casaseca <sup>2)</sup> digerirt daher das Chlorsilber in der Kälte mit Kalilauge, 6 Thle. Kalihydrat auf 15 Thle. Wasser, unter Zusatz von Zucker, welcher die Einwirkung erleichtert und Reduction zu Silberpulver bewirkt; dasselbe Verfahren hat auch Levöl empfohlen. Böttger <sup>3)</sup> lässt Honig oder Stärkezucker nebst einer Auflösung von kohlensaurem Natron, 1 Thl. krystallisirtes Salz auf 3 Thle. Wasser, in der Wärme anwenden. Es gelingt nach allen diesen Verfahrungsweisen nicht gut, ein Chlorsilber, welches man mit Salzsäure gekocht hat, vollständig zu reduciren, während kalt gefälltes Chlorsilber keine Schwierigkeit zeigt, jedoch auch keine Garantie der Reinheit bietet. Mit Soda und Salpeter zusammengeschmolzen, liefern

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 280; Jahresber. v. Lieb. u. Kopp 1852, S. 422. — <sup>2)</sup> Compt. rend. T. XXXII, p. 686; Dingl.-polyt. Journ. Bd. CXX, S. 309. — <sup>3)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVI, S. 158.

übrigens diese rein ausgewaschenen Silberpulver reines Silber. Bolley<sup>1)</sup> fand, dass man aus kupferhaltigen Silberlösungen bei Zusatz von Rohrzucker und Aetzkali oder Ammoniak leicht alles Silber in der Wärme ausfällen und mit Wasser, zuletzt mit Essigsäure rein waschen könne. Wicke<sup>2)</sup> empfiehlt, die Oxyde von Kupfer und Silber durch kohlensaures Natron aus der salpetersauren Lösung zu fällen, die ausgewaschenen Niederschläge mit Traubenzuckerlösung zu erhitzen und durch Ammoniak das Kupferoxydul auszuziehen, während reines Silber zurückbleibe. Beide Verfahrensweisen bieten wenig Aussicht, wirklich reines Silber zu gewinnen. L. Kessler<sup>3)</sup> lässt stark verdünnte möglichst säurefreie Silberlösungen, welche Kupfer, Blei u. s. w. enthalten können, mit essigsaurem Eisenoxydul versetzen und erhält vollständige Fällung von reinem Silber. Nach Mohr<sup>4)</sup> wird hierbei aus kalter reiner Silberlösung zuerst weisses essigsaures Silberoxyd gefällt, in welchem alsbald schwarze Punkte entstehen, von wo aus sich die Reduction zu Metall rasch verbreitet. Sind die Lösungen kupferhaltig und ist freie Salpetersäure vorhanden, so wird sogleich metallisches Silberpulver gefällt.

Der Vorschlag von Hirzel<sup>5)</sup> reines Silber aus einer verdünnten Lösung von kupferhaltigem Silber durch Aluminium zu fällen, ist unpraktisch, weil zu kostspielig, und weil das käufliche Aluminium immer Eisen und Silicium enthält; überdiess fällt, nach König<sup>6)</sup>, auch etwas Kupfer nieder.

Reines geschmolzenes Silber ist das weisseste aller Metalle und lässt sich gut poliren, obwohl schwieriger und minder vollkommen als seine Legirung mit Kupfer. Es ist härter als Gold und weicher als Kupfer, besitzt einen hackigen Bruch. Das aus pulverigem Chlorsilber auf nassem Wege reducirte Silber bildet ein graues Pulver, das man wie Platinpulver zusammenschweißen kann. An Dehnbarkeit steht das Silber nur dem Golde nach. Man hat 1 Gran Silber zu einem Draht von 400 Fuss Länge ausgezogen. Es lässt sich in Platten von weniger als  $\frac{1}{100000}$  Zoll Dicke ausschlagen. Ein Silberdraht von 0,3 Linie Durchmesser trägt, nach Sickingen, 20 Pfd. 22 Loth, ehe er abreisst. Baudrimont<sup>7)</sup> hat die Festigkeit des Silbers bei 0°, 100° und 200° C. bestimmt und dieselbe mit der Temperatur abnehmend gefunden. Ein Draht von 1 Quadratmillimeter Querschnitt trägt bei 0° C. 28 Kilogr., bei 100° C. 24 Kilogr., bei 200° C. 18,5 Kilogr. Kupfer und Wertheim<sup>8)</sup> haben viele lehrreiche Versuche über die Elasticität der Metalle und auch des Silbers angestellt. Das Silber schmilzt bei einer niedrigeren Temperatur als Gold und Kupfer, nach Prinsep bei 999° C., nach Pouillet bei 1000° C., nach Guyton-Morveau bei 1034° C., nach Daniel's Register-Pyrometer bei 2061° C., was 1023° Luftthermometer entspricht. Es zieht sich beim Erkalten stark zusammen, so dass es die Formen schlecht ausfüllt. Beim Einsetzen feiner Silber-

<sup>1)</sup> Jahrb. d. prakt. Pharm. Bd. XVIII, S. 384; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 289. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, 143; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 411. — <sup>3)</sup> Journ. de pharm. [3.] T. XI, p. 86; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1848, S. 449. — <sup>4)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 69. — <sup>5)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 314. — <sup>6)</sup> Ebend. Bd. CXLVIII, S. 55. — <sup>7)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXX, p. 304; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 78. — <sup>8)</sup> Pogg. Annal. Ergänzheft Bd. III, S. 351; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1861, S. 79 u. 82; Bull. de l'acad. St. Petersb. T. XII, p. 129; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 119; Compt. rend. de l'Obs. centr. de Russie 1854, 1; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 69.

barren in schmelzendes Feinsilber von circa 997 bis 998 Tausendtel Silbergehalt sinken diese rasch zu Boden; Persoz<sup>1)</sup> giebt dagegen an, dass Silberstücke auf geschmolzenem Silber schwimmen, wonach eine Ausdehnung beim Erkalten stattgefunden haben müsste. Es ist zweifelhaft, ob diese Beobachtung nicht in poröser Beschaffenheit des angewandten Silberstückes seine Erklärung findet. Beim langsamen Erkalten einer geschmolzenen Silbermasse erhält man es bisweilen in Krystallen, regelmässigen Octaëdern<sup>2)</sup>. Auch bei der Reduction durch die galvanische Säule entstehen bisweilen würfelförmige Krystalle mit abgestumpften Kanten. Dauber<sup>3)</sup> hatte durch Elektrolyse von Silberlösung einen Zwillingkrystall mit vorherrschendem Hexakisoctaëder erhalten; Hiller erhielt es durch Fällung aus Silberlösung auf Silber (Buchholz'sche Kette) in dendritischen Massen<sup>4)</sup>.

Das specifische Gewicht des Silbers im gegossenen Zustande beträgt nach G. Rose<sup>5)</sup> 10,53, geprägt 10,57; durch Eisenvitriol als schwarzes Pulver gefällt 10,56 bis 10,62; nach sehr sorgfältigen Bestimmungen von Langsdorf<sup>6)</sup> bei Draht, der viel ausgeglüht worden, 10,429. Aeltere Bestimmungen gaben das specifische Gewicht zu 10,47 bis 10,51; Karmarsch zu 10,482. Seine specifische Wärme hat Regnault zu 0,05701, Dulong und Petit zu 0,05507 bestimmt, seine latente Schmelzwärme giebt Person<sup>7)</sup> zu 21,07 an. G. Wiedemann und Franz<sup>8)</sup> haben aufs Neue die Versuche über die Wärmeleitfähigkeit der Metalle wiederholt und von den Unrichtigkeiten, die den Versuchen von Despretz und Langberg<sup>9)</sup> noch anhaften, zu befreien gesucht. Sie finden, dass Kupfer und Silber sich in dieser Beziehung im luftgefüllten Raume wie 73,6 zu 100, im luftverdünnten Raume wie 74,8 zu 100 verhalten, und ferner, dass das Leitungsvermögen mit der Temperatur abnimmt, und glauben annehmen zu dürfen, dass das thermische und das elektrische Leitungsvermögen der Metalle durch nahezu gleiche relative Zahlen ausgedrückt werde. Calvert und Johnson<sup>10)</sup> finden das Verhältniss von 845 für gewalztes und 811 für gegossenes Kupfer zu 1000 für Silber.

Buff<sup>11)</sup> und Edm. Becquerel<sup>12)</sup> haben neue Bestimmungen über den Leitungswiderstand des Silbers für Elektrizität vorgenommen. Nach Ersterem verhält sich der Leitungswiderstand des Silbers zu dem von chemisch reinem Kupfer wie 1000:1048; die Leitungsfähigkeit wie 1000:954,2, nach Letzterem für ausgeglühtes Kupfer = 914,39, für gehärtetes Kupfer bei gleichem Durchmesser = 890,84. Becquerel hat aber auch gezeigt, dass das Leitungsvermögen von hart gezogenem Silberdraht zu dem von ausgeglühtem in dem Verhältniss

<sup>1)</sup> Persoz, Chim. molec. p. 240. — <sup>2)</sup> Hausmann, Abhandl. d. Königl. Gesellschaft d. Wissenschaften zu Göttingen; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 26. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 68. — <sup>4)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 258. — <sup>5)</sup> Pogg. Annal. d. Phys. Bd. LXXIII, S. 1; Bd. LXXV, S. 403; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 37. — <sup>6)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 155. — <sup>7)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIV, p. 265; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 77. — <sup>8)</sup> Pogg. Annal. d. Phys. Bd. LXXXIX, S. 497; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 191; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 86. — <sup>9)</sup> Pogg. Annal. d. Phys. Bd. LXVI, S. 1. — <sup>10)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CLII, S. 125; Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S. 110. — <sup>11)</sup> Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 286. — <sup>12)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVII, p. 242; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 289.



von 93,448 zu 100 steht. Hierdurch ist Langsdorff <sup>1)</sup> veranlasst worden nachzuweisen, dass chemisch reines Silber sehr oft gegläht und vorsichtig ausgezogen werden muss, wenn es das Maximum von Leitungsfähigkeit für die Elektrizität erlangen soll. Er giebt eine genaue Vorschrift für die Herstellung solchen Silberdrahtes, welcher als allgemein gültige Maasseinheit für den Widerstand der Leitung elektrischer Ströme anzunehmen empfohlen wird. Endlich hat Matthiesen <sup>2)</sup> über den elektrischen Leitungswiderstand vieler Körper im Vergleich zu dem des Silbers Versuche mitgeteilt, Benedict <sup>3)</sup> die Abhängigkeit desselben von der Dauer und der Grösse des Stromes untersucht, H. Jacobi <sup>4)</sup> die Unveränderlichkeit der Drähte, wie er sie für Galvanometrie vorgeschlagen, erwiesen, und Arndtsen <sup>5)</sup> die Verschiedenheit des Leitungswiderstandes bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Nach Lampadius <sup>6)</sup> soll Silber im offenen Tiegel bei anfangender Weissglühhitze schon verdampfen; wenn es ganz mit Kohlenstaub bedeckt ist jedoch nicht. Despretz <sup>7)</sup> bestätigt die Verflüchtigung des Silbers bei der Weissglühhitze und fügt hinzu, dass dieselbe sehr rasch stattfindet in einem Strom von Wasserstoffgas und bei Erhitzung durch den galvanischen Strom einer 600paarigen Bunsen'schen Säule. Napier <sup>8)</sup> will nachgewiesen haben, dass Silber und Gold sich in erheblichem Maasse beim Schmelzen ihrer Legirungen in gewöhnlichen Oefen und geschlossenen Tiegeln verflüchtigen. Auch bei sorgfältigem Schmelzen, wie z. B. in den Münzstätten, weist die Untersuchung in dem Russ der Schornsteine der Schmelzöfen stets Spuren der edlen Metalle nach. Pettenkofer hat gezeigt, dass selbst beim Kochen von Silber mit Schwefelsäure sich merkbare Mengen des Metalls verflüchtigen.

Das Silber besitzt eine schwache Verwandtschaft für den gewöhnlichen Sauerstoff, man rechnet es daher zu den sogenannten edlen Metallen. Es wird unter gewöhnlichen Verhältnissen weder durch den Sauerstoff der Luft noch des Wassers oxydirt. Nach Regnault <sup>9)</sup> zerlegt jedoch das Silber in der vollen Weissglühhitze darüber geleiteten Wasserdampf, es entwickelt sich etwas Wasserstoff und das Metall erlangt durch den aufgenommenen Sauerstoff die Eigenschaft beim Erkalten zu spratzen. Auch das von oxydirbaren Metallen freie Silber absorbiert beim Schmelzen unter Luftzutritt viel Sauerstoff, der aber im Moment des Erstarrens entweicht und das sogenannte Spratzen veranlasst, indem er die schon erstarrte Decke des Metalls durchbricht und das noch flüssige Metall heraustreibt zu einer schaumigen schwammartigen Masse unter Umherwerfen kleiner Silberkugeln und Staub. Leitet man  $\frac{1}{2}$  Stunde lang Sauerstoffgas über Silber, welches man in einem Porcellanrohr schmelzend erhält, schliesst dann den Gas-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 155. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. CIII, S. 428; Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S. 108. — <sup>3)</sup> Ber. d. Wien. Akad. Bd. XXV, S. 590; Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S. 109. — <sup>4)</sup> Büllet. de l'acad. St. Petersb. Bd. XVII, S. 321; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 271 u. 1858, S. 109. — <sup>5)</sup> Pogg. Annal. Bd. CIV, S. 1; vgl. Clausius Bemerk. ebend. S. 650; Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S. 119. — <sup>6)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVI, S. 204. — <sup>7)</sup> Compt. rend. T. LXVIII, p. 362; Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S. 17. — <sup>8)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 376; Chem. soc. Quart. Journ. T. X, p. 229 u. T. XI, p. 168. — <sup>9)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXII, p. 387.

strom ab und lässt erkalten, so entsteht zuerst eine Leere in der Röhre, die sich durch Aufsteigen der Sperrflüssigkeit bemerkbar macht, bis beim Erstarren des Silbers sich viel Sauerstoff entwickelt (Gmelin).

Durch Röhren des geschmolzenen Silbers während des Erstarrens kann man das schwammartige Auswachsen der Masse bedeutend vermindern. Ganz verhindern lässt es sich leicht, wenn man Kohlenpulver vor dem Erstarren aufstreut. Hat sich bereits eine feste erstarrte Decke gebildet, so tritt dennoch das Spratzen ein, wenn auch minder heftig. Das Silber wird durch geringe Menge Goldes, selbst wenn diese bis zu  $\frac{1}{2}$  seines Gewichts beträgt, weder an der Absorption von Sauerstoff noch an dem Spratzen verhindert. Jeder Probirer weiss, dass, wenn man eine güldische Probe oder eine Goldprobe zu schnell aus der Muffel nimmt, wenn sie eben geblickt hat, aber noch flüssig ist, häufig ein Spratzen stattfindet. Dieselbe Erscheinung im Grossen ist den Scheidern wohl bekannt. Es kann nicht überraschen, dass bei einem  $\frac{1}{4}$  der Masse betragendem Goldgehalt das Spratzen bisweilen minder heftig ist, schon wegen der verschiedenen Schmelzbarkeit und dem geringeren Silbergehalt der Legirung. Diesem widerspricht auch nicht Levol's<sup>1)</sup> Versuch, dass, wenn man schmelzendem Silber, welches viel Sauerstoff absorbirt hat, sein gleiches Gewicht geschmolzenes Gold hinzugiesst, ein stürmisches Aufbrausen von entweichendem Sauerstoffgas entsteht und das Metall zu einer porösen, den zwei- bis dreifachen Raum einnehmenden Masse erstarrt. Der Versuch berechtigt aber nicht anzunehmen, dass goldhaltiges Silber keinen Sauerstoff beim Schmelzen absorbire, sondern beweist nur, dass es den Sauerstoff beim Erstarren fahren lässt. Lucas, der zuerst das Phänomen des Spratzens richtig erklärte, goss einige Pfunde Silber unter eine mit Wasser gefüllte Glocke und sammelte das sich entwickelnde Sauerstoffgas. Wenn man, nach Gay-Lussac, Silber in einem Tiegel schmilzt, dann Salpeter darauf wirft, es damit eine halbe Stunde im Fluss erhält und den glühenden Tiegel nebst seinem geschmolzenen Inhalt unter eine mit Wasser gefüllte Glocke führt, so entwickelt sich das 20fache Volumen des Silbers an Sauerstoff.

Wenn hiernach Silber beim Schmelzen Sauerstoff absorbirt, gewöhnlich ohne sich damit zu verbinden, so kann doch auch unter Umständen eine wirkliche Oxydation stattfinden. Schmilzt man Silber auf einer glühenden Kohle, indem man einen Strom Sauerstoffgas darauf leitet, so brennt es mit einer konischen Flamme, die unten gelb, in der Mitte purpurfarben, oben blau ist (Vauquelin); der dabei sich bildende Rauch erweist sich als Silberoxyd. Legt man auf eine Graphitkohle, welche den einen Pol einer starken vielpaarigen galvanischen Säule bildet, ein Stückchen Silber von etwa 1 Grm. Schwere, berührt es einen Augenblick mit dem anderen ebenfalls aus Kohle bestehenden Pol der Säule und entfernt diesen dann langsam ein wenig, so beginnt das Silber, nachdem es rasch geschmolzen, in dem Flammenbogen zu sieden, es spritzt dabei ein Theil weg, der Rest bildet eine Flamme mit oben beschriebenen Farben, starkem Rauch und sammelt sich auf untergelegter Glasplatte als Silberoxyd. Binnen einer Minute längstens ist alles Silber verflüchtigt. — Entladet man eine starke

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XXXV, p. 63; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 423 u. 1853, S. 730.

Batterie Leydener Flaschen oder eine vielpaarige galvanische Säule durch einen dünnen Silberdraht oder ein dünnes Silberblättchen, so wird es ebenfalls in Oxyd verwandelt. Schwammiges Silber absorbirt schon bei gewöhnlicher Temperatur Ozonsauerstoff und geht in Silberhyperoxyd über (Schönbein).

Es ist nicht bewiesen, aber wahrscheinlich, dass das Silber, wenn es auf der Capelle mit Blei abgetrieben wird, ebenfalls in geringem Maasse zugleich mit dem Blei in Oxyd übergeführt und von der Capelle aufgesogen wird. Es ist dies der sogenannte Capellenraub. Man sollte vermuthen, dass, wenn der Capellenraub auf mechanischem Wege stattfände, derselbe bei Silber und Gold gleich gross sein müsste. Aber man findet bei Reduction von Blei aus Capellen, auf denen Gold und Silber abgetrieben wurde, beträchtliche Mengen von Silber, aber kaum Spuren von Gold in dem gewonnenen Blei wieder. Ueberdies ist es bekannt, dass weisses Glas sich oberflächlich zeisiggelb färbt, wenn man dasselbe mit einem Brei bestreicht, den man aus Thon oder Eisenoxyd mit Wasser herstellt und demselben Chlorsilber oder auch nur Silberpulver einmengt, den Ueberzug trocknet und einer mässigen Glühhitze aussetzt (s. Art. Glas, Bd. III, S. 577). Also auch in diesem Falle oxydirt sich das Silber unter dem Einfluss der Hitze und dem der Verwandtschaft des Oxydes zu der Kieselsäure. Ebenso färbt sich das Glas, wenn man längere Zeit Chlorsilber darin schmilzt. Schmilzt man das Silber unter einer Decke von Kochsalz, so absorbirt es keinen Sauerstoff, aber es löst sich ein Theil Silber als Chlorsilber in dem Flussmittel. Es soll dabei Natrium von dem Silber aufgenommen werden, grösstentheils aber entweichen. Die Salzdecke reagirt nicht alkalisch, was auch nicht wohl möglich ist bei einem Gehalt an Chlorsilber, da dies sich mit Natron im Schmelzen sofort zerlegen würde. Setzt man der schmelzenden Masse Krystalle von salpetersaurem Natron oder kohlen-saures Natron zu, so enthält die Salzmasse kein Chlorsilber. Wenn man Silber unter einer Decke von chlorsaurem Kali schmilzt, bemerkt man keine Sauerstoffabsorption, wahrscheinlich weil das Salz seinen Sauerstoff bei zu niedriger Temperatur vollständig verliert. Salpeter und chromsaures Kali in die über Silber schmelzende Kochsalzdecke geworfen, veranlassen Absorption von Sauerstoff und Spratzen (H. Rose<sup>1)</sup>).

Salpetersäure löst leicht, namentlich beim Erwärmen, selbst bei beträchtlicher Verdünnung das Silber unter Entwicklung von Stickoxydgas auf. Starke Salpetersäure wirkt beim Erhitzen mit Heftigkeit ein, jedoch nimmt die Lebhaftigkeit der Oxydation stark ab, sobald sich eine bedeutende Menge salpetersaures Silber gebildet hat, weil dieses schwer löslich in starker Salpetersäure ist. Man muss daher zur Lösung von Silber nur mässig concentrirte Säure verwenden. Concentrirte Schwefelsäure löst beim Sieden unter Entwicklung von schwefeliger Säure das dadurch oxydirte Metall zu in Wasser schwer löslichem schwefelsauren Salz. Verdünnte Schwefelsäure wirkt auch beim Kochen nicht auf reines Silber. Wässrige Chromsäure verwandelt das Silber leicht in rothes chromsaures Silberoxyd (Unterschied von Zinn s. unten S. 905). Chlorwasserstoffsäure greift das Silber auch in der Wärme nur wenig an, digerirt man es aber eine Zeitlang damit, so löst sich et-

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. d. Phys. Bd. LXVIII, S. 274; Dingl. polyt. Journ. Bd. CII, S. 299.

was Silber als Chlorsilber in der Säure und fällt beim Verdünnen der Säure mit Wasser als milchige Trübung nieder; die Oberfläche des Silbers erscheint matt. Wenn Silber, z. B. silberne Münzen lange Zeit in der Erde liegen und dem Einfluss vorhandener löslicher Chlorverbindungen ausgesetzt bleiben, findet man dieselben bisweilen durch die ganze Masse hindurch in Chlorsilber verwandelt. Lässt man Salmiaklösung auf Silber eintrocknen, so findet man bei nachherigem Abwaschen des Salzes, wenn Luft und Licht einwirken konnte, einen schwarzen Fleck auf dem Metall, dieser enthält, nach Harms, ein Gemenge von  $\text{Ag}\text{Cl}$  und  $\text{Ag}_2\text{Cl}$ ; ist, nach Bley's Ansicht, aber wahrscheinlich ein Gemenge von  $\text{Ag}\text{Cl}$  und fein vertheiltem metallischem Silber. Dieser schwarze Körper bildet sich auch, wenn man ein Gemenge von Kupferchlorid mit Salmiak und Ammoniak auf Blattsilber einwirken lässt, welches dadurch in ein dunkelgraues Pulver verwandelt wird, während sich zugleich etwas Chlorsilber löst (Harms<sup>1)</sup>). In Chlorgas oder Chlorwasser gebracht, verbindet Silber sich mit dem Chlor; aber auch in der Glühhitze findet keine Feuererscheinung bei dieser Verbindung statt. Gegen Jod- und Bromdämpfe verhält es sich auf gleiche Weise. Fluor greift das Silber sofort an, wässrige Flusssäure ist aber ohne Einwirkung.

Zum Schwefel besitzt das Silber eine grosse Verwandtschaft, es verbindet sich leicht damit beim Erhitzen unter Bildung von geschmolzenem Schwefelsilber. Auch wenn man Silber mit Schwefelleber schmilzt, entsteht Schwefelsilber. Schwefelwasserstoff schwärzt das Metall sehr leicht durch oberflächliche Bildung von Schwefelsilber.

Auch das Anlaufen des Silbers an der Luft wird durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff bewirkt, indem sich schwarzes Schwefelsilber bildet, das in dünnen Schichten als ein brauner oder gelber Ueberzug erscheint. Die mechanische Wegnahme desselben von Gefässen, namentlich wenn solche keine Flächen darbieten, durch Putzen mit Leder, Kreide, Wienerkalk u. s. w. ist oft nicht möglich. Es gelingt dagegen bei mit Kupfer legirtem Silber sehr leicht, wenn man die Kreide statt mit Wasser mit einer Lösung von Cyankalium anmacht oder auch nur Cyankaliumlösung mit Hilfe einer Bürste anwendet. Man muss aber durch sorgfältiges Waschen den letzten Rest des Salzes entfernen, weil sonst die Oberfläche sehr bald gelb anläuft. Namentlich mattes Silber ist fast nur auf diese Weise zu reinigen, wenn man nicht zu der Methode der Silberarbeiter oder der Münzstätten seine Zuflucht nehmen will, die durch Glühen das Kupfer in der Oberfläche der aus Silberlegirungen dargestellten Gegenstände oxydiren und das gebildete Oxyd in heisser verdünnter Schwefelsäure oder durch Kochen mit Weinstein lösen. Böttger<sup>2)</sup> empfiehlt zur Reinigung von mit Schwefelsilber stark angelaufenen Gegenständen, dass man sie in Berührung mit einem Zinkstreifen in eine siedende gesättigte Borax- oder mässig concentrirte Aetzkalilösung taucht. Durch dieselben Mittel lässt sich das Phosphorsilber, welches sich bei Aufbewahrung silberner Gegenstände in der Nähe von Phosphorzündhölzern bildet, leicht entfernen. Vulcanisirter Kautschuk pflegt rasch alle in seiner Nähe befindlichen Silbergegenstände durch Schwefelwasserstoffentwicklung zu schwärzen, und bei

<sup>1)</sup> Archiv d. Pharm. [3.] Bd. CXLVIII, S. 17. — <sup>2)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 464.

unmittelbarer Berührung dicke Lagen von Schwefelsilber zu bilden. Uniformeröcke, mit Silber oder vergoldeten Silbertressen besetzt, dürfen deshalb z. B. nie Blätter von vulcanisirtem Kautschuk unter den Armen zur Abhaltung des Schweißes eingelegt erhalten.

Das geeignetste Mittel, um Silberwaaren vor der nachtheiligen Wirkung der an bewohnten Orten fast nie fehlenden schädlichen Gasarten zu bewahren, ist, dieselben in mit Bleiweiss überzogenes Papier einzuwickeln.

Wird Silber mit Kienruss längere Zeit geschmolzen, so nimmt es an 3 Proc. Kohle auf (Gay-Lussac<sup>1)</sup>). Beim Glühen vieler organischer Silbersalze, auch bei ungehindertem Luftzutritt, bleibt Kohlen Silber zurück (s. Silbercarburet). Phosphor, auf schmelzendes Silber geworfen, verbindet sich damit. Beim Erstarren des Phosphorsilbers scheidet sich der überschüssig zugesetzte Phosphor ab und verbrennt. Durch Phosphorwasserstoff läuft das Silber leicht oberflächlich schwarz an.

Mit Arsen schmilzt das Silber zu einer spröden grauen Legirung zusammen. Mit den meisten Metallen vereinigt es sich leicht zu Legirungen.

Die Verarbeitung des Silbers zu Münzen, Luxus- und Haushaltungsgegenständen beansprucht in den bei weiten meisten Fällen die Legirung des Silbers mit Kupfer, theils weil das reine Metall zu weich ist, theils weil es nicht leicht eine so hohe Politur wie seine härteren Legirungen (s. unter Silberlegirungen) annimmt.

Das Silber erträgt besser als alle anderen Metalle die Einwirkung von schmelzendem Salpeter und Alkalien. Silbergefäße dienen daher in den Laboratorien und den chemischen Fabriken zum Eindampfen und Schmelzen von ätzenden Alkalien.

Quecksilber und alle leichter oxydirbaren Metalle schlagen das Silber aus seinen Lösungen als metallisches Pulver nieder. Schwefelsaures Eisenoxydul, noch leichter essigsäures, oder ein Gemisch von Eisenvitriol und essigsäurem Kali fällen Silber, indem das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt wird. Kocht man aber die Lösung mit dem gefällten Silber, so löst sich dieses wieder auf unter Reduction des Eisenoxydsalzes zu Oxydul (Otto, S. 963, auch oben Darstellung von reinem Silber nach Mohr S. 891). Auch durch viele organische Körper wird das Silber aus seinen Lösungen metallisch abgeschieden, durch Weinsäure, Gerbsäure, Gallussäure, Ameisensäure, Aldehyd und viele andere; alle Pflanzen- und Thierstoffe damit in Berührung, reduciren die Silbersalze unter Einwirkung von Licht (s. unten S. 963).

Die Schönheit der Farbe des Silbers so wie seine im Vergleich mit anderen Metallen, wie Eisen u. s. w., geringe Veränderlichkeit bedingen eine mannigfache Verwendung dieses Metalls, welche aber wegen seines hohen Preises beschränkt bleibt. Dadurch ist man veranlasst, vielfach andere Gegenstände mit diesem Metall zu überziehen, sie zu „versilbern“. Bei Metallen geschieht dies häufig durch die sogenannte Feuer versilberung, welche darin besteht, dass man entweder die aus Messing, Neusilber oder Kupfer gefertigten Arbeitsstücke, nachdem sie vollkommen metallisch abgebeizt sind, mit Hilfe eines Drahtpinsels oder einer Kratzbürste mit verdünnter salpetersaurer Quecksilberlösung und einem Silberamalgam bestreicht, dann vorsichtig erhitzt, das weichgewordene Amalgam mit

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et. de phys. T. LVIII. p. 223.

der Bürste gleichmässig vertheilt und nun bis zur Glühhitze erwärmt, damit sich alles Quecksilber verflüchtigt. Oder man reibt ein Gemenge von 1 Thl. Silberpulver, 4 Thln. Salmiak, 4 Thln. Kochsalz bisweilen mit, bisweilen ohne Zusatz von  $\frac{1}{4}$  Thl. Quecksilberchlorid mit etwas Wasser zu Brei, bedeckt damit die zu versilbernde Fläche und glüht auf einem Kupferblech bis zum Schmelzen des Salzgemisches. Oder man bestreicht mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Chlorsilber und Silberpulver und entwässertem Borax, erhitzt bis zum schwachen Glühen, löscht in einer gemischten Lösung von Kochsalz und Weinstein, trägt einen Brei aus gleichen Theilen Salmiak, Kochsalz und gebranntem Zinkvitriol auf, erhitzt, löscht ab, bürstet, und wiederholt die Operation bis genügende Stärke der Versilberung erhalten worden ist. Auf Eisen sind diese Versilberungsarten nicht anwendbar, wenn es nicht vorher dauerhaft mit Kupfer überzogen war, was schwer auszuführen ist. Fleck<sup>1)</sup> hat dafür unter dem Namen Argentiren folgende leicht gelingende Methode angegeben. Gusseisen muss dadurch vorbereitet werden, dass man es mit Feilspänen umgeben so lange glüht, bis es auf der Oberfläche entkohlt worden ist und sich gut feilen lässt. Man beizt dieses dann wie Schmiedeeisen oder Stahl ab, taucht es in heisses Wasser, um es anzuwärmen, dann in eine Lösung von salpetersaurem Zinnoxidul während 5 bis 15 Minuten, wäscht ab, trocknet mit wollenen Lappen und überzieht es nun mit dem Argentirbrei, der aus Chlorsilber und Kupferchlorid (in dem gewünschten Verhältniss der Legirung) und Salmiak besteht, die man mit Leinöl oder Theer zu einem dünnen Brei anreibt, mit Kalkpulver verdickt und 1 bis 2 Linien dick auf die zu versilbernden Gegenstände aufträgt, diese werden in einer geschlossenen Muffel  $\frac{1}{2}$  Stunde lang zum Glühen erhitzt, abgekühlt, in Wasser eingeweicht, abgebürstet und mit Kratzbürsten und Achat polirt.

Paris<sup>2)</sup> überzieht Eisen mit Silber, indem er es erst mit einer Lage von durchsichtigem Bleiglas versieht, *fer contre-oxyde*<sup>3)</sup>, dieses mit Gummilösung bestreicht, Blattsilber oder echte Silberbronze darauf bringt und zum Schmelzen der Glasur erhitzt, wobei das Silber in diese einsinkt und wie mit Glas überzogen wird. Diese Gegenstände widerstehen mässiger Hitze, verdünnten Säuren, Feuchtigkeit, allem Wetter vollständig.

Es findet aber auch häufig Versilbern durch Anreiben mit passenden Gemengen oder Eintauchen in wässrige Lösungen geeigneter Silbersalze statt, was man als kalte Versilberung bezeichnet.

Zu letzterem Zweck, z. B. zum Versilbern der Messingescalen an physikalischen Instrumenten, Thermometern u. s. w., benutzte man früher allgemein ein mit Wasser zu Brei angemachtes Gemisch aus gleichen Theilen Kreide, Weinstein, Kochsalz und Chlorsilber, oder 1 Thl. frisch gefälltem Chlorsilber und 5 Thln. Kochsalz und 5 Thln. Weinstein. Behandelt man dies Gemisch mit viel kochendem Wasser, so versilbern sich darin gekochte Messing- und Kupfergegenstände ohne Reiben. Stein<sup>4)</sup> hat empfohlen, 1 Thl. salpetersaures Silber mit 3 Thln. Cyankalium trocken zu zerreiben, mit wenig Wasser zu einem Brei anzumachen und damit die zu versilbernden Kupfer- oder Messinggegenstände anzureiben. Es gelingt dies weit besser, ohne dass so leicht

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIX, S. 107. — <sup>2)</sup> Ebendas. Bd. CXXXVIII, S. 416. — <sup>3)</sup> Ebendas. Bd. CXIII, S. 391 u. Bd. CXVI, S. 360. — <sup>4)</sup> Ebendas. Bd. CV, S. 27.

Flecken entstehen und die polirten Flächen matt erscheinen, wenn man Chlorsilber in einer concentrirten Lösung von Cyankalium bis zur Sättigung auflöst, dann noch ebensoviel Cyankaliumlösung hinzufügt, diese Flüssigkeit mit ihrem gleichen oder doppelten Volumen starkem Spiritus vermischt und damit Schlammkreide zu einem dünnen Brei anrührt, den man mit Leder oder Wolle reichlich und schnell auf den zu versilbernden Gegenständen einreibt. Mit dieser Mischung kann man sehr gut die Kupferstichplatten, welche man galvanisch copiren will, versilbern, und muss dabei nur eine doppelt verdünnte Lösung von Cyansilber anwenden und recht rasch auf der ganzen Oberfläche verbreiten. Zur Wiederherstellung des Silberüberzuges auf durch den Gebrauch abgenutzten plattirten Waaren ist dies Verfahren ebenfalls sehr bequem, indem es nicht mehr Mühe als das gewöhnliche Putzen verursacht. Roseleur und Lanaux<sup>1)</sup> lösen 6 Thle. schwefligsaures Natron in 6 Thln. Wasser auf und in dieser Flüssigkeit 1 Thl. irgend eines Silbersalzes, und erwärmen in dieser Lösung die zu versilbernden Gegenstände oder reiben sie damit an. Peyraud und Martin<sup>2)</sup> beizen die Waaren ab, indem sie dieselben in einer gesättigten Lösung von Zink in Salzsäure sieden lassen, worin zugleich noch granulirtes Zink liegt; sie bedecken sich dadurch mit einem dünnen grauen Zinküberzug. Hierauf reibt man sie mit einem Brei an, der erhalten wird, wenn man ein Gemisch von 10 Thln. Schlammkreide und 1 Thl. Weinstein mit einer Lösung von 1 Thl. salpetersaurem Silber in 5 Thln. Wasser, der eine Auflösung von 2½ Thln. Cyankalium in 5 Thln. Wasser zugesetzt worden ist, zu einem Brei anmengt. Der Silberüberzug soll auf diese Weise bedeutend stärker werden. Kobell versilbert Kupferplatten durch blosses Eintauchen (10 bis 15 Minuten) in eine Lösung von Chlorsilber in concentrirter Chlornatriumlösung.

Behufs der galvanischen Versilberung mit Hülfe der galvanischen Batterie, welche jede beliebige Stärke des Ueberzuges zu erreichen gestattet, sind sehr verschiedene Flüssigkeiten empfohlen worden. Bouilhet<sup>3)</sup> hat gezeigt, dass, wenn man Cyanverbindungen zur Lösung des Silbers benutzt, stets das Doppelsalz  $K\text{Cy} \cdot \text{AgCy}$  das eigentlich wirksame Salz ist. Wenn man Blutlaugensalz mit einem Ueberschuss von Cyansilber zusammenbringt, entsteht sofort Ferrocyan Silber, und Cyankalium wird frei, woher denn auch die Flüssigkeit sogleich alkalisch reagirt. Beim Kochen löst das Cyankalium das Cyansilber auf und bildet das Doppelsalz, welches man auch durch Krystallisation daraus gewinnen kann, und Eisencyanür scheidet sich unlöslich ab. Damit die Lösung zum Versilbern sich gut eigene, muss ein mässiger Ueberschuss von Cyankalium vorhanden sein. Wendet man nicht Cyansilber, sondern z. B. Chlorsilber an, so entsteht erst Chlorkalium, und das gebildete Cyansilber wirkt dann, wie oben beschrieben, auf einen zweiten Theil des Blutlaugensalzes. Thomas und Delisse<sup>4)</sup> haben die Lösung von Chlorsilber in einem Gemisch von zweifach-schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Ammoniak als Versilberungsflüssigkeit empfohlen, weil sich dabei kein der Gesundheit schädliches Gas entwickle. Eine gute Versilberung mit Hülfe der galvanischen Batterie liefernde Flüssigkeit

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CV, S. 29. — <sup>2)</sup> Ebendas. Bd. CXXXIV, S. 129.  
— <sup>3)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIV, p. 153; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 686. — <sup>4)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXIV, S. 287.

fertigt man durch Auflösung von soviel Chlorsilber, als man erhält, wenn 1 Loth salpetersaures Silber mit Kochsalz kalt gefällt und ausgewaschen wird in 2 Pfd. Wasser, welches 3 Loth Cyankalium enthält. Man fügt nun noch 3 Loth krystallisirtes kohlenaures Natron und 1 Loth Kochsalz hinzu und filtrirt.

Die Versilberung mit diesen Flüssigkeiten erfolgt nun so, dass man sie durch Elektrolyse zerlegt, wobei das zu versilbernde Metall als negativer Pol dient, an dem sich das Silber, ihn gleichmässig überziehend, abscheidet; als positiver Pol dient ein Metallblech, am besten Silberblech, da sich dann das Metall hier wieder auflöst in dem Maass als es sich am anderen Pol abscheidet. Hinsichtlich der hier anzuwendenden galvanischen Apparate ist auf den Artikel Galvanoplastik zu verweisen.

Man kann auch ohne besonderen Apparat Metalle versilbern, wenn man sie an ein Stück Zinkblech befestigt in die Versilberungsflüssigkeit bringt, deren Leitungsvermögen aber dann oft durch Zusatz von hinreichend Chlornatrium erhöht sein muss.

Zum Versilbern thierischer, vegetabilischer und mineralischer Gegenstände sind ebenfalls viele Vorschläge gemacht worden. Burot<sup>1)</sup> macht eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in überschüssigem Aetzammoniak, taucht in dieselbe die Gewebe u. s. w. und setzt diese dann einem Strom von Wasserstoffgas aus. Die so mit reducirtem Silber bedeckten Fäden sind nun Leiter der Elektrizität geworden und können auf galvanischem Wege stärker mit Silber überzogen werden. Andere haben früher schon Phosphorwasserstoff statt Wasserstoffgas empfohlen; so bestreicht Böttger Platten oder Abgüsse von nicht leitenden Substanzen, wie Holz, Gutta-Percha, Gyps mit Fett getränkt u. s. w., mit verdünnter Silberlösung, und setzt sie dann einer Atmosphäre aus, welche Phosphorwasserstoffgas enthält, das sich auch ohne Erwärmung aus Phosphor, Kalihydrat und Alkohol entwickelt.

Becker<sup>2)</sup> lässt eine Lösung von 2 Thln. gebranntem Kalk, 5 Thln. Trauben- oder Milchzucker und 2 Thln. Trauben- oder Gallussäure in 550 Thln. Wasser anfertigen und vermischt diese mit dem gleichen Volumen einer Lösung von 20 Thln. salpetersaurem Silber in 20 Thln. Aetzammoniak und 650 Thln. Wasser. Er taucht die zu versilbernden Gegenstände abwechselnd in sehr verdünnte Lösungen von Gallussäure und salpetersaurem Silber, bis das anfänglich schwarze Ansehen durch eine helle silbergraue Farbe ersetzt ist. Dann bringt er sie in die oben beschriebene Flüssigkeit, um sie vollends zu versilbern, und siedet sie endlich in Weinstein. Genügende Resultate scheinen durch diese Verfahrensarten noch nicht erhalten zu sein.

Wenn man Silberlösungen mit Aldehyd versetzt, so schlägt sich das reducirte Silber in zusammenhängender Lage an dem Glase nieder und wirft das auffallende Licht vollständig zurück, es bildet sich ein Metallspiegel, durchfallendes Licht zeigt eine blaue Farbe. Aehnlich verhält sich das Silber, wenn man es aus seinen Lösungen durch verschiedene andere organische Stoffe reducirt. Diese Erscheinung wird jetzt vielfach zur Erzeugung von Silberspiegeln benutzt, was Drayton<sup>3)</sup> 1843 zuerst versuchte. Er schrieb vor, eine ammoniakalische Auflösung von sal-

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 449. — <sup>2)</sup> Ebendas. Bd. CXLVII, S. 214. — <sup>3)</sup> Ebendas. Bd. XCIII, S. 137 u. Bd. CXIII, S. 214.



petersaurem Silber in Weingeist mit Cassiaöl versetzt, auf die sorgfältig gereinigte Glasfläche zu giessen und dann einige Tropfen Gewürznelkenöl zuzusetzen. Auch Thymian- und Kümmelöl fand er anwendbar, und verbrauchte etwa 18 Gran salpetersaures Silber pro Quadratfuss zu versilbernder Fläche. 1848 änderte er seine Vorschrift dahin ab, dass 2 Thle. salpetersaures Silber, 3 Thle. Wasser, 3 Thle. Weingeist und 1 Thl. Salmiakgeist gemischt werden, dass man von dieser Flüssigkeit 1 Unze mit 16 Unzen eines Gemisches aus gleichen Theilen Wasser und Weingeist, worin  $\frac{1}{4}$  Unze reiner Traubenzucker gelöst worden ist, versetzt und, wenn sie auf das Glas gegossen worden ist, auf  $70^{\circ}\text{C}$ . erwärmt und auf dieser Temperatur erhalten wird. Vohl<sup>1)</sup> fand, dass man Schiessbaumwolle oder die aus Zucker, Milchzucker, Mannit, Gummi u. s. w. entstehenden explosiblen Substanzen statt Traubenzucker oder ätherischer Oele anwenden könne. Thomson und Varnish<sup>2)</sup> erhielten genau dieselbe Mischung, wie Drayton's zweite Vorschrift verlangt, patentirt. Hill<sup>3)</sup> macht eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber in möglichst wenig Ammoniak, setzt dann wieder etwas salpetersaures Silber zu, vermischt damit eine Lösung von Rohrzucker, der zuerst durch Schwefelsäure in Traubenzucker verwandelt worden ist, und fügt eine Lösung von wenig Mannit und etwas Schwefeläther hinzu.

Liebig<sup>4)</sup> hat dann eine genaue Vorschrift zur Versilberung des Glases gegeben, die stets vortreffliche Resultate liefert, sobald genau danach gearbeitet und namentlich das Glas gehörig gereinigt wird. 10 Grm. geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd werden in 200 Grm. destillirtem Wasser gelöst und mit so viel Ammoniak versetzt, als zur Lösung des Niederschlags erforderlich, aber nicht mehr. Diese Flüssigkeit versetzt man nach und nach mit 450 C.C. kaustischer Natronlauge, die jedoch völlig frei von Chlor sein muss und ein specif. Gewicht = 1,035 besitzt. Hierbei bildet sich häufig ein schwarzbrauner Niederschlag, den man, sowie er sich zeigt, sofort durch Zusatz einiger Tropfen von Ammoniak zum Verschwinden bringen muss. Endlich verdünnt man die Mischung bis zu dem Volumen von 1450 C.C. Nun tropft man so lange verdünnte salpetersaure Silberlösung hinzu, bis ein bleibender grauer Niederschlag (nicht bloss eine Trübung) entstanden ist. Es sind dann in jedem Cubikcentimeter ungefähr 4 Mgrm. Silber gelöst; es darf kein freies Ammoniak vorhanden sein. Die chlorfreie Natronlösung erhält man aus reinem krystallisirten Natron mit Kalk, der nach dem Löschen wiederholt mit Wasser abgewaschen ist, um alle Chlorverbindungen zu entfernen.

Man bereitet sich ausserdem eine Lösung von 1 Thl. Milchzucker in 10 Thln. Wasser und mischt hiervon unmittelbar vor dem Gebrauch obiger Silberlösung  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{8}$  Vol. bei. Man hängt die zu versilbernde Glasplatte in einem Kästchen so auf, dass die sorgfältig gereinigte Fläche überall gleich weit von dem Boden, etwa  $\frac{1}{2}$  Zoll, absteht, nachdem man sie vorher mit Spiritus benetzt hat, wodurch das Haftenbleiben von Luftbläschen vermieden wird, wenn man nun soviel Versilberungsflüssigkeit eingiesst, dass dieselbe überall die Unterseite der Glasplatte benetzt. Liebig fand, dass pro Quadratmeter etwa 2,2 Grm. Silber

<sup>1)</sup> Ebendas. Bd. CXII, S. 236. — <sup>2)</sup> Ebendas. Bd. CXVIII, S. 38. — <sup>3)</sup> Ebendas. Bd. CXL, S. 75. — <sup>4)</sup> Ebendas. S. 199.

an dem Glase haften; der Rest des Silbers fällt als graues Pulver auf den Boden des Kastens oder haftet an den Wänden. Man spült die versilberte Fläche mit reinem destillirten Wasser, was etwas erwärmt wurde, sorgfältig ab, ohne sie zu berühren, und trocknet. Die getrocknete Silberfläche lässt sich mit dem Finger nur schwer abreiben, sie erträgt eine vorsichtige Polirung mit Sammt und Polirroth, wodurch sie einen prachtvollen tadellosen Spiegel auch auf der vom Glase abgewendeten Seite darstellt, sie ist so dünn, dass sie gegen helles Sonnenlicht mit schön blauer Farbe durchsichtig erscheint. Nach einer andern noch nicht näher bekannten Methode hat Liebig sehr vollkommene Spiegel zu Teleskopen herstellen lassen, bei denen die Dicke der Silberschicht  $\frac{1}{30000}$  Linie beträgt (Steinheil<sup>1)</sup>). Es ist von diesen ein grosser Nutzen für die Astronomie zu erwarten, da der Lichtverlust bei diesen Silberspiegeln, nach Steinheil, nur 9 Proc. beträgt, während ein Fraunhofer'sches Objectiv 28 Proc. Lichtverlust hat.

Wenn man die Silberschicht vor Beschädigung schützen will, so überzieht man sie auf der vom Glase abgewendeten Seite mit einem schwachen Firniss, oder man schlägt darauf Kupfer nieder. Liebig<sup>2)</sup> empfiehlt als Verkupferungsflüssigkeit weinsaures Kupferoxyd-Natron, welches er bereitet, indem er eine Lösung von 25 Thln. Kupfervitriol in 100 Thln. Wasser mit einer Lösung von 28 Loth weinsaurem Kali-Natron (Seignette Salz) in 100 Thln. Wasser mischt, und soviel kaustische Natronlauge zusetzt, dass sich der Niederschlag eben löst; die versilberte Glasplatte und eine ebenso grosse Kupferplatte werden in  $\frac{1}{2}$  Zoll Abstand von einander in die Flüssigkeit gelegt und mit den Polen einer constant wirkenden Batterie verbunden. Auf ähnliche Weise werden, nach Moigno durch Power<sup>3)</sup> in Paris, vortreffliche Platten für Daguerre'sche Lichtbilder hergestellt, indem man auf oben beschriebene Weise einen Silberspiegel auf Glas erzeugt, hierauf galvanisch Silber, endlich Kupfer niederschlägt. Das Metall hebt sich, mit glänzender Politur versehen, leicht von dem Glase ab.

Löwe<sup>4)</sup> findet die Darstellung reiner Natronlauge schwierig, und empfiehlt daher zum Versilbern die Anwendung von einer Zuckerkalklösung, welche er in der Weise bereitet, dass er 50 Grm. Traubenzucker in 10 Pfd. Wasser löst, dann 20 Grm. reinen Aetzkalk darin löscht und durch Schütteln die Lösung befördert. 6 Vol. dieser Flüssigkeit mischt er mit 1 Vol. einer mit möglichst wenig Ammoniak dargestellten ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd.

Petitjean<sup>5)</sup> benutzt als reducirendes Mittel Weinsteinsäure. Er übergiesst  $10\frac{1}{2}$  Unzen salpetersaures Silber mit  $6\frac{1}{2}$  Unzen flüssigem Ammoniak. Die Mischung erwärmt sich, es bilden sich beim Erkalten Krystalle von salpetersaurem Silberoxydammoniak. Nachdem man 378 Pfd. Wasser hinzugefügt und die Lösung von der zurückbleibenden kleinen Menge Silberoxyd abfiltrirt hat, setzt man  $11\frac{1}{6}$  Unze Weinsteinsäure, die in 5 Unzen Wasser gelöst wurde, hinzu, alsbald auch 15 Pfd. Wasser. Es setzen sich Krystalle von weinsaurem Silberoxyd ab, man decantirt die klare Lösung, giesst wieder 17 bis 20 Pfd. Wasser auf das zurückgebliebene weinsaure Silberoxyd, schüttelt einige Zeit gut um, decantirt aufs Neue, vermischt beide klare Flüssigkeiten, indem

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVIII, S. 465. — <sup>2)</sup> Ebendas. Bd. CLI, S. 284. — <sup>3)</sup> Ebendas. Bd. CXXX, S. 42. — <sup>4)</sup> Ebendas. Bd. CXLI, S. 204. — <sup>5)</sup> Ebendas. S. 488.

man noch 5 Pfd. Wasser zufügt. Mit dieser Lösung wird das zu versilbernde Glas übergossen, welches in einem eisernen Kasten liegt, der auf dem Wasserbade steht und den man mit einem Stücke Wachstuch ausgekleidet hat. Man erwärmt auf  $66^{\circ}\text{C}$ . und erhält binnen 10 bis 20 Minuten eine Versilberung auf der ganzen Fläche. Um dieselbe zu verstärken, giesst man die erste Lösung ab und bringt eine zweite, ganz wie die erste bereitete, darauf, welcher nur statt  $1\frac{1}{6}$  Unze  $2\frac{1}{8}$  Unzen Weinsäure bei der Anfertigung zugesetzt wurden; nach 20 Minuten längstens ist der Silberabsatz vollendet und genügend stark. Man wäscht ihn ab, trocknet und überzieht ihn mit einem schwarzen Oelfirniss. Ein Referent über diese Versilberung bezweifelt, dass bei der grossen Verschiedenheit der Ausdehnung durch die Wärme von Glas und Silber diese Spiegelbelegung dauernd haften werde bei grösseren Stücken. Diese Befürchtung scheint bislang durch die Praxis nirgends gerechtfertigt, und es sind bereits, z. B. in Genf, Fabriken auf dies Verfahren begründet.

Masse <sup>1)</sup> schlägt vor das Doppelsalz von citronsaurem Magnesia-Ammoniak mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser als Versilberungsflüssigkeit unter Anwendung einer schwachen galvanischen Batterie. Er bereitet eine concentrirte Lösung von Citronsäure, theilt diese in zwei Hälften, sättigt die eine mit kohlenaurer Magnesia in der Wärme so lange Aufbrausen sich zeigt, filtrirt, setzt die zweite Hälfte der Citronsäure zu, sättigt bis zur alkalischen Reaction mit Ammoniak, digerirt auf je 1 Pfd. des Doppelsalzes mit  $\frac{1}{10}$  Pfd. frisch gefälltem Silberoxyd, setzt 3 Pfd. Wasser zu, digerirt bei gelinder Wärme, um den Ueberschuss des Ammoniaks zu verflüchtigen, verdünnt mit dem zweifachen Volumen Wasser und lässt 24 Stunden stehen. Die meisten Metalle überziehen sich beim Eintauchen in diese Flüssigkeit mit einer glänzenden Silberschicht. Wenn man einen Spiegel bilden will, umgiebt man den Rand der Glastafel mit einem Kupferstreifen und verbindet diesen, so wie eine in die Versilberungsflüssigkeit parallel eingesenkte Platinplatte mit den Polen einer schwachen galvanischen Säule.

Wagner <sup>2)</sup> empfiehlt aufs Neue die Anwendung ätherischer Oele zur Silberreduction, jedoch nur solcher, welche Gemenge von Aldehyden mit Kohlenwasserstoffen sind, wie Römisch-Kümmelöl und Rautenöl, aus denen man aber den Kohlenwasserstoff, der zum Absatz harziger Substanz mit dem Silber Veranlassung giebt, zuerst entfernt. Wenn man Rautenöl mit einer concentrirten wässerigen Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron schüttelt, so scheidet sich sofort alles Caprinsäurealdehyd (s. d. Art.) in Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Natron ab. Dies löst man in Wasser, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure, welche das gereinigte Oel aus der Verbindung abscheidet und frei von jeder verharzbaren Substanz liefert. In weingeistigem Ammoniak gelöst, reducirt es das Silber, indem sich Caprinsäure bildet. Sassafrasöl reducirt ebenfalls sehr gut, ist aber nicht so leicht zu reinigen.

Die Versilberung von Porcellan und Glas geschieht, wo dieselbe eine grössere Festigkeit erfordert, auf mechanischem Wege durch Einbrennen. Es bestehen hierfür sehr mannigfache Vorschriften; eine bewährte Methode ist, salpetersaure Silberlösung durch kohlensaures Ammoniak zu fällen, den Niederschlag mit destillirtem Wasser auszuwaschen, an der Luft zu

<sup>1)</sup> Ebendas. Bd. CLI, S. 465. — <sup>2)</sup> Handb. d. Technol. Bd. II, S. 355.

trocknen und 200 Thle. kohlen-saures Silber mit 1 Thl. feingeriebenem basisch-salpetersauren Wismuthoxyd sorgfältig unter Terpentinöl zusammenzureiben. Das getrocknete Pulver reibt man mit Dicköl (an der Luft durch Oxydation dick und zähe gewordenem Spicköl) an, und trägt es mit dem Pinsel auf. Nach dem Trocknen wird es in der Muffel eingebrannt; das Feuer darf nicht zu stark sein, weil sich sonst bisweilen gelbe Ränder bilden. Es giebt eine Lage von mattem Silber, die sich mit dem Polirzahn von Achat, den man mit Seifenwasser benetzt, gut poliren lässt. Solche Waaren laufen leicht an, sie sind aber mit einem wollenen Lappchen, das man mit Cyankaliumlösung befeuchtet hat, auch sehr leicht zu reinigen. Rousseau<sup>1)</sup> hat deshalb vorgeschlagen, erst eine Silberschicht aufzutragen und einzubrennen, und diese dann mit einer ganz dünnen Goldlage zu bemalen. Wird diese dann bei starkem Feuer eingebrannt, so bildet sich oberflächlich eine Silbergoldlegirung, die bei dem schwachen Goldgehalt und der stark färbenden Kraft des Silbers weiss erscheint, und dennoch für Schwefelwasserstoff wenig empfindlich ist.

Das mechanische Belegen anderer Metalle mit Silber ist unter dem Art. Plattiren, Bd. VI, S. 609, beschrieben worden. Die galvanische Versilberung s. bei Art. Galvanoplastik, Bd. III, S. 310 ff.

Unter dem Namen oxydirtes oder galvanisirtes Silber versteht man oberflächlich mit Schwefelsilber durch Eintauchen des hoch polirten Gegenstandes in Lösungen von Schwefelalkalimetall überzogenes Silber. Man pflegt die silbernen Gegenstände meist zuerst stellenweise mit Gold auf galvanischem Wege zu verzieren, dann die durch Firniss gegen die Vergoldung geschützten Stellen ganz oder theilweise von dem Firniss zu befreien, in Schwefelleberlösung einzutauchen, abzuwaschen, sobald der gewünschte Farbenton erreicht ist, und durch Glanzschleifen zu poliren. Wenn man die Silberfläche vorher mit salpetersaurem Quecksilberoxydul amalgamirt, so wird die aus Schwefelsilber und Schwefelquecksilber bestehende tiefer eindringende Färbung fast schwarz, mit in Essig geglühtem Kupfervitriol und Salmiak kann man auf ähnliche Weise dem Silber eine braune Farbe ertheilen.

Das Silber wird auch angewandt, um das Haar zu färben, um Wäsche zu zeichnen u. s. w. (s. Art. Salpetersaures Silberoxyd d. Bd. S. 171; Schwarzbeize s. d. Bd. S. 401).

Flecken von metallischem Silber, welche durch Einwirkung von Silbersalzen auf die Haut entstanden sind oder sich in Leinen- oder Baumwollenzug befinden, so wie die durch salpetersaures Silber, welches als Dinte zum Zeichnen von Wäsche benutzt wurde, hervorgebrachten Schriftzeichen lassen sich auf verschiedene Weise entfernen, von der Haut, wenn keine verletzten Stellen vorhanden, am bequemsten, indem man mit einem Stückchen Cyankalium die benetzte Stelle reibt oder auch nur starke Cyankaliumlösung darauf tupft. Herapath<sup>2)</sup> und Brieger<sup>3)</sup> empfehlen die Flecken mit Jodtinctur zu betupfen und das entstandene Jodsilber mit unterschwefligsaurem Natronlösung oder mit verdünnter Aetzlauge aufzulösen, sie behaupten, dass dieses Verfahren rascher zum Ziele führe. Smith<sup>4)</sup> findet, dass man durch eine concen-

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CIV, S. 204. — <sup>2)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CVI, S. 244. — <sup>3)</sup> Jahrb. d. prakt. Pharm. Bd. XX, S. 90; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 635. — <sup>4)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CVI, S. 245.

trirte Lösung von Chlorkalk, welcher das Silber in Chlorsilber verwandelt, und durch Lösen desselben in Ammoniak besser den Zweck erreiche. Richtig ist es, dass man in allen Fällen, wo die Auflösung nicht sofort vollständig gelingt, am besten thut, durch Anwendung des Lösungsmittels das oberflächlich gebildete Jod- oder Chlorsilber wegzunehmen und die Manipulation sofort zu wiederholen. Lacombe<sup>1)</sup> empfiehlt die Anwendung einer Mischung aus gleichen Theilen Salmiak und Quecksilberchlorid in dem zehnfachen Gewicht Wasser gelöst. V.

**Silber, Erkennung und Bestimmung.** Das Silber kann für sich wie in seinen Verbindungen sowohl auf nassem Wege, wie vor dem Löthrohr leicht erkannt werden, selbst wenn es nur in sehr geringer Menge vorhanden ist. Die löslichen Silbersalze werden in neutraler, saurer und basischer Lösung sämmtlich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und das Silber fällt vollständig als Chlorsilber nieder als ein weisser käsiger Niederschlag, der sich an dem Licht leicht schwärzt und in Ammoniak leicht löslich ist. Dieser Niederschlag unterscheidet sich von dem durch Salzsäure in Quecksilberoxydulsalzen erzeugten dadurch, dass er sich nicht beim Uebergiessen mit Ammoniak schwärzt, sondern leicht auflöst; von dem in Wasser nur schwer löslichen, aber nicht unlöslichen Bleichlorid durch seine Unlöslichkeit auch in kochendem Wasser und seine leichte Auflösung in Ammoniak. Bromkalium fällt gelblich-weisses Bromsilber, unlöslich in Säuren und in verdünntem Ammoniak, löslich in concentrirtem Ammoniak. Jodkalium bildet in Silbersalzen einen gelblich weissen Niederschlag, der unlöslich ist in verdünnten Säuren, und kaum etwas löslich in concentrirtem Ammoniak. Die Niederschläge von Chlor-, Brom- und Jodsilber lösen sich leicht in Cyankalium, wie in unterschwefligsaurem Natron. Kalihydrat fällt aus den löslichen Silbersalzen Silberoxyd, welches in dem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslich ist, aber von Ammoniak leicht aufgelöst wird. Einfach-kohlensaures Natron schlägt das Silber als kohlensaures Salz mit weisser Farbe nieder, die beim Ansammeln des Niederschlags sehr bald ins Gelbe übergeht. Cyanwasserstoff und Cyankalium fällen einen käsigen weissen Niederschlag von Cyansilber, derselbe löst sich nicht in verdünnten Säuren, ist jedoch in einem Ueberschuss von Cyankalium sehr leicht löslich, Säuren schlagen aus dieser Lösung wieder weisses in Säuren nicht lösliches Cyansilber nieder. Kohlensaures Ammoniak erzeugt in Silbersalzen einen gelben Niederschlag, der im Ueberschuss leicht löslich ist. Phosphorsaures Natron erzeugt in neutraler Silberlösung einen gelben Niederschlag; die überstehende Flüssigkeit reagirt sauer, in Ammoniak ist der Niederschlag leicht löslich, ebenso in Salpetersäure. Beim Neutralisiren jeder der Lösungen erscheint, so lange nicht eine sehr grosse Menge von Ammoniaksalz mit in Auflösung sich befindet, der Niederschlag stets mit der gelben Farbe wieder. Pyrophosphorsaures Natron erzeugt einen weissen, ebenfalls in freiem Ammoniak und freier Salpetersäure löslichen Niederschlag, der bei der Neutralisation der Lösung wieder mit weisser Farbe gefällt wird. Chromsaures Kali erzeugt in neutralen nicht zu verdünnten Silberlösungen einen rothen Niederschlag, der in Ammoniak, verdünnter Salpetersäure und selbst in sehr viel Wasser lös-

<sup>1)</sup> Ebendas. Bd. CXLVII, S. 158.

lich ist. Gelbes Blutlaugensalz giebt in den Silberlösungen einen weissen Niederschlag von Silberferrocyanür, rothes Blutlaugensalz einen braunrothen von Silberferridecyanid.

Schwefelwasserstoff fällt aus neutralen, sauren und basischen Silberlösungen alles Silber als schwarzes Schwefelsilber, welches weder in Schwefelammonium, noch in Ammoniak oder Cyankalium löslich ist.

Metallisches Zink schlägt aus allen Silberlösungen das Silber nieder, indem sich zuerst ein schwarzes Pulver darauf absetzt, dann aber scheidet sich das Silber, wenn es nicht mehr unmittelbar das Zink berührt, grau, zuletzt fast weiss aus. Auch der Niederschlag von Chlorsilber, feucht auf Zink gebracht, reducirt sich sehr schnell zu grauweissem Silberpulver, ebenso geschmolzenes Chlorsilber, bei Gegenwart von verdünnter Säure.

Blei und Zinn sollen, nach Fischer<sup>1)</sup>, das Silber am schnellsten aus seiner salpetersauren Lösung niederschlagen, die übrigen leichter oxydirbaren Metalle fallen es in folgender Ordnung: Kadmium, Zink, Kupfer, Wismuth, Antimon, Arsen, Quecksilber. Auch Eisen, Mangan und Tellur reduciren die salpetersaure Lösung. Chlorsilber, mit Wasser übergossen, wird durch Eisen wie durch Zink reducirt. Die anderen Metalle wirken nur unter angesäuertem Wasser. Kupfer reducirt auch die Lösung von Chlorsilber in Ammoniak oder auch Chlorsilber, welches nur mit Ammoniak, aber weit weniger als zu seiner Lösung erforderlich, übergossen worden ist (E. Hornung).

Schweflige Säure in eine wässrige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet, erzeugt einen weissen Niederschlag von schwefligsaurem Silberoxyd, welches nur wenig löslich in Wasser ist. Kocht man die Flüssigkeit, so zerfällt das Salz in metallisches Silber und schwefelsaures Salz; bleibt ein Ueberschuss von schwefliger Säure in der Flüssigkeit, so trübt sie sich bei längerem Stehen aufs Neue, ohne dass jedoch alles Silber ausgefällt wird. Nach Vogel soll das ausgeschiedene Silber meist Schwefelsilber enthalten.

Die unterschweflige Säure hat eine sehr grosse Verwandtschaft zu Silberoxyd, das entstehende Salz ist aber sehr leicht zersetzbar, indem sich Schwefelsilber und schwefelsaures Salz bildet. Trägt man in die Lösung von unterschwefliger Säure, die man erhält, wenn unterschwefligsaurer Baryt mit Schwefelsäure eben zerlegt wird, Chlorsilber, so löst sich dieses sofort, und die Flüssigkeit nimmt den eigenthümlich süssen Geschmack des unterschwefligsauren Silberoxyds an. Versetzt man die filtrirte Lösung mit Alkohol, so schlägt sich unterschwefligsaures Silberoxyd nieder, das Salz zerfällt leicht in Schwefelsilber und schwefelsaures Silberoxyd. Giesst man in eine verdünnte salpetersaure Silberlösung allmählig unterschwefligsaure Natronlösung, so bildet sich zuerst ein weisser Niederschlag, der sich beim Umrühren löst, setzt man mehr von dem Fällungsmittel hinzu, aber nicht soviel, dass alles Silbersalz zersetzt wird, so bildet sich ein grauer Niederschlag. Die Flüssigkeit schmeckt süss nach aufgelöstem unterschwefligsauren Silberoxyd, und wird durch Salzsäure und Chlorüre nicht gefällt.

Phosphorige Säure reducirt die löslichen Silbersalze besonders rasch beim Erwärmen. Eisenoxydulsalze schlagen Silber aus seinen

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. d. Phys. Bd. VI, S. 43.

Lösungen nieder, indem sie sich oxydiren, kocht man aber die Oxydsalzlösung mit dem Silberpulver, so löst sich dieses wieder unter Reduction des Eisenoxydsalzes zu Oxydul.

Der Auszug von Galläpfeln bringt nicht sogleich einen Niederschlag in Silbersalzlösung hervor, bei längerem Stehen oder rascher beim Erwärmen scheidet sich metallisches Silber als schwarzes Pulver ab, oder überzieht als eine glänzende schwarze Haut die Wände des Glases.

Tropft man Galläpfelgerbsäure in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der bald grau wird und aus metallischem Silber besteht; giesst man aber tropfenweise salpetersaures Silberoxyd in eine Gerbsäurelösung, so entsteht ein reichlicher brauner Niederschlag, der in verdünnter kalter Salpetersäure mit gelber, in Ammoniak mit rothbrauner Farbe löslich ist. Essigsäure löst diesen Niederschlag nicht, und nach der Behandlung hiermit ist er auch in Ammoniak unlöslich.

Die Lösung von Gallussäure wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht sofort gefällt, aber wenn die Mischung stehen bleibt, scheiden sich allmählig Flittern von metallischem Silber ab und die Lösung wird braunroth. Gallussaures Alkali fällt aus salpetersaurer Silberoxydlösung einen schwarzen Niederschlag, der in Ammoniak und kalter Salpetersäure unlöslich ist, in warmer Säure sich aber mit rothbrauner Farbe löst.

Pyrogallussäure reducirt die Silbersalze sogleich.

Schmilzt man Silbersalze mit etwas Soda, so erhält man schöne, weissglänzende Silberkugeln. In Borax auf Platindraht in der äusseren Flamme behandelt, werden die Silberoxydverbindungen und zum Theil auch Silber selbst gelöst und das Glas wird opalartig oder milchweiss, während ein Theil des Silbers metallisch bleibt. In der inneren Flamme findet vollständige Reduction statt. Phosphorsalz liefert damit in der oxydirenden Flamme ein gegen Tageslicht gehalten gelblich, gegen Kerzenlicht röthlich durchscheinendes Glas. Bei grösserem Silbergehalt erscheint das Glas opalartig.

In Silbermünzen erkennt man ihre Echtheit und den Silbergehalt, indem man dieselben auf dem Probirstein streicht, die Farbe des Striches mit dem von Probirnadeln mit bekanntem Silbergehalt (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 52) vergleicht, durch einen Tropfen Salpetersäure löst und dann einen Tropfen Kochsalzlösung hinzufügt, welche Chlorsilber niederschlägt. Aus der Menge und Feinheit oder der flockigen Beschaffenheit des Niederschlages lässt sich annähernd der Silbergehalt schätzen. Runge <sup>1)</sup> hat gezeigt, dass, wenn man Silber oder Silberlegirungen, die mindestens die Hälfte ihres Gewichtes an Silber enthalten, mit einer Lösung von  $1\frac{1}{2}$  Thl. saurem chromsauren Kali in 16 Thln. Wasser und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure betupft, sofort ein purpurrother sehr charakteristischer Fleck von chromsaurem Silberoxyd entsteht; Neusilber, Zinn und Kupfer bleiben unter dieser Flüssigkeit blank. Die anderen gewöhnlichen Metalle werden zwar angegriffen, aber nicht roth. Bei geringhaltigen Legirungen ist die Probe nicht anwendbar, wenn dieselben aber auf der Oberfläche durch das Ansieden mit einer

<sup>1)</sup> Polyt. Centralbl. 1848, S. 270; Dingl. polyt. Journ. Bd. CVIII, S. 464.

Schicht Silber bedeckt sind, zeigt sich bei Berührung mit Chromsäure der rothe Fleck sofort.

Die quantitative Bestimmung des Silbers ist wegen des Verhaltens von Chlorsilber, welches in mässig sauren Lösungen vollkommen unauflöslich ist, im Allgemeinen sehr einfach und leicht. Man versetzt die mit etwas Salpetersäure sauer gemachte Lösung von Silber so lange mit reiner Salzsäure, als noch ein Niederschlag entsteht, und fügt dann noch etwas mehr dieser Säure hinzu. Die Lösung ist vorläufig mit Salpetersäure anzusäuern, weil das Chlorsilber sich besser aus der sauren Lösung absetzt und ein etwa vorhandener Ueberschuss an Ammoniak seine Fällung gänzlich verhindern würde. Einen sehr grossen Ueberschuss von Salzsäure zu einer concentrirten Silberlösung zuzusetzen, muss man vermeiden, weil das Chlorsilber in starker Salzsäure nicht unlöslich ist (s. Art. Silberchlorid). Man hat übrigens hierdurch keinen grossen Fehler zu befürchten, weil die Löslichkeit schon bei mässiger Verdünnung sehr gering wird, namentlich in der Kälte. Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorammonium zur Fällung zu verwenden, ist nicht rätlich, weil bei Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses, namentlich des letzten Salzes, etwas Chlorsilber gelöst bleibt. Seine Löslichkeit in neutralen Flüssigkeiten, welche grössere Mengen der Verbindung des Chlors mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden enthalten, ist in der Wärme noch um so viel bedeutender als in der Kälte, dass sich beim Erkalten würfelförmige Krystalle von Doppelverbindungen ausscheiden. Bei vorhandener freier Säure können diese nicht bestehen und die Löslichkeit des Chlorsilbers ist daher in angesäuerten Lösungen bedeutend geringer. Sind jene Salze in grosser Menge in einer Lösung vorhanden, so dampft man dieselbe fast bis zur Trockniss ab und erhitzt den Rückstand mit einem Ueberschuss von starker Salpetersäure. Die alkalischen Chlormetalle werden dadurch in salpetersaure Salze verwandelt, und in der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit ist das nicht zersetzte Chlorsilber sehr wenig löslich (Gay-Lussac und Liebig<sup>1)</sup>. Mulder<sup>2)</sup> hat neuerdings gezeigt, dass selbst salpetersaures Natron, sowie die salpetersauren Salze von Kalk, Baryt, Magnesia und Ammoniak eine auflösende Kraft auf das Chlorsilber ausüben, auch bei Gegenwart von freier Salpetersäure und zwar um so mehr, je concentrirter die Flüssigkeit und je höher die Temperatur, so dass diese Eigenschaft beachtet werden muss, wenn völlig richtige Resultate bei der Fällung von Chlorsilber erstrebt werden. Nach Mulder lässt sich in Wasser noch  $\frac{1}{1000000}$  Silber durch Salzsäure nachweisen, die Hälfte ist nicht mehr zu erkennen. Ebenso empfindlich ist die Reaction, wenn etwas Salpetersäure zugegen ist. Befindet sich dagegen 0,787 Grm. salpetersaures Natron in 100 C. C. Wasser und einigen C. C. Salpetersäure aufgelöst, so verursachen diese bei 15° bis 17° C. die Lösung von 1,3 Mgrm. Chlorsilber. Wurden in derselben Flüssigkeit 2 Grm. salpetersaures Natron mehr gelöst, so blieben 2,5 Mgrm. Chlorsilber in Lösung. Wurden statt 100 C. C. Wasser 200 C. C. angewandt, so lösten sich 1,9 Mgrm. Chlorsilber in 0,787 Grm. salpetersaurem Natron. War die Temperatur der Lösung von 0,787 Grm. salpetersaures Natron in

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXV, p. 289. — <sup>2)</sup> Die Silberprobir-methode, chemisch untersucht von Mulder, deutsch von Grimm, Leipzig 1859, S. 29 u. 218.



100 C. C. Wasser 5° C., so lösten sich nur 0,86 Mgrm. Chlorsilber; war die Temperatur 50° C., so blieben 3,9 Mgrm. Chlorsilber gelöst. Schon Gay-Lussac<sup>1)</sup> hat hiervon eine Andeutung gegeben.

Man muss darauf achten, dass man zuerst etwas weniger Salzsäure zusetzt, als zur Fällung des Silbers erforderlich, weil sich dann ein flockiger Niederschlag bildet, der den zuletzt entstehenden feinen Niederschlag beim wiederholten Umrühren einhüllt, mit sich niederreißt und so das Klarwerden der Flüssigkeit sehr befördert. Man thut gut, kalt zu fällen und die Lösung nach lebhaftem Rühren oder Schütteln 12 Stunden kalt im Dunkeln stehen zu lassen, damit sie sich völlig klärt und von dem Niederschlag abgegossen werden kann. Diesen übergießt man mit siedendem Wasser, dem man etwas Salpetersäure zugesetzt hat, weil das Chlorsilber sonst leicht durch das Filter geht. In starker, siedender Salzsäure ist das Chlorsilber so löslich, dass beim Erkalten kleine Octaëder von Chlorsilber herankrystallisiren, und nach Pierre<sup>2)</sup> bedarf 1 Thl. Chlorsilber 200 Thle. rauchende und 600 Thle. mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Salzsäure zur Lösung.

Das Chlorsilber sammelt man, nachdem man einige Male heisses Wasser aufgegossen und nach dem Absetzen des Niederschlages abgegossen hat, auf einem möglichst kleinen Filter, wäscht es vollends aus, trocknet, bringt das Chlorsilber so vollständig als möglich in einen kleinen tarirten Porcellantiegel, verbrennt das Filter auf dem Tiegeldeckel, wirft den kohlenfreien Rückstand dazu, erhitzt bis zum beginnenden Schmelzen und wiegt. Erst bei sehr starkem Schmelzen entweicht Chlor. War das pulverige Chlorsilber nicht ganz trocken, so spritzt es sehr leicht. Man darf das Filter beim Glühen nicht in Berührung mit Chlorsilber lassen, weil sonst etwas Silber reducirt und ein zu geringes Gewicht gefunden wird. Es ist daher nothwendig, das Chlorsilber so vollständig wie möglich vom Filter zu entfernen und das Filter, wie angegeben, für sich zu verbrennen. Um sicher zu sein, keinen Verlust an Chlor erlitten zu haben, übergießt man die Filterasche mit einigen Tropfen Königswasser, lässt verdampfen und erhitzt zuletzt zum Schmelzen. Um das geschmolzene Chlorsilber nach dem Wägen, ohne den Tiegel zu beschädigen, leicht entfernen zu können, legt man ein Stückchen Zink oder Eisen darauf und giesst etwas angesäuertes Wasser hinzu.

Durch den Einfluss des Lichts wird das Chlorsilber schwarz und verliert eine Spur Chlor, die jedoch so unbedeutend ist, dass man es nicht leicht bei der Wägung zu bemerken im Stande ist. Bei der Beschreibung des Verfahrens zur Silberprobe auf nassem Wege werden wir jedoch sehen, dass das entweichende Chlor dort eine fehlerhafte Bestimmung veranlassen kann (s. S. 926).

Aus den angeführten Gründen kann es räthlich erscheinen, geringe Mengen von Silber bei Gegenwart von grossen Mengen Alkali oder alkalischer Erden durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zu fällen. Hat man durch Schwefelwasserstoff gefällt und rasch auf einem gewogenen Filter filtrirt, so kann man das Schwefelsilber trocknen und wiegen, hat man aber durch Schwefelammonium den Niederschlag bewirkt, so muss man das Schwefelsilber, weil man stets die Einmischung von freiem Schwefel zu fürchten hat, mit heisser Salpeter-

<sup>1)</sup> Verfahren, das Silber auf nassem Wege zu probiren, bearbeitet von Liebig, Braunschweig 1833, S. 13. Note. — <sup>2)</sup> Journ. d. pharm. [3.] Bd. XII, S. 237.

säure digeriren, bis nur noch gelber Schwefel zurückbleibt, und die verdünnte Lösung mit Salzsäure fällen.

Löwe <sup>1)</sup> fällt das Silber aus der Lösung als Schwefelsilber, entfernt aber den etwa beigemengten freien Schwefel durch schwefligsaures Natron unter Zusatz von wenig unterschwefligsaurem Salz, und wägt nach dem Trocknen.

Häufig bleibt beim Glühen der Verbindungen reines metallisches Silber zurück, und kann so bestimmt werden, so namentlich in den Verbindungen mit organischen Substanzen. Es ist hier bei Luftzutritt hinreichend lange zu glühen, damit nicht Silbercarburet (s. d.) zurückbleibt, beim Behandeln mit Salpetersäure muss der Rückstand sich vollständig lösen. Manche Silberverbindungen zersetzen sich beim Glühen unter heftiger Gasentwicklung, selbst unter Feuererscheinung, und mit mehr oder weniger heftiger Detonation.

Die Trennung des Silbers von anderen Metallen hat wegen der Unlöslichkeit des Chlorsilbers keine Schwierigkeiten, da nur das Quecksilberchlorür auch so unlöslich ist. Von Quecksilberoxydul ist es daher weniger leicht als von anderen Metalloxyden zu trennen; man pflegt ersteres stets durch Digestion mit starker Salpetersäure in der Wärme in Oxyd zu verwandeln, weil das Quecksilberoxyd wegen der Löslichkeit des Quecksilberchlorids sich von dem Silberoxyd leicht durch Salzsäure trennen lässt. Es ist dabei nur zu beachten, dass Chlorsilber zwar in einer Lösung von Quecksilberchlorid sehr wenig, in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd aber ziemlich löslich ist <sup>2)</sup>. Man muss daher der Lösung so viel Salzsäure oder Chlornatrium zusetzen, dass nicht allein das Silber, sondern auch das Quecksilber genügend Chlor vorfindet, um sich damit in Chlorid zu verwandeln. Es setzt sich häufig aus solchen Lösungen das Chlorsilber nur sehr langsam klar ab, übrigens lässt sich das Quecksilberchlorid ohne besondere Schwierigkeit vollständig auswaschen, und das ausgewaschene Chlorsilber färbt sich dann durch den Einfluss des Lichts eben so leicht wie gewöhnlich, während, wenn das Quecksilberchlorid nicht entfernt worden ist, sich das Chlorsilber wenig oder nicht am Lichte schwärzt (s. Weiteres hierüber unten bei der Silberprobe auf nassem Wege S. 914). Setzt man der gemengten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberoxyd essigsaures Natron (Gay-Lussac) oder Ammoniak und Essigsäure zu (Levol), so bildet sich salpetersaures Alkali und essigsaures Quecksilberoxyd. In letzterem ist das Chlorsilber sehr wenig löslich, und es reicht dann aus, wenn nur soviel Salzsäure zugeführt wird, als zur Bildung des Chlorsilbers Verwendung findet.

Wenn Silber zugleich mit Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismuth und Kadmium vorkommt, so trennt man das Blei und Wismuth, indem man die salpetersaure Lösung mit kohlensaurem Natron eben sättigt und alsdann so viel Cyankaliumlösung hinzufügt, bis die anderen Metalle gelöst sind, und nur kohlensaures Blei und Wismuthoxyd zurückbleiben, freilich durch Auswaschen nicht ganz von Alkali zu befreien. Durch Uebersättigen des Filtrats mit verdünnter Salpetersäure wird unlösliches Cyansilber gefällt (Fresenius und Haidlen). Das

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVII, S. 73. — <sup>2)</sup> Wackenroder; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 317, u. Liebig, ebendas. Bd. LXXXI, S. 128.

Cyansilber muss bei vollem Luftzutritt anhaltend geglüht werden, weil sonst leicht Paracyansilber davon eingeschlossen wird und unzersetzt bleibt.

Von dem Wismuth kann man das Silber in Lösungen auch durch kohlen-saures Ammoniak trennen, welches, im Ueberschuss zugesetzt, Silber leicht löst, das kohlen-saure Wismuth zurücklässt.

Von Blei lässt sich das Silber, wenn wenig Blei vorhanden, bei genügender Verdünnung der Lösung durch Salzsäure, die man nicht in beträchtlichen Ueberschuss zufügt, wohl trennen. Leichter noch, wenn man essig-saures Natron zusetzt, weil das Chlorblei darin viel löslicher ist. Chlorsilber und Chlorblei lassen sich aber auch gut von einander durch Ammoniak trennen, wenn man nur beachtet, dass der Niederschlag frisch und bei Lichtabschluss gefällt worden ist. Die Abscheidung des Bleies durch Schwefelsäure ist nicht zu empfehlen wegen der Schwerlöslichkeit des schwefel-sauren Silbers.

Die Trennung des Silbers von Quecksilber und Wismuth im metallischen Zustande lässt sich sehr gut bewerkstelligen, wenn man die Legirung in eine Kugelhöhle bringt und Chlorgas in der Hitze darüber leitet, wobei die Chloride von Quecksilber und Wismuth sich verflüchtigen. Antimon und Arsen werden auf dieselbe Weise leicht als flüchtige Chloride ausgetrieben. Will man dann das Chlorsilber in metallisches Silber verwandeln, so leitet man in derselben Kugelhöhle Wasserstoff darüber und erhitzt.

Von den in Schwefelammonium löslichen Schwefelmetallen kann das Silber durch jenes Lösungsmittel getrennt werden, wenn der Fällung durch Salzsäure aus der verdünnten Lösung irgend ein Grund entgegenstehen sollte und man es daher als Schwefelsilber gefällt hat.

Von allen unedlen Metallen wird das Silber auch häufig durch das Abtreiben auf der Capelle (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 50 u. 1ste Aufl. Art. Probiren Bd. V, S. 657) jedoch ohne grosse Genauigkeit (2te Aufl. Bd. I, S. 58) getrennt. Finden sich in anderen Substanzen sehr kleine Mengen von Silber, so ist dennoch ihre Nachweisung oft auf keine Art leichter und sicherer als durch die Cupellation (Malaguti und Durocher<sup>1)</sup>).

Diese in den Münzstätten früher allein übliche Bestimmungsmethode des Silbers ward 1830 durch die von Gay-Lussac vorgeschlagene maassanalytische ersetzt, die er vollkommen ausgebildet in einer für die Praxis der Münzstätten berechneten Form<sup>2)</sup> mittheilte. Dieselbe gestattet, mit Schnelligkeit die Menge des in einer Legirung enthaltenen Silbers mit einer sehr grossen Genauigkeit auf so leichte Weise zu bestimmen, dass selbst in chemischen Arbeiten wenig Geübte dieselbe leicht erlernen, und nur in ganz einzelnen Fällen sind besondere Hindernisse bei der Analyse von Legirungen nach dieser Methode zu überwinden. Es ist ein glänzender Beweis für die Brauchbarkeit der Methode, dass sie in 25 Jahren keine Abänderung erfahren und dass kaum Bemerkungen dazu gemacht werden konnten. Aber in neuester Zeit hat Mulder<sup>3)</sup> eine Reihe von Beobachtungen veröffentlicht und

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XXIX, p. 689; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 629.

<sup>2)</sup> Instr. sur l'essai des mat. d'argent par la voie humide, Paris 1832, par Gay-Lussac; Deutsch: Vollständiger Unterricht über das Verfahren von Gay-Lussac, Silber auf nassem Wege zu probiren, bearbeitet von Liebig, Braunschweig 1833.

<sup>3)</sup> Die Silberprobirmethode, chemisch untersucht von Mulder, übersetzt von Grimm, Leipzig 1859.

mit Erläuterungen versehen, die die grösste Aufmerksamkeit verdienen, weil sie einmal wissenschaftlich manche Umstände erklären und begründen, die von vielen Probirern wahrgenommen und zu vermeiden versucht wurden, ohne dass sie sich genaue Rechenschaft darüber zu geben vermocht hätten; andererseits aber weil sie zeigen, bis zu welcher Genauigkeit man mit der Gay-Lussac'schen Probirung auf nassem Wege gelangen kann, wenn man alle leicht zu vermeidenden schädlichen Einwirkungen beseitigt. Es ist mit Bestimmtheit die Richtigkeit der Probe bis auf  $\frac{1}{10}$  Mgrm. zu garantiren, wenn man keine der vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln versäumt.

Das Gay-Lussac'sche Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dass man sich eine Normal-Kochsalzlösung bereitet, welche, bei einer bestimmten Temperatur gemessen, in 100 C.C. soviel Chlornatrium enthält, dass dadurch genau 1,000 Grm. chemisch reines Silber in Salpetersäure gelöst in Chlorsilber verwandelt wird. Man stellt sich ferner durch Vermischen von 100 C.C. der Normalkochsalzlösung mit 900 C.C. destillirtem Wasser die Zehntel-Kochsalzlösung dar, und bedarf ausserdem noch einer Zehntel-Silberlösung, welche 1,000 Grm. reines Silber in Salpetersäure und soviel Wasser gelöst enthält, dass das Volumen der Flüssigkeit 1000 C.C. oder = 1 Liter ist. Die Zehntel-Kochsalzlösung und die Zehntel-Silberlösung besitzen in gleichem Volumen gleiche Stärke, so dass 1 C.C. der letzteren 1 Mgrm. Silber enthält und 1 C.C. von ersterer genau 1 Mgrm. Silber zu fällen vermag.

Man löst 1,000 Grm. chemisch reines Silber in einem mit einem Glasstöpsel verschliessbaren Glase auf, ferner in einem zweiten Glase so viel von der quantitativ zu bestimmenden Silberlegirung, dass darin annähernd 1 Grm. reines Silber enthalten ist, und giebt in jedes der beiden Gläser 100 C.C. der Normal-Kochsalzlösung. Aus der genau 1,000 Grm. reines Silber enthaltenden Lösung wird dadurch alles Silber als Chlorsilber abgeschieden sein, und dieses setzt sich, wenn heftig geschüttelt worden, sofort als käsiger Niederschlag aus der Flüssigkeit ab, die vollkommen klar darüber steht. Aus der zu untersuchenden Lösung wird man, falls sie etwas mehr als 1,000 Grm. Silber enthielt, durch vorsichtigen Zusatz von der Zehntel-Kochsalzlösung noch Silber als Chlorsilber fällen können und seine Menge nach Milligrammen erfahren, wenn man die Anzahl der Cubikcentimeter-Zehntel-Kochsalzlösung zählt, die man noch verwenden muss, um alles Silber zu fällen. Im Falle die abgewogene Menge der Probe weniger Silber als 1,000 Grm. enthielt, wird man zuviel Normal-Kochsalzlösung zugesetzt haben und die Menge des Silbers, welches fehlte, in Milligrammen ermitteln können, indem man die Cubikcentimeter-Zehntel-Silberlösung notirt, welche bei allmählichem Zusetzen noch eine Trübung der durch Schütteln klar gemachten Flüssigkeit hervorbrachte. Die erste Probe dient nur als Controle für den zweiten eigentlichen analytischen Versuch, sie zeigt, dass die Normallösung bei der gerade stattfindenden Temperatur und dem sonstigen Verhältnisse genau und richtig gestellt war, oder wenn man durch Zusatz von Zehntel-Kochsalzlösung noch Niederschläge in der Controlprobe erzeugen konnte, dass die Normallösung nicht genug Kochsalz enthält und dass man hiernach das Resultat bei der eigentlichen Probe corrigiren muss.

Auf den ersten Anblick scheint gegen diese Methode der Umstand

eine gewichtige Einwendung zu gestatten, dass man den Gehalt der zu untersuchenden Legirung an Silber bis auf wenig Tausendtheile bereits kennen muss. In vielen Fällen hat dies in den Münzstätten keine Schwierigkeit, sofern man eben sehr häufig, wie bei der Probirung von Geldsorten, bei den Tiegel- und Stockproben der neu zu fertigenden Münzen den Silbergehalt ganz annähernd kennt. Bei Probirung der anzukaufenden Metalle aber ist dies oft nicht entfernt der Fall. Auch bei der Cupellation war eine annähernde Kenntniss des Silbergehaltes erforderlich (2. Aufl. Bd. I, S. 57), aber da eine Annäherung bis auf etwa 10 oder 15 Proc. genügte, so konnte man sich der Strichprobe auf dem Steine (Bd. I, S. 52) bedienen. Für die nasse Probe muss man den Silbergehalt bis auf 5 bis 6 Tausendtheile genau kennen, dazu reicht weder die Strichprobe und noch weniger Karmarsch's<sup>1)</sup> hydrostatische Probe aus, welche letztere zu sehr falschen Annahmen führt (s. unten S. 957).

Man hat deshalb bisher an den meisten Orten eine Vorprobe durch Cupellation empfohlen. In Münzstätten, wo man wegen der Goldproben und des goldhaltigen Silbers den Probirofen häufig im Gange hat, ist dies nicht unbequem, und hat den Vortheil, dass man etwaigen Goldgehalt dabei sofort bestimmen kann. Uebrigens aber ist es bei weitem am bequemsten, sich der titrirten Kochsalzlösung auch zur Vorprobe zu bedienen. Man bedarf nur einer in  $\frac{1}{5}$  C. C. getheilten Glasröhre mit Quetschhahn von etwa 100 C. C. Inhalt, um binnen wenigen Minuten bis auf 1 oder 2 Tausendtheile genau den Silbergehalt zu bestimmen. Man bringt in ein etwa 150 C. C. fassendes mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenes cylindrisches Glas, wie solche bei der nassen Silberprobe überhaupt gebräuchlich sind, 1,000 Grm. der zu prüfenden Legirung (weiss man, dass dieselbe unter  $\frac{250}{1000}$  Silber enthält, so nehme man 2,000 Grm.), giesst darauf 7 Grm. Salpetersäure von 30° B., löst in der Wärme auf, und lässt so lange von der Kochsalzlösung, die sich in der graduirten in  $\frac{1}{5}$  C. C. getheilten Röhre befindet, zulaufen, bis man keinen Niederschlag mehr bemerkt. Anfangs, wo sich ein dicker käsiger Niederschlag bildet, kann man etwa 10 C. C. auf einmal zulassen, darauf umschwenken und dann annähernd 1 C. C. einlaufen lassen. An dem Aussehen des Niederschlags erkennt sofort jeder Geübte, ob noch viel Silber in Lösung ist, oder ob er vorsichtiger zusetzen muss. Bringen einige Tropfen in der trüben Flüssigkeit nur noch eine dünne milchähnliche Trübung hervor, so setzt man den Glaspfropf auf und schüttelt einen Augenblick heftig. Die Flüssigkeit wird vollkommen klar. Jetzt setzt man nur tropfenweise zu und klärt durch Schütteln nochmals, wenn das blosse Umschwenken die Flüssigkeit nicht mehr hinreichend klärt, um die Wirkung der Normalsalzlösung genau unterscheiden zu können. Man fügt auf diese Weise so lange von derselben hinzu, bis man keinen Niederschlag mehr sieht, und überzeugt sich dann, wieviel man die Grenze überschritten hat, indem man aus einer graduirten Röhre mit Quetschhahn so lange Zehntel-Silberlösung zutröpfelt, als diese noch Trübung veranlasst. Bei einiger Uebung wird man es leicht dahin bringen, die Menge des Kochsalzes stets nur um den Werth von Zwei-, höchstens Dreitausendtheilen Silber zu gross zu

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII, S. 191; Dingl. polyt. Journ. Bd. CVIII, S. 278.

nehmen. Das Titriren beansprucht keine 5 Minuten Zeit und genügt allen Anforderungen.

Bisweilen enthält das zu probirende Silber Quecksilber, Wismuth, Antimon, Zinn oder Blei. Sind von den drei letzteren Metallen nur geringe Mengen vorhanden, so stören sie die Probe nicht. Ist viel Zinn oder Blei zugegen, so bleibt nichts übrig, als die Legirung in concentrirter kochender Schwefelsäure zu lösen. Das Zinn bleibt dann bei dem Zusatz von Kochsalz gelöst und stört gar nicht; war gleichzeitig Gold vorhanden, so bleibt es ungelöst, und ist daher nicht hinderlich, wie bei der Lösung in Salpetersäure durch Bildung von Cassius'schem Purpur, der die Flüssigkeit trübt. Einigermaassen störend bleibt es aber, dass das Chlorsilber viel schwefelsaures Blei nicht einzuhüllen und mit sich niederzureissen vermag, weshalb dann die Flüssigkeit trübe bleibt, und das Ende der Fällung des Silbers durch Kochsalz schwierig zu beobachten ist.

Ist die Menge des Antimons bedeutend, so setzt man der salpetersauren Lösung Weinsäure zu. Die Lösung bleibt bei dem Versuche alsdann klar. Mit Wismuth muss man ebenso verfahren, weil sich sonst Wismuthoxychlorid bildet, was einen Theil des Kochsalzes für sich in Anspruch nimmt und die Flüssigkeit so stark trübt, dass kein Beobachten mehr möglich ist. Sollte man, nachdem die Normal-Kochsalzlösung bereits zugesetzt ist, zweifelhaft sein, ob Wismuth gegenwärtig, so löst man das Chlorsilber in Cyankalium, welches das Wismuthoxychlorid zurücklässt.

Ist Quecksilber auch nur in geringer Menge vorhanden, so hindert es die richtige Titrirung des Silbers, indem sich Quecksilberchlorid bildet, wenn mehr Chlornatrium zugesetzt wird, als eben zur Fällung des Silbers genügt. Man kann aber den Punkt, wo alles Silber eben gefällt ist, nicht beobachten, weil Chlorsilber in salpetersaurem Quecksilber sehr löslich ist. Hat man nur soviel Kochsalz zugesetzt, dass gerade alles Silber in Chlorsilber übergeführt werden konnte, so entsteht auf Zusatz von mehr Kochsalzlösung doch noch eine Trübung, indem sich Quecksilberchlorid bildet, worin das Chlorsilber nicht löslich ist und deshalb sich nun erst abscheidet (s. oben S. 910). Der Zusatz von essigsäurem Natron oder von Ammoniak und Essigsäure zu der salpetersauren Lösung veranlasst die Bildung von essigsäurem Quecksilberoxyd, worin das Chlorsilber nicht löslich ist, und gestattet daher die Titrirung auch von quecksilberhaltiger Silberlösung mit Kochsalz. Das Vorhandensein von Quecksilberchlorid neben Chlorsilber erkennt man leicht an der geringeren Färbung, welche letztere in diesem Falle durch das Licht erleidet. Es kann jedoch mit Wasser alles Quecksilberchlorid leicht ausgewaschen werden. Alsdann färbt sich auch das Chlorsilber wieder leicht durch das Licht. Quecksilberchlorid bietet diesen Schutz gegen die zersetzende Wirkung des Lichts für Chlorsilber nicht.

Enthalten Legirungen mehr als  $\frac{1}{6}$  Gold oder Platin, so muss man sie vor der Behandlung mit mehr Silber legiren und dieses dann bei der Berechnung abziehen, weil sonst Silber in dem unlöslichen Metalle eingeschlossen bleibt. Alle anderen Metalle werden entweder leicht von der Salpetersäure gelöst, ihre Chloride sind in Wasser löslich und ihre Salze üben keine lösende Wirkung auf das Chlorsilber; oder sie sind wie das Gold unlöslich in Salpetersäure und bleiben mit

dem entstehenden Chlorsilberniederschlage gemengt. Will man das Gold hierbei noch bestimmen, so löst man das Chlorsilber in Ammoniak und sammelt das Gold auf einem kleinen Filter, glüht und wiegt es. Es ist hierbei nur zu bedenken, dass, wenn das Licht zersetzend auf das Silberchlorid gewirkt und Silberchlorür gebildet hat, durch Ammoniak das letztere in Chlorid und metallisches Silber zerlegt wird, und dass man deshalb das Gold, welches man von Chlorsilber, das von der Einwirkung des Lichts leicht verändert worden sein kann, trennen will, nachdem man es mit Ammoniak von allem Chlorsilber befreit hat, nochmals mit Salpetersäure extrahiren muss, um die letzten Spuren von Silber zu entfernen. Platinhaltige Lösungen kann man, wenn nur das Silber bestimmt werden soll, recht wohl in Salpetersäure lösen und mit Kochsalzlösung titriren; das sich ganz oder theilweise lösende Platin stört die Fällung des Chlorsilbers nicht, so wenig wie die anderen seltenen, bisweilen in dem Silber neben Platin vorkommenden Metalle, Iridium, Palladium u. s. w. Aber es ist nicht gut, das Chlorsilber aus dem Rückstand von Platin mit Ammoniak ausziehen zu wollen. Man thut, wenn man das Platin bestimmen will, besser, eine Lösung des Silbers in Schwefelsäure vorzunehmen und das zurückbleibende Platin gut auszuwaschen. Ist in dem Silber, wie häufig der Fall, eine Spur von Schwefelsilber enthalten, so löst sich dieses in verdünnter Salpetersäure kaum, concentrirte aber löst dasselbe auf.

Mohr <sup>1)</sup> hat vorgeschlagen, die Kupfersilberlegirung in Salpetersäure zu lösen, mit einem Ueberschuss von Normal-Kochsalzlösung zu versetzen, mit kohlenurem Natron zu übersättigen und zu kochen, bis alles Kupferoxyd schwarz geworden und ausgeschieden sei; endlich die Flüssigkeit mit soviel Wasser zu verdünnen, dass sie 150 C. C. Raum einnimmt, absetzen zu lassen, 50 C. C. klar heraus zu pipettiren, zwei Tropfen chromsaure Kalilösung zuzufügen und nun so lange Zehntelsilberlösung aus einer sehr engen Maassröhre zuzusetzen, bis sich eben rothes chromsaures Silberoxyd zu zeigen beginnt. Dies Verfahren gestattet bei weitem nicht die Genauigkeit, welche mit dem Gay-Lussac'schen leicht erreicht wird, und schliesst in jeder der neu hinzugefügten Manipulationen einen neuen Grund zu Fehlern ein. Als Vorprobe, um den Gehalt annähernd zu bestimmen, würde nichts dagegen einzuwenden sein, aber dazu genügt, wie Mohr selbst (l. c. S. 42) anerkennt, ganz vollkommen das Titriren der salpetersauren Lösung mit Normal-Kochsalzlösung, und dies gelingt schneller und giebt mindestens ebenso genaue Resultate.

Die Normal-Kochsalzlösung bereitet man am leichtesten auf folgende Weise. Man nimmt reines durchsichtiges Steinsalz in groben Stücken oder, in Ermangelung desselben, Kochsalz des Handels. Letzteres muss gereinigt werden, indem man es in möglichst wenig Wasser löst und so lange mit Baryhydratlösung versetzt, als dadurch ein Niederschlag entsteht. Diesen lässt man absetzen, leitet etwas Kohlensäure in die klare Flüssigkeit, um den überschüssig zugesetzten Baryt und den aus Gyps freigewordenen Kalk zu fällen, kocht dann die Lösung einige Zeit, lässt absetzen und filtrirt. Die klare Kochsalzlösung dampft man ein, bis sich eine merkliche Quantität Salz ab-

<sup>1)</sup> Lehrb. der Titrimethode 1855, Bd. II, S. 54.

geschieden hat, und fällt die concentrirte Lösung sofort in eine Flasche, um sie, vor Staub geschützt, erkalten zu lassen. Einfacher stellt man sich jetzt reines Kochsalz dar durch Sättigen von kohlenstoffsaurem Natron (durch Erhitzen von doppelt-kohlenstoffsaurem Natron erhalten) mit reiner Salzsäure, Abdampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes zur Verjagung aller freien Säuren. Die concentrirte Kochsalzlösung, welche vollkommen gesättigt ist und zwischen  $10^{\circ}$  und  $20^{\circ}$  C. in je 100 C.C. 31,84 Grm. Chlornatrium enthält (Liebig <sup>1)</sup>), verdünnt man mit soviel destillirtem Wasser, dass 100 C.C. der verdünnten Lösung 1,000 Grm. Silber zu fällen vermögen. Dies ist der Fall, wenn 0,5417 Grm. Chlornatrium in 100 C.C. der Lösung enthalten sind ( $\text{Ag} : \text{NaCl} = 108 : 58,5 = 1,000 : 0,541666$ ). Da hiernach 0,541666 Gramm Chlornatrium 1 Grm. Silber niederzuschlagen vermögen, so können 31,84 Grm. des Chlorids 58,7815 Grm. Silber fällen, und es müssen die 100 C.C. gesättigter Salzlösung mit 5778,15 C.C. Wasser verdünnt werden, um 5,87815 Liter Flüssigkeit zu erhalten, von der je 100 C.C. gerade so viel Chlornatrium enthalten, um 1,000 Grm. aufgelöstes Silber in Chlorsilber zu verwandeln.

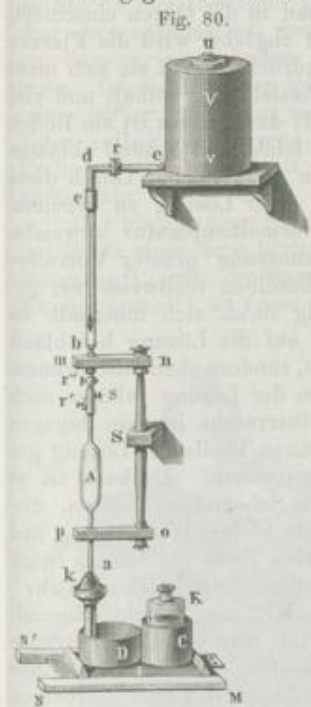
Da man sich nicht begnügen darf, die Normallösung nur nach den angegebenen Verhältnissen aus gesättigter Kochsalzlösung und Wasser zu mischen, sondern durch einige Versuche sich überzeugen muss, ob 100 C.C. der Lösung auch genau 1,000 Grm. chemisch reines Silber fällen, und wenn dies nicht der Fall, dieselbe durch weiteren Zusatz von reinem Wasser oder Kochsalzlösung genau auf die verlangte Stärke bringen muss, womit nicht unbedeutende Arbeit verbunden ist, so thut man gut, sich eine grössere Menge Normallösung auf einmal zu bereiten. Man wählt dazu zweckmässig einen gut gereinigten Schwefelsäureballon, giebt 50 Liter destillirtes Wasser hinein, setzt dann 1 Liter gesättigter Kochsalzlösung zu, spült die Literflasche sowie den Trichter, den man zum Eingiessen benutzt hat, mit  $7\frac{3}{4}$  Liter Wasser nach, legt eine dünne Platte von vulcanisirtem Kautschuk auf die Oeffnung und schliesst mit einem leicht einzusetzenden Kork. Man vermeidet hierdurch, dass kleine Stückchen desselben abbröckeln und in die Flüssigkeit fallen. Das Umschütteln der Lösung, um die vollständigste Mischung zu erzielen, ist in diesen Korbflaschen leicht zu bewerkstelligen. Sie sind meistens so gross, dass noch genügend leerer Raum bleibt, um bei Anwendung der genannten Menge, die für 500 Proben fast ausreicht, ein heftiges Schütteln zu gestatten. Mit der gut gemischten Flüssigkeit spült man die zu den Proben zu benutzende 100 C.C. haltende Pipette (s. u.) aus, füllt dieselbe bis an die Marke und lässt die Flüssigkeit in ein Schüttelglas ablaufen, worin man 1,000 Grm. chemisch reines Silber mit der erforderlichen Genauigkeit abgewogen und in 6 bis 8 C.C. Salpetersäure von  $32^{\circ}$  B. in der Wärme aufgelöst hat. Fände man, dass die 100 C.C. der Kochsalzlösung nicht allein 1,000 Grm. Silber vollständig gefällt hätten, sondern dass man noch z. B.  $3\frac{1}{2}$  C.C. der Zehntel-Silberlösung nach und nach zusetzen und die Fällung des darin enthaltenen Silbers beobachten konnte, so müsste die Lösung offenbar noch verdünnt werden. 100 C.C. derselben vermöchten 1,0035 Grm. Silber

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 300. Das specifische Gewicht einer Lösung von ganz reinem Steinsalz ist bei  $15^{\circ}$  C. = 1,2048; diese Lösung enthält 26,428 Proc. Chlornatrium.



zu fällen. Es würden hiernach 99,651 C. C. der Lösung 1,000 Grm. Silber zu fällen im Stande sein, und es müssen deshalb auf je 99,651 C. C. 0,349 C. C. Wasser oder auf die ganze Masse von 58750 C. C., welche in dem Ballon enthalten sind, 205,8 C. C. Wasser zugesetzt werden, um die geforderte Stärke zu bekommen. Es ist stets besser, sich so einzurichten, dass man Wasser zusetzen muss, als dass man gesättigte Kochsalzlösung zuzufügen gezwungen ist, weil sehr geringe Mengen der letzteren nicht mit Genauigkeit abgemessen werden können und auch schwieriger ohne Verlust einzufüllen und genügend zu vermischen sind. Man stellt nun mit der adjustirten Flüssigkeit genau denselben Versuch nochmals an und corrigirt den Gehalt nöthigenfalls nochmals. Es ist aber dann wünschenswerth, dass die Lösung eher etwas zu schwach als zu stark sei.

Gay-Lussac hat die grosse Vorrathsflasche unmittelbar auf die in beistehender Fig. 80 gezeichnete Weise mit der Maasspipette in Verbindung gesetzt. Es entspringen hieraus eine Menge von Nachthei-



len und Unbequemlichkeiten. Ist das Gefäss V von Glas und am Boden mit einer Tubulatur versehen, so ist es bei der bedeutenden Grösse schwer zu handtiren und sehr zerbrechlich. Man kann freilich leicht, statt durch eine Oeffnung am Boden das Abflussrohr eintreten zu lassen, durch die obere Oeffnung einen bis an den Boden reichenden Heber einführen, sich dann auch einer gewöhnlichen Schwefelsäureflasche im Korbe bedienen, und statt die Röhre u bis auf den Boden des Gefässes zu führen, um dadurch den Luftzutritt beim Abziehen der Flüssigkeit zu gestatten, nur ein kleines Wasserventil, Fig. 81 oder 82, in den Kork setzen. Bei Anwendung der Röhre u tritt nämlich der Uebelstand ein, dass, wenn bereits der grössere Theil der Flüssigkeit verbraucht ist, sich daher viel

Luft in dem Gefässe befindet, bei Steigerung der Temperatur die Luft sich so stark ausdehnt, dass bisweilen viel Flüssigkeit aus dem oberen Ende von u herausgetrieben wird, die Umgebung beschmutzt, und verloren geht. Gay-Lussac hatte deren Anwendung auch nur bei kupfernen, innen mit Asphaltlack überzogenen Vorrathsgefässen empfohlen, und schloss dieselbe dann mit einer Schraube solange der Zutritt frischer Luft nicht erforderlich erschien. Kupferne Gefässe sind aber jedenfalls zu vermeiden. Ein anderer grosser Uebelstand der unmittelbaren Verbindung der grossen Vorrathsflasche mit dem Titrirapparat besteht in

der Schwierigkeit, die Flüssigkeit, wenn sie sich bedeutend abgekühlt hat, wieder auf die geeignete Temperatur zu erwärmen, oder, wie dies im Sommer bisweilen wünschenswerth ist, dieselbe abzukühlen. Gay-Lussac hat deshalb auch vorgeschlagen, eine dreihalsige Flasche von geeigneter Grösse aus der Vorrathsflasche zu füllen, in die eine Oeffnung einen Heber einzusetzen, der bis auf den Boden reicht, und mit dem anderen Ende mit der Pipette *A* verbunden ist; in die zweite Oeffnung ein Thermometer einzusenken und die dritte nach der Füllung mit Normal-Kochsalzlösung zu verschliessen, den ganzen Apparat aber in ein metallenes Gefäss zu stellen und durch eine untergesetzte Spirituslampe zu erwärmen. Bequem ist es, die dreihalsige Flasche in ein Gefäss zu stellen, welches so gross ist, dass es mehrmals soviel Wasser fasst als die Flasche. Es erhält an zwei diametral entgegengesetzten Stellen ein Paar Ohren, und wenn diese nicht viel höher reichen als die obere flache Seite der dreihalsigen Flasche, so lassen sich die Tubulaturen derselben durch zwei Holzstäbchen, welche man in die Ohren einschiebt, leicht zwischen denselben einklemmen, und zugleich wird die Flasche fest auf den Boden des Wassergefässes angedrückt, damit sie sich nicht heben kann, wenn sie nur noch wenig Kochsalzlösung enthält und viel Wasser in das äussere Gefäss gegossen wird; das letztere ist am Boden mit einem Hahn versehen, um das Wasser leicht und schnell ablassen und durch wärmeres oder kälteres ersetzen zu können. Durch diese Vorrichtung ist man im Stande, stets mit einer Lösung zu arbeiten, deren Temperatur nur wenig von der Normaltemperatur abweicht. Der grösste Uebelstand aber, der bei Benutzung grosser Vorrathsflaschen sich stets zeigt, ist, dass wenn dieselben theilweise leer geworden und die Temperatur der Umgebung sinkt, sich innerhalb an den freien Wandtheilen Wasser condensirt, auf die Lösung herabläuft und sich, weil es leichter ist, nicht damit mengt, sondern obenaufschwimmt. Man bemerkt nicht leicht das Stärkerwerden der Lösung solange noch eine ansehnliche Menge vorhanden; sehr überrascht ist man dagegen bisweilen von der Beobachtung, dass die letzten Theile der Lösung gar nicht mehr dem ursprünglichen Titer entsprechen. Deshalb ist es besser, die grosse Vorrathsflasche auf einen Schemel zu stellen, dieselbe mit einem Kork zu verschliessen, der ein kleines Wasserventil und einen Heber trägt, welcher an seinem freien Ende aus einem Stück vulcanisirten Kautschukrohres besteht und durch einen starken Mohr'schen Quetschhahn geschlossen wird. Bedarf man frische Normallösung für die dreihalsige Flasche, so schüttelt man erst den Vorrathsballon um, lässt eine geringe Menge ablaufen, um das freie Ende der Röhre abzuspülen, füllt dann in ein trockenes Glas oder Porcellan-gefäss die erforderliche Menge ein, nimmt das Wasserventil von der dreihalsigen Flasche und giesst die Normallösung in dieselbe. Der Heber, welcher aus dieser Flasche die Flüssigkeit in die Pipette leitet, ist mit einem einige Zoll langen Kautschukrohr zusammengesetzt, was der Flasche einige Beweglichkeit gestattet, die Verbindung erleichtert und erlaubt, den Zufluss durch einen Quetschhahn zu schliessen, wenn man die Flasche entfernen will.

Die Auflösung des zu probirenden Silbers sowie des Gramm reinen Silbers, welches als Controlprobe dient, bewirkt man in cylindrischen Gläsern von 170 bis 200 C. C. Inhalt mit kurzem Hals und gut ein-

geschliffenen Glasstöpseln. Letztere haben am besten beistehende Form, Fig. 83.

Fig. 83.



Das chemisch reine Silber, welches man zu den Normalproben benutzt, muss in schmale Streifen geschnitten sein. Man reinigt die Oberfläche durch Abschaben mit einem harten Messer oder einer Kratzbürste aus feinem Stahldraht, und schneidet davon einige Stückchen, zwei oder drei, die zusammen etwas mehr als 1 Grm. wiegen. Man fasst dieselben nicht mit der Hand an, sondern nimmt sie von der Wage mit einer gewöhnlichen Gewichtspincette, fasst das Stückchen dann mit einer sogenannten Kornzange und feilt soviel ab als nöthig mit einer recht feinen, schon etwas abgenutzten kleinen Schlichtfeile und wischt mit einem Pinsel die etwa anhängenden Feilspäne ab. Das zu probirende Silber wird am besten, wenn man es in dieser Form haben kann, ebenfalls in Streifen gewalzt und geschnitten, freilich muss man oft auch in Wasser granulirtes anwenden, und ist dann nicht im Stande die Oberfläche der Körner zu reinigen. Man darf dieselben aber eben sowenig mit den Händen anfassen. Man wiegt davon soviel ab, dass darin mindesten 1 Grm. Silber enthalten ist, aber nicht viel mehr. Ist die Legirung sehr arm, so wiegt man erst  $\frac{1}{2}$  Grm. chemisch reines Silber und dann soviel Legirung, dass darin nahezu  $\frac{1}{2}$  Grm. Silber enthalten sein muss, wobei freilich alle Differenzen, welche die Probe ergiebt, verdoppelt werden müssen, um den richtigen Gehalt in 1000 Thln. anzugeben.

Das abgewogene Silber wirft man in das Schüttelglas, und giesst, mit Hülfe einer dazu bestimmten, circa 7 C. C. Salpetersäure von 30° B. fassenden Pipette, die Säure darauf. Hat man eine Legirung, die viel Kupfer enthält, so muss man etwas mehr Säure anwenden. Um die

Fig. 84.



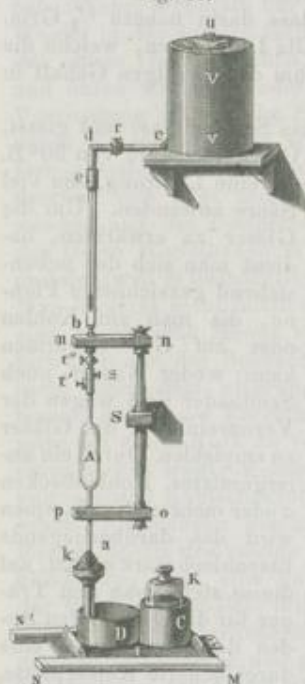
Gläser zu erwärmen, bedient man sich der nebenstehend gezeichneten Pfanne, die man auf Kohlen oder auf Gas erwärmen kann; weder Wasser- noch Sandbäder sind wegen der Verunreinigung der Gläser zu empfehlen. Durch ein untergesetztes Kohlenbecken oder mehrere Gasflammen wird das darüberliegende Eisenblech stark erhitzt; auf dieses stellt man den Träger für die Gläser; den Boden desselben bildet eine durchlöchernte Kupferplatte, auf der niedrige Ringe aufgenietet sind, welche die Stellung der Flaschen sichern, die durch den oberen etwa 3 Zoll entfernten, mit hinreichend weiten Löchern versehenen Deckel bedingt wird. Wenn Gläser auch mit sehr dickem Boden in diesen Apparat, während er kalt ist, gestellt werden, und dann die Eisenplatte selbst bis zum Glühen erhitzt

werden, die durch den oberen etwa 3 Zoll entfernten, mit hinreichend weiten Löchern versehenen Deckel bedingt wird. Wenn Gläser auch mit sehr dickem Boden in diesen Apparat, während er kalt ist, gestellt werden, und dann die Eisenplatte selbst bis zum Glühen erhitzt

wird, läuft man nie Gefahr, dass sie zerspringen. Sobald der Boden der Gläser durchgewärmt, beginnt eine starke Entwicklung von salpetriger Säure und die Lösung des Silbers. Man muss die Erhitzung nicht soweit treiben, dass die Säure kocht, deshalb hebt man die Gläser, sobald man rothe Dämpfe entweichen sieht, in die Höhe und stellt sie oben auf die zwischen den Löchern der Deckplatte stehen gebliebenen Ränder. Man erkennt leicht die vollständige Lösung an dem Aufhören der Gasentwicklung, das Glas wird nun auf eine Unterlage von weichem Holz gestellt, wo es abkühlt, und dann in Wasser, welches ihm die Temperatur von  $15^{\circ}\text{C}$ . mittheilt, gesetzt. Es ist wichtig, dass Glas und Lösung nicht merklich heisser seien, als die Normaltemperatur verlangt, denn Chlorsilber ist in dem salpetersauren Natron enthaltenden Wasser nicht ganz unlöslich, und diese Löslichkeit steigert sich mit der Temperatur so stark, dass, wenn die Temperatur der Flüssigkeit  $45^{\circ}$  bis  $55^{\circ}\text{C}$ . beträgt, unter sonst gleichen Umständen dreimal soviel Chlorsilber als bei  $15^{\circ}$  bis  $17^{\circ}\text{C}$ . in Lösung bleibt (Mulder).

Das gut abgetrocknete Glas bringt man nun in die Kapsel C, Fig. 85, dieselbe soll aber fast so hoch wie der Hals des Glases sein,

Fig. 85.



damit die Chlorsilber enthaltende Flüssigkeit so wenig wie möglich von dem Lichte getroffen wird.

Nun wird die Maasspipette mit Normal-Kochsalzlösung gefüllt, indem man die Spitze derselben bei *a* mit dem Finger zuhält, den Hahn *r''* öffnet und erst schliesst, wenn die Flüssigkeit 1 bis 2 Centimeter höher in der oberen Röhre steht als der Strich, welcher die Marke für die Füllung bildet. Eine dünne Röhre führt von dem Hahn *r''* hinab bis in das obere Ende der Pipette, so dass neben dem herablaufenden Strom von Kochsalzlösung die Luft aufsteigen und durch *r'* entweichen kann. Hierauf schliesst man den Lufthahn *r'* und kann nun den Finger von der unteren Oeffnung entfernen, ohne dass das Auslaufen der Flüssigkeit möglich wird. Man schiebt jetzt das kleine, mit Leinwand überzogene befeuchtete Schwämmchen *k* bis an die Spitze der Pipette, öffnet vorsichtig die Schraube *s*. Durch diese kann ganz langsam etwas Luft eindringen, die Flüssigkeit sinkt in der oberen Röhre der Pipette, und sowie der unterste Punkt des Meniscus die Marke erreicht, schliesst man die Schraube. Je

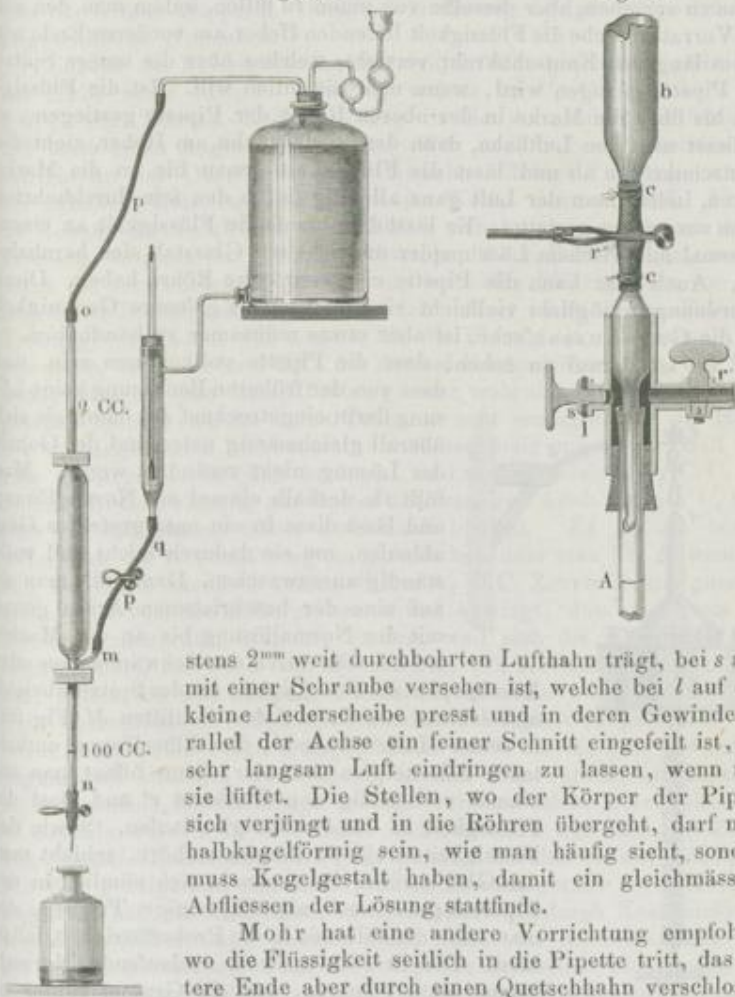
nachdem man dieselbe mehr oder minder geöffnet hat, kann man rascher oder langsamer die Flüssigkeit sinken und von dem Schwämmchen aufsaugen lassen. Hält man ein halb schwarzes halb weisses Kartenblättchen hinter den Strich auf der Pipette (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 905), so kann man den Stand der Flüssigkeit sehr genau ablesen.

Mit diesem von Gay-Lussac angegebenen Apparate sind einige

Uebelstände verbunden. Die Berührung der Kochsalzlösung mit Metall ist nicht wünschenswerth, weil eine allmälige Einwirkung auf dasselbe nicht ausbleibt, wodurch die Lösung verändert und die Hähne undicht werden. Man kann aber ohne wesentliche Veränderung des Apparates diesen Fehler leicht beseitigen, wenn man an der Stelle des Hahnes *r''* eine Kautschukröhre *cc*, Fig. 86, einschaltet, die durch einen Quetschhahn *r''* verschlossen gehalten wird, welcher grösserer Bequemlichkeit halber durch Befestigung an seinem kreisförmigen Theile in eine feste Stellung gebracht ist, indem man zugleich dem übrigen Theil des Apparates folgende Form giebt. Ein kurzes Ende Glasrohr, welches oben verjüngt ist, um gut in die enge Kautschukröhre zu passen, unten aber in eine lange und dünne Röhre ausgezogen ist, welche in das obere Rohr der Pipette *A* reicht, und nur  $\frac{3}{4}$  der Weite dieses Rohres ausfüllt, ist in ein Messingrohr eingekittet, welches bei *r'* einen minde-

Fig. 87.

Fig. 86.



stens 2<sup>mm</sup> weit durchbohrten Lufthahn trägt, bei *s* aber mit einer Schraube versehen ist, welche bei *l* auf eine kleine Lederscheibe presst und in deren Gewinde parallel der Achse ein feiner Schnitt eingefeilt ist, um sehr langsam Luft eindringen zu lassen, wenn man sie lüftet. Die Stellen, wo der Körper der Pipette sich verjüngt und in die Röhren übergeht, darf nicht halbkugelförmig sein, wie man häufig sieht, sondern muss Kegelgestalt haben, damit ein gleichmässiges Abfließen der Lösung stattfindet.

Mohr hat eine andere Vorrichtung empfohlen, wo die Flüssigkeit seitlich in die Pipette tritt, das untere Ende aber durch einen Quetschhahn verschlossen

und sowohl in der oberen Röhre der Pipette eine Marke angebracht ist, bis zu der man die Flüssigkeit aufsteigen lässt, wie auch in der unteren Röhre, bis zu der man abfließen lässt. Beim Füllen tritt hier die Luft aus dem oberen Ende der Pipette durch eine dünne Kautschukröhre ins Standgefäss zurück. Da Luft und Lösung nicht in derselben Röhre aneinander vorüberpassiren müssen, kann die Röhre viel enger sein, was zu dem genauen Ablesen der Flüssigkeit beiträgt; solche Pipetten sind jedoch sehr zerbrechlich, und es findet leicht ein ungleichmässiges Auslaufen statt, veranlasst durch die unregelmässige Form bei *m* und die Kautschukröhre *m**q*. Ueberdies läuft, wenn man den Quetschhahn *n* bald weiter bald weniger öffnet, die Pipette mit ungleicher Schnelligkeit leer, es bleibt dann bald mehr bald weniger Flüssigkeit an deren Wänden hängen.

Mulder hat dagegen vorgeschlagen, die Pipette zwar oben auch mit einem weiten Lufthahn und einem zweiten ganz fein durchbohrten Hahn zu versehen, aber dieselbe von unten zu füllen, indem man den aus der Vorrathsflasche die Flüssigkeit leitenden Heber am vorderen Ende mit einem längeren Kautschukrohr versieht, welches über die untere Spitze der Pipette gezogen wird, wenn man sie füllen will. Ist die Flüssigkeit bis über die Marke in der oberen Röhre der Pipette gestiegen, so schliesst man den Lufthahn, dann den Quetschhahn am Heber, zieht die Kautschukröhre ab und lässt die Flüssigkeit genau bis an die Marke sinken, indem man der Luft ganz allmähig durch den fein durchbohrten Hahn zutreten gestattet. Er lässt die ablaufende Flüssigkeit an einem jedesmal mit frischem Löschpapier umwickelten Glasstab sich herabziehen. Auch hier kann die Pipette eine sehr enge Röhre haben. Diese Anordnung ermöglicht vielleicht eine noch etwas grössere Genauigkeit als die Gay-Lussac'sche, ist aber etwas mühsamer zu handhaben.

Es ist darauf zu sehen, dass die Pipette vollkommen rein und

Fig. 88.



dass von der früheren Benutzung keine Lösung darin eingetrocknet sei, damit sie sich überall gleichmässig netze und der Gehalt der Lösung nicht verändert werde. Man füllt sie deshalb einmal mit Normallösung und lässt diese in ein untergestelltes Glas ablaufen, um sie dadurch leicht und vollständig auszuwaschen. Dann füllt man sie auf eine der beschriebenen Arten genau mit der Normallösung bis an die Marke, wo bei man durch das Schwämmchen oder

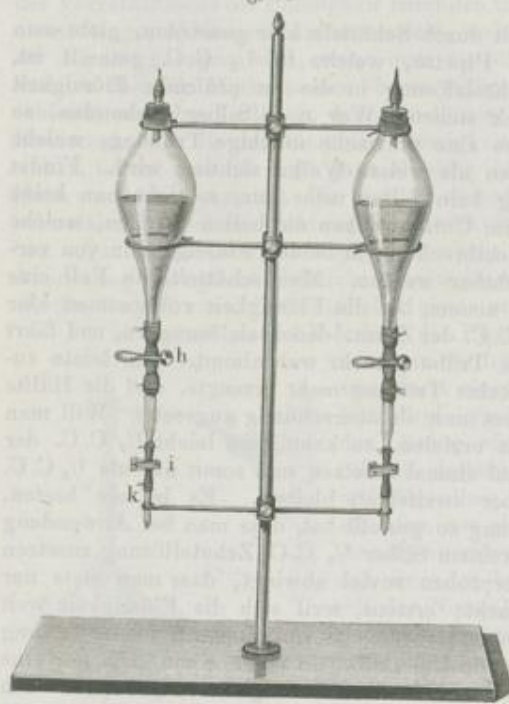
Löschpapier die Feuchtigkeit an der Spitze abzieht, und schiebt nun das auf dem Schlitten *M* (Fig. 85) in seiner Hülse stehende, die Silberlösung enthaltende Schüttelglas darunter, dann öffnet man auf einmal vollständig den Lufthahn *r'* und lässt die Flüssigkeit in das Schüttelglas laufen. Sowie der Flüssigkeitsstrahl zu fließen aufhört, schiebt man das Glas zurück. Es sammeln sich nämlich in der Pipettenspitze noch allmähig einige Tropfen, die man aber niemals mit in die Probenflüssigkeit fallen lässt. Die in einem Strom auslaufende Normallösung muss genügen, um ein Gramm Silber zu

fallen. Jetzt setzt man den mit destillirtem Wasser befeuchteten spitzen Glaspfropfen auf, bringt sofort die Flasche in eine Blechbüchse und schüttelt heftig um, bis das Chlorsilber sich schnell aus der Flüssigkeit absetzt und dieselbe vollkommen klar erscheint. Durch gelindes Schwanken spült man die oben am Glase hängenden Theilchen von Chlorsilber leicht ab. Macht man viele Versuche zu gleicher Zeit, so ist es bequem, sich eines Schüttelapparates zu bedienen, der zehn Flaschen auf einmal zu schütteln gestattet. Man muss jedoch nicht versäumen, jede Flasche sofort nach dem Einlassen der Kochsalzlösung etwas zu schütteln, weil sonst das Chlorsilber keine grossen Flocken bildet, und die Flüssigkeit sich schlecht klärt. Es lässt sich leicht ein gepolsterter Ring über die Stöpsel der Flaschen legen. Durch ein Paar starke Kautschukstreifen, welche mit den Enden an A befestigt und über den gepolsterten Ring gezogen werden können, wird letzterer dann gegen die Stöpsel gedrückt und dadurch verhindert, dass dieselben beim Schütteln herausfliegen, und dass die Gläser klappern. Diese sowie die zugehörigen Stöpsel tragen eingeschlossene Nummern.

Sobald die Flüssigkeit durch Schütteln klar geworden, giebt man mit Hilfe einer kleinen Pipette, welche in  $\frac{1}{2}$  C.C. getheilt ist, 1 C.C. der Zehntel-Kochsalzlösung in die zu prüfende Flüssigkeit und lässt einen Augenblick stehen. War noch Silber vorhanden, so entsteht an der Oberfläche eine schwache milchige Trübung, welche bei gelindem Umschwenken als weisse Wolke sichtbar wird. Findet die Zehntel-Kochsalzlösung kein Silber mehr vor, so sieht man keine Trübung, sondern nur beim Umschwenken die hellen Streifen, welche durch die verschiedene Lichtbrechung in beiden Flüssigkeiten von verschiedener Dichtigkeit sichtbar werden. Man schüttelt, im Fall eine Trübung entstanden, von neuem, bis die Flüssigkeit vollkommen klar geworden, setzt wieder 1 C.C. der Zehntel-Kochsalzlösung zu, und fährt damit fort, bis man keine Trübung mehr wahrnimmt. Die letzte zugesetzte Menge, welche keine Trübung mehr erzeugte, und die Hälfte der vorhergehenden rechnet man als überschüssig zugesetzt. Will man eine grössere Genauigkeit erzielen, so kann man leicht  $\frac{1}{2}$  C.C. der Zehntel-Kochsalzlösung auf einmal zusetzen und somit nur um  $\frac{1}{4}$  C.C. oder  $\frac{1}{4}$  Milligramm Silber zweifelhaft bleiben. Es ist am besten, wenn man die Normallösung so gestellt hat, dass man bei Anwendung von 1 Gramm chemisch reinem Silber  $\frac{1}{2}$  C.C. Zehntellösung zusetzen muss, und von den Silberproben soviel abwägt, dass man stets nur Kochsalz zuzusetzen braucht; erstens, weil sich die Flüssigkeit weit leichter klärt, als wenn man Ueberschuss von Kochsalz in der Lösung hat, indem das sich bildende Chlorsilber in einer wenn auch nur eine Spur überschüssiges Silber enthaltenden Flüssigkeit in grösseren sich leicht absetzenden Flocken abgeschieden wird, die die sehr erwünschte Eigenschaft besitzen, wenn später in den sehr verdünnten Lösungen nicht flockende Niederschläge erzeugt werden, solche einzuhüllen und so das Klarwerden zu befördern, und zweitens, weil man bei Zusatz von Zehntel-Silberlösung kein ganz genaues Resultat erhält, indem, wie Mulder gezeigt hat, eine Silberlösung, der man gerade soviel Kochsalz zugesetzt hat, als dem Silber entsprach, sowohl durch Kochsalzlösung wie durch Silberlösung getrübt wird, indem der Kochsalzzusatz über die Grenze hinaus, wo er zur Bildung von Chlorsilber dient, noch eine sehr kleine Menge Chlorsilber ausscheidet, welches in der salpetersauren

Natronlösung gelöst war. Freilich erscheint dieser Niederschlag nicht flockig, sondern grauweiss. Hat man dann durch Schütteln den grauen Niederschlag durch das flockige Chlorsilber eingehüllt und so die Lösung klar gemacht, so kann man durch Zusatz von Silber das Chlor des überschüssigen Kochsalzes wieder als Chlorsilber fällen u. s. f. Diese Erscheinung ist nur zu beobachten, wenn man die Zehntellösungen Tropfenweise anwendet, nicht mehr, wenn man  $\frac{1}{2}$  C.C. der Zehntellösungen auf einmal zusetzt, was jedoch für alle praktischen Versuche genügt, schon aus dem Grunde, weil Wenige in der Lage sein werden, die Probe selbst genauer als bis auf  $\frac{1}{4}$  Milligramm abzuwiegen. Mulder hat einen sehr sinnreichen Tropfapparat, Fig. 89, mit dem er beliebig die Grösse der Tropfen reguliren kann, construirt. Er ist dadurch im Stande, ein Cubikcentimeter Lösung genau in 20 Tropfen zu theilen. Setzt er dann den zu probirenden Flüssigkeiten nur immer 2 Tropfen der Zehntellösung auf einmal zu, so kann er nur über

Fig. 89.



1 Tropfen oder  $\frac{1}{20}$  Milligramm Silber zweifelhaft bleiben. Der Apparat besteht aus einem birnförmigen, etwa 1 Liter fassenden, oben und unten offenen Glasgefäss. In die obere Oeffnung setzt man einen Kork, welcher ein kleines Wasserventil trägt, luftdicht ein. Diese Oeffnung dient ausserdem zur Füllung des Apparates; die untere, in eine enge Röhre ausgezogene Oeffnung versieht man mit einem Kautschukrohr und gewöhnlichem Quetschhahn *h*. An dieses wird ein kurzes zur offenen Spitze ausgezogenes Glasrohr gebunden, dann eine enge Kautschukröhre mit enger Glasspitze nach unten. Dies kleine Kautschukrohr wird durch die Klemme *i*, welche aus zwei mit Schrauben verbundenen Messingblättchen besteht, nicht geschlossen, sondern nur soweit verengt, dass, wenn man *h* öffnet, die aus der gehörig abgeschliffenen und auf ihrem unteren Rande befetteten Spitze ablaufenden Tropfen die Grösse besitzen, dass 20 derselben genau 1 C.C. Lösung ausmachen.

Hat man etwas zu wenig Silber zur Probe abgewogen, so dass auf Zusatz des ersten  $\frac{1}{2}$  C.C. Kochsalz-Zehntellösung keine Trübung entsteht, so versucht man mit der Zehntel-Silberlösung, wie oft man noch 1 C.C. derselben zufügen kann, um die Trübung zu beobachten. Für jedes



Cubikcentimeter verbrauchter Silberlösung hat man 1 Milligrm. dem Gehalt abzurechnen. Da man beim Probiren in den Münzen nicht allein an jedem Tage, wo man probirt, zwei Proben von reinem Silber macht, und sich dadurch versichert, dass keine Umstände vorhanden, welche die Richtigkeit der Lösung beeinträchtigen, auch hierdurch einen sicheren Anhalt für die etwa vorzunehmende Correctur der Resultate wegen wechselnder Temperatur erhält, sondern auch jede Silberprobe doppelt macht, so ist es am geeignetsten, wenn man findet, dass die Pipette voll Normallösung mehr Silber niederschlagen kann, als man zur Probe abgewogen hat, in die zweite Probeflasche sofort soviel C. C. Zehntel-Silberlösung oder auch 1 C. C. mehr zuzusetzen, ehe man mit Kochsalz fällt, als man bei der ersten Probe erforderlich fand. Es kann dann diese Probe mit Zehntel-Kochsalzlösung, wie oben beschrieben, vollendet werden, indem man die letzten  $\frac{1}{4}$  C. C. Kochsalzlösung nicht mehr rechnet und die Zahl der zugesetzten C. C. Zehntel-Silberlösung von dem Gehalt der Legirung abzieht.

Es ist nun noch von dem Einfluss der Temperatur bei der Silberprobe zu reden. Wenn die Normal-Kochsalzlösung so gestellt ist, dass sie bei 15° C. genau 1,000 Grm. Silber fällt, so wird eine Pipette voll derselben Lösung bei 10° C. mehr Kochsalz und bei 25° C. weniger Kochsalz enthalten, wegen der Zusammenziehung und Ausdehnung der Flüssigkeit und des Glases je nach der Steigerung oder Abnahme der Temperatur. Gay-Lussac hat deshalb eine Correctionstabelle entworfen, durch die man erfährt, wieviel Silber mehr gefällt wird durch eine Pipette voll Normallösung, wenn sich die Temperatur um xGrade erniedrigt, oder wieviel weniger, wenn sich die Temperatur um xGrade steigert. Mulder hat nachgewiesen, dass diese Tabelle der Wahrheit nicht ganz entspricht, und die nachfolgende berichtigte aufgestellt. Er bemerkt jedoch, dass die Adhäsion der Lösung am Glase nicht allein mit der Temperatur, sondern auch mit der Glassorte sich ändert und deshalb bleibt es am besten, die Lösung auf oben beschriebene Weise durch Einstellen in etwas wärmeres oder kälteres Wasser stets nahezu auf die Normaltemperatur zu bringen, was mit sehr wenig Mühe verknüpft ist, besonders wenn das Wassergefäss so gross ist, dass es etwa 10 Liter Wasser fasst, weil dieses dann nur wenige Grade wärmer oder kälter als die Normaltemperatur zu sein braucht, um dem ganzen Apparat die geeignete Temperatur zu ertheilen. Eine Pipette voll Normal-Kochsalzlösung, die bei 15° C. gerade 1,000 Grm. Silber fällt, enthält bei nachstehenden Temperaturgraden soviel Chlornatrium, dass sie soviel Milligramme Silber mehr oder weniger fallen kann als die danebenstehenden Zahlen angeben.

Temperatur	Milligr.	Temperatur	Milligr.
5°	+ 0,55	16°	— 0,125
6	0,5	17	0,25
7	0,5	18	0,4
8	0,45	19	0,55
9	0,45	20	0,7
10	0,4	21	0,9
11	0,4	22	1,1
12	0,3	23	1,3
13	0,25	24	1,525
14	0,125	25	1,75
15	0		

Man muss während der ganzen Operation die mit Kochsalz versetzten Silberlösungen sorgfältig gegen das Licht schützen, und nur in dem Moment, wo man den durch neuen Zusatz erzeugten Niederschlag beobachten will, dieselben einen Augenblick dem zerstreuten Tageslicht aussetzen, sodann aber wieder sofort in undurchsichtige Büchsen stellen, welche vollkommen das Licht ausschliessen. Das Chlorsilber wird nämlich durch die Einwirkung des Lichtes zerlegt, es wird Chlor frei, welches sich in der überstehenden Flüssigkeit löst, und Silberchlorür gebildet, welches dunkel gefärbt ist. Der Fortgang der Umwandlung des Chlorsilbers in Chlorür wird begrenzt durch das Vorhandensein des Chlors. Am Licht violett gewordenes Chlorsilber wird durch Zusatz von Chlorwasser oder Königswasser sofort wieder weiss. In einer mit Chlorgas gefüllten Flasche verändert sich weisses Chlorsilber im Lichte nicht. Salpetersäure verändert violett gewordenes Chlorsilber nicht, aber Ammoniak zerlegt das gebildete Chlorür in Chlorid, welches sich farblos löst, und in graues metallisches Silberpulver, welches leicht von Salpetersäure gelöst wird. Hat man eine Lösung von Silber in Salpetersäure genau mit soviel Kochsalz versetzt, als erforderlich ist, um alles Silber zu fällen, aber sich auch überzeugt, dass kein Ueberschuss von Kochsalz vorhanden, und lässt nun die Flüssigkeit mit dem Niederschlage dem Tageslicht längere Zeit ausgesetzt, so wird man finden, dass, wenn man nun aufs neue Silberlösung zusetzt, wieder Chlorsilber sich bildet durch das Chlor, was bei der Bildung des Chlorürs durch Einwirkung des Lichtes frei wurde und sich in der Flüssigkeit löste.

Nenerdings hat Pisiani<sup>1)</sup> vorgeschlagen das Jodstärkmehl zur volumetrischen Bestimmung des Silbers zu verwenden. Salpetersäure Silberlösung entfärbt bekanntlich das Jodstärkmehl; kennt man daher den Gehalt von Jod in einer verdünnten Lösung von Jodstärkmehl, so kann man von derselben so lange zu einer neutralen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zusetzen, bis eine blaugrüne Färbung entsteht, und aus der verbrauchten Menge Probestoffigkeit den Gehalt der untersuchten Lösung an Silber erkennen. Zuerst entfärbt sich das Jodstärkmehl sofort, wenn es in die Flüssigkeit gelangt, dann wird diese gelblich, bräunlich, zuletzt blaugrün und entfärbt sich erst nach einiger Zeit. Die überschüssige Säure, welche in der salpetersauren Silberlösung enthalten zu sein pflegt, soll man durch Digestion mit kohlensaurem Kalke oder Kreide abstumpfen, bevor man die Jodlösung zusetzt. Dass in dieser Methode sehr viele Fehlerquellen liegen, ist augenscheinlich, ein Vorzug vor der Anwendung von Kochsalz ist ihr aber in keiner Hinsicht zuzuschreiben. V.

**Silber, Gewinnung.** Das Silber findet sich theils gediegen<sup>2)</sup>, theils vererzt hauptsächlich als Schwefelsilber. Es findet sich

<sup>1)</sup> Annal. des Mines, T. X, p. 83; Archiv f. Pharm. Bd. XCIII, S. 55.

<sup>2)</sup> In neuerer Zeit ward auf der Grube Himmelsfürst im Freiburger Revier sehr reines Gediegen-Silber (specif. Gewicht nach Breithaupt = 10,84) in etwas grösserer Menge als Ausfüllung in einer Gangspalte gefunden; es kommt hier vor in derben Klumpen, oft von 3 bis 12 Pfund schwer; es wurde eine Platte von 60 Pfund gefunden; im Ganzen wurde aus einer Strecke von 7 Lachtern von der halben Höhe des Orts bis zur Sohle in 6 Wochen an 19 Centner Silber gewonnen. (Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1858, Nro. 5; Archiv d. Pharm. [3.] Bd. CXLVII, S. 377). Auch Chili soll in den Cordilleren sehr reich an Gediegen-Silber sein, was sich in einzelnen Minen in grossen Massen findet.

zuweilen in grösseren Massen, häufiger vertheilt, anderen Metallen oder Metallerzen namentlich von Kupfer, Blei, eingemengt, oft in sehr geringer Menge; häufig beträgt die Quantität nur einige Lothe im Centner jener Metalle, daher findet seine Gewinnung zugleich mit jenen Metallen auf die in den Artikeln Kupfer (Bd. IV, S. 697), Blei (2. Aufl. Bd. II, 2, S. 35), Abtreiben, 2. Aufl. Bd. I, S. 49, und Saigern, Bd. VII, S. 55, beschriebenen Weisen statt. In Freiberg gewinnt man aus Erzen mit quarzreicher Gangart, die viel Schwefelkies enthalten, aber nicht bleireich sind und nur  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Loth Silbergehalt im Centner besitzen, das Silber und das Blei noch mit Vortheil, indem man sich durch einen besonderen Schmelzprocess, die „Roharbeit“, aus denselben einen Stein bereitet, der zumeist aus Einfach-Schwefeleisen besteht und nur 4 bis 5 Loth Silber im Centner enthält. Diesen röstet man und schmilzt ihn zugleich mit reicheren gerösteten Erzen im Schachtofen nieder. Dabei gewinnt man Blei mit 16 bis 32 Loth Silbergehalt im Centner neben Stein und Schlacke. Das gebildete Eisenoxyd dient zur Oxydation des Schwefels und zur Schlackenbildung mit dem Quarz. Der erhaltene Bleistein ist dem Rohstein ähnlich zusammengesetzt, nur enthält er weniger Eisen 33 Pfund, dagegen mehr Kupfer 10 Pfd., Blei 25 Pfd., Silber 4 Loth im Centner. Man verschmilzt ihn nach dem Rösten mit quarzhaltigen Kupfererzen oder Rohsteinschlacken und gewinnt endlich aus dem daraus erhaltenen Stein, der geröstet mit Rohsteinschlacke Quarz und geröstetem Lech verschmolzen wird, saigerwürdiges Kupfer mit 20 Proc. Bleigehalt. Das bei all diesen Operationen gewonnene Werkblei wird der Treibarbeit unterworfen, um das Silber zu gewinnen. Wo, wie z. B. bisweilen in Freiberg, Glaserze, Rothgültigerz u. s. w. oder gediegen Silber ziemlich rein von Gangart vorkommen, werden solche beim Treiben unmittelbar zugesetzt. Schwefel, Arsen und Antimon oxydiren und verflüchtigen sich hierbei, zum Theil gehen sie auch mit den anderen oxydirbaren Metallen in den Abstrich und werden mit diesem entfernt. Erze, welche im Centner nicht mehr als 5 Proc. Blei und 1 Proc. Kupfer und 2 bis 50 Loth Silber enthalten, werden in Freiberg der Amalgamation (s. diesen Art. 2. Aufl. Bd. I, S. 656) unterworfen, die blei- und kupferreicheren verschmilzt man. Ebenso werden in Peru und Mexico die mageren (dürren) Erze durch ein Amalgamationsverfahren zugutegemacht, die bisweilen vorkommenden grossen Stücke von gediegenem Silber ausgehalten, und beim Abtreiben mit eingeschmolzen, die blei- und kupferreichen Erze aber mit den reichsten Erzen, die zum Theil 5 bis 6 Proc. Silber enthalten, verschmolzen, nachdem man sie passend gattirt hat, aus dem silberhaltigen Blei aber das Silber durch Abtreiben gewonnen. In neuerer Zeit hat noch der sogenannte Extractionsprocess eine vielfache Verbreitung sowohl beim Zugutmachen von Erzen sowie zur Gewinnung des Silbers aus Schwarzkupfer und besonders aus Kupferstein gefunden. Dies Verfahren ist von Augustin zu Eisleben zuerst angewandt und von Ziervogel abgeändert worden. Es besteht darin, dass man den zu entsilbernden Kupferstein möglichst fein aufbereitet, und mit Vorsicht so lange röstet, bis das anfangs gebildete schwefelsaure Kupferoxyd grösstentheils wieder zersetzt ist. Dabei hat man jedes Schmelzen und Zusammensintern durch Regulirung der Hitze zu vermeiden, was namentlich schwierig wird, wenn Schwefelblei vorhanden. Man krückt fortwährend um und wirft, wenn der Process soweit fortgeschritten, 2 Proc. Kochsalz zu,

welches man sofort gut mischt. Die noch warme Masse bringt man in hölzerne Auslaugebottiche, die einen doppelten Siebboden haben, der mit Leinen bedeckt ist, und übergiesst sie mit kochender concentrirter Kochsalzlösung. Die Bottiche sind terrassenförmig aufgestellt, so dass die im obersten siedend aufgegossene Lauge alle passirt. Man giebt in jeden Bottich 1 Centner Erz. Der ausgelaugte Kupferstein hält nur noch sehr wenig Silber und wird nach dem Auswaschen und Trocknen auf Schwarzkupfer verarbeitet. Aus der Flüssigkeit wird durch Cämentkupfer oder Granalien das Silber gefällt, die resultirende kupferhaltige Lauge wird durch Eisen entkupfert, der Luft ausgesetzt, wo sich viel Eisen als Oxychlorid abscheidet, das gebildete Glaubersalz lässt sich grossentheils durch Krystallisation entfernen, worauf die Lauge dann wieder benutzt werden kann. Durch Bleigehalt kann diese Extraction sehr erschwert werden, weil Chlorblei in heisser Kochsalzlösung sehr löslich ist. Man muss dann die Flüssigkeit abkühlen lassen, ehe man sie auf Kupfer giebt, wo ein grosser Theil des Chlorbleies herauskrystallisirt, der sonst das Silber verunreinigen würde. Auch Wismuth erschwert in ähnlicher Weise die Operation. Auf den Freiburger Werken hält man es für angemessen, eine beträchtliche Menge Kochsalz schon vor dem Rösten dem Erzen zuzusetzen, um, da hier kein Rohstein vorhanden, durch die beim Rösten sich bildende arsenige Säure die Zerlegung des Kochsalzes zu befördern <sup>1)</sup>.

Plattner <sup>2)</sup> hat nachgewiesen; dass dies Verfahren nur dann mit Vortheil angewendet werden kann, wenn der zu entsilbernde Kupferstein möglichst frei von Blei oder überhaupt von solchen Schwefelmetallen ist, welche beim Rösten schwefelsaure Salze bilden, die sich nur unvollkommen in freie Oxyde beim Todtrösten zerlegen und beim Gutrösten mit Kochsalz flüchtige Chlormetalle bilden, weil mit den flüchtigeren Chlormetallen auch Chlorsilber in grösserer Menge sich verflüchtigt. Mindestens darf es beim Gutrösten mit Kochsalz nicht an diesem fehlen, weil Chlorzink und Chlorblei bei Luftzutritt nicht vollständig flüchtig sind und unter Entwicklung von Chlor Oxychloride bilden. Das Chlor verwandelt sich auf Kosten des in den gasförmigen Verbrennungsproducten enthaltenen Wasserdampfes in Salzsäure, die mit Kupferoxyd flüchtiges Chlorkupfer bildet.

Marcus <sup>3)</sup> hat die Silberextractionsmethode auf reiche Erze angewendet, die er fein gesiebt mit Eisenkies gemengt in einer Muffel unter Zuleitung von Wasserdampf röstete. Das geröstete und wieder gesiebte Erz befeuchtete er mit Kochsalz- und Kupferchloridlösung trocknete und erhitzte die Masse schwach, zog mit Wasser das Kupferchlorid aus, dann durch heisse Kochsalzlösung das Chlorsilber. Für Rohlauge wandte er die Ziervogel'sche Extractionsmethode an, die darauf beruht, dass schwefelsaures Silberoxyd erst bei weit höherer Temperatur als schwefelsaures Kupferoxyd zerlegt wird. Marcus glaubt, dass, wenn man das geröstete Erz mit verdünnter Schwefelsäure extrahirt und für möglichste Erhaltung der Vitriole durch geringe Temperatur, für möglichste Verflüchtigung des Arsens und Antimons durch starke Windzuführung während des Röstens gesorgt habe,

<sup>1)</sup> *Dingl. polyt. Journ.* Bd. CXVI, S. 147 u. Bd. CXXXXVII, S. 236, auch Bd. CXXXVI, S. 355. — <sup>2)</sup> *Dingl. polyt. Journ.* Bd. CXXXIII, S. 32. — <sup>3)</sup> *Dingl. polyt. Journ.* Bd. CXXXI, S. 112 u. Bd. CXXXXVII, S. 95.

sich schwefelsaures Eisenoxyd bilde, welches zu Oxydul reducirt werde, indem es etwa vorhandenes metallisches Silber oxydire und in die Lösung überführe. Aus der schwefelsauren Lösung fällt man das Silber durch Kochsalz.

Patera <sup>1)</sup> hat mit Berücksichtigung von Regnault's <sup>2)</sup> Erfahrungen und Cumenge's <sup>3)</sup> Versuchen über die Zerlegung der Schwefelmetalle unter dem Einfluss von Wasserdampf beim Rösten, nickel- und kobalthaltige Silbererze auf die Weise behandelt, dass er dadurch alles Schwefelsilber zu Metall reducirt, Arsen und Antimon vollständig verflüchtigt und Nickel- und Kobaltoxydul sowie Kupferoxyd bildete, die letzteren zog er mit verdünnter Schwefelsäure aus, die aus den stark gerösteten Erzen kein oder nur Spuren von Eisenoxyd lösen soll. Den Rückstand behandelt er mit verdünnter heisser Salpetersäure und fällt aus der salpetersauren Lösung durch Kochsalz das Silber, welches er mit Eisen reducirt und unter Zusatz von Fluss einschmilzt, weil es nicht ganz frei von eingemengter aufgeschlämmter Gangart ist. Aus der kobalt- und nickelhaltigen Lauge fällt er das Arsen durch Eisenchlorid, das arsensaure Eisen und überschüssige Eisenoxyd durch kohlen-sauren Kalk. Durch vorsichtigen Zusatz von Chlorkalklösung wird dann das Kobalt als Superoxyd und aus der abgezogenen Flüssigkeit das Nickel durch Kalkmilch als Oxydulhydrat gefällt.

Gurtl <sup>4)</sup> schlägt vor, aus Erzen oder Hüttenproducten, welche das Silber als Schwefelsilber enthalten, das Silber zu extrahiren, indem man dieselben im feingepulverten Zustande mit concentrirter Kochsalzlösung, der Kupferchlorid zugesetzt worden, behandelt; es findet eine Umsetzung von Schwefelsilber in Chlorsilber statt, welches sich in dem Kochsalz löst, während Schwefelkupfer sich bildet.

Swindell's <sup>5)</sup> Patent, durch Ammoniakflüssigkeit Kupfer- und Silberverbindungen aus gerösteten Erzen zu extrahiren, ist völlig unbrauchbar, schon deshalb, weil Thon und Eisenoxyd so grosse Massen von Ammoniak binden, welche nicht wieder zu gewinnen sind, dass die Menge des erforderlichen Ammoniaks nicht zu beschaffen ist.

Patera <sup>6)</sup> hat wegen der etwa 30mal so grossen Lösungsfähigkeit für Chlorsilber statt Kochsalz unterschwefligsaures Natron als Lösungsmittel vorgeschlagen; er empfiehlt aus dieser Lösung das Kupfer und Silber durch Schwefelnatrium zu fällen, weil dann die Laugen durch Einleiten von schwefliger Säure stets wieder brauchbar gemacht werden können. Es scheint nicht, als ob dieser auch von Percy <sup>7)</sup> gemachte Vorschlag jemals Anwendung gefunden habe, sei es wegen des hohen Preises des unterschwefligsauren Natrons oder Kalkes, sei es weil man es oft theilweise mit metallischem Silber zu thun hat, welches vorher durch andere Operationen in Chlorsilber verwandelt werden müsste.

Becquerel's d. Aelt. <sup>8)</sup> Vorschläge über Extraction und Scheidung der verschiedenen Metalle auf elektrochemischem Wege scheinen ebenso

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIX, S. 271 u. Bd. CXXXVII, S. 57. —

<sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXII, S. 334. — <sup>3)</sup> Annal. des mines [5.] T. I, S. 425; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 759. — <sup>4)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXX, S. 433. — <sup>5)</sup> Chem. Gaz. 1851, p. 419; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 673. — <sup>6)</sup> Jahresber. d. K. K. geol. Reichsanst. 1851, Bd. III, S. 52; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 672. — <sup>7)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXV, S. 281. — <sup>8)</sup> Compt. rend. T. XXXVIII, p. 1095; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIV, S. 115 u. Bd. CXXXIII, S. 213.

wenig von der Praxis brauchbar gefunden worden zu sein. Ueberdies sind die gemachten Mittheilungen sehr oberflächlich und wenig verständlich.

Die von Pattinson angewandte Methode, um Blei, welches zu arm an Silber ist, als dass sich das Abtreiben lohnend vornehmen liesse, anzureichern, ist im Artikel Blei, Gewinnung, 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 36, erwähnt. Parkes<sup>1)</sup> hat später die auffallende Erfahrung gemacht, dass, wenn man Zink und Silber haltendes Blei im geschmolzenen Zustande zusammenrührt, das Zink fast alles Silber aufnimmt, so dass in dem Blei fast kein Silber zurückbleibt. Erhält man die Masse einige Zeit geschmolzen, so schwimmt das silberhaltige Zink oben auf, in dem Blei bleibt nur  $\frac{1}{4}$  bis 1 Proc. Zink. Letzteres ist bleihaltig und zwar mehr unten als oben. Man kann das Zink abdestilliren, es geht vollkommen silberfrei über<sup>2)</sup>. Karsten<sup>3)</sup> hat später Versuche im Grossen angestellt und einen sehr grossen Nachtheil darin gefunden, dass bei dem erforderlichen tüchtigen Rühren des Metallgemisches eine starke Oxydation nicht zu vermeiden ist; die dadurch veranlasste Schaubildung wird nicht allein hinderlich, indem die Oxyde neues Zugesutemachen erfordern, und ein Theil des Zinks unwirksam bleibt, sondern auch deshalb, weil sich von den Oxyden ein Theil dem Blei einmengt und dasselbe verunreinigt. Lange hat dafür Abhilfe geschafft, indem er in einem unten mit einem verschliessbaren und beliebig weit zu öffnenden Ablassrohre versehenen gusseisernen Kessel das Zink schmilzt und das zu entsilbernde Blei durch eine Art von Siebvorrichtung, ähnlich wie beim Schrotgiessen, in Tropfenform in das geschmolzene Zink fallen und darin niedersinken lässt. Die Entsilberung des Bleies findet auch auf diese Weise vollständig statt. Man lässt, wenn der Kessel gefüllt, die Mischung einige Zeit in der Schmelzhitze stehen und zieht dann das Blei durch das Ablassrohr ab. Andere versuchte Trennungsmethoden des Zinks durch Abschöpfen oder Ablaufenlassen der oberen Schicht im Kessel, indem man den Rand einschnitt, haben keine genügende Trennung erzielen lassen. Das silberhaltige Zink destillirt man ab ohne irgend einen Silberverlust, der Rückstand enthält Blei genug, dass man das Silber abtreiben kann. So lange das Zink nicht mehr als  $\frac{1}{4}$  seines Gewichtes an Silber aufgenommen, entsilbert es vollkommen, und man behandelt, da eine grosse Menge erforderlich, um genügende Berührung mit dem Blei zu bieten, das Zink sehr oft mit frischem silberhaltigen Blei, bevor man es der Destillation unterwirft. Der einzige Uebelstand bei diesem billigen und zweckentsprechenden Verfahren besteht darin, dass man durch Zinkgehalt zu manchen Zwecken untaugliches Blei erhält. Für die Bleiweissfabrikation möchte der Zinkgehalt ohne Nachtheil sein. Gurlt<sup>4)</sup> machte darauf aufmerksam, dass der Pattinson'sche Process<sup>5)</sup> zuerst angewandt, und dann die angereicherten Blei-Silberposten durch Zink entsilbert werden können. Montafiore-Levy<sup>6)</sup> giebt an, wenn man das entsilberte zinkhaltige Blei in einem Reverberirofen schmelze und bei geschlossenen Thüren bis zum Rothglühen rasch erhitze, dann aber die Thüren öffne und das sich

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXIX, S. 466. — <sup>2)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVI, S. 355. — <sup>3)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVII, S. 40 u. 121. — <sup>4)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXIII, S. 305. — <sup>5)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. LXV, S. 386. — <sup>6)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIV, S. 41.

bildende Zinkoxyd abziehe, so erhalte man vortreffliches zinkfreies Blei, dem Arsen, Antimon, Schwefel so gut wie das Silber durch das Zink entzogen worden seien. 100 Kilogramm Blei, welche annähernd  $\frac{1}{2}$  Kilogramm Silber enthielten, würden in England nur mit 10 Kilogramm Zink vermischt, man erleide einen Verlust von  $\frac{2}{5}$  des angewandten Zinks, aber nur von 1 Proc. Blei, und gewinne das Silber fast ohne allen Verlust.

Das auf eine oder andere Weise gewonnene Silber ist nicht ganz rein, sondern enthält 10 bis 25 Proc. fremder Bestandtheile: Blei, Kupfer, Zink, Antimon u. a., je nach den Erzen und der Gewinnungsmethode. Um es, wenn nothwendig, zu reinigen, wird es auf dem Test oder in dem Feinbrennofen gebrannt (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 64 u. 67), wo man Feinsilber von 990 bis zu 998 Tausendtheilen Feingehalt erhält. Oder man schmilzt das rohe Silber auch wohl in Tiegeln von Graphit oder Gusseisen bei Zutritt von Luft, wobei die Unreinigkeiten sich verschlacken und sich auf der Oberfläche ansammeln. Man schöpft sie mit durchlöcherten Löffeln ab, streut Kohlenpulver (Gestübbe) auf die Oberfläche, woran sich die verschlackten Substanzen leicht anhängen, schöpft wieder ab, und führt damit fort, bis das Silber hinreichend rein ist, und nur noch Kupfer enthält, sich daher vollständig in Salpetersäure löst. Das Kupfer zu entfernen, ist deshalb nicht nöthig, weil das Silber zu Münzen und zu Geräthen nur mit Kupfer legirt verarbeitet wird.

Das Silber wird in geringer Menge am Harz, in grösserer Menge in Spanien, Sachsen, Norwegen, Russland und Asien, besonders in Amerika gewonnen.

Einen Begriff von der gesammten Silberproduction zu geben, mögen folgende Zahlen dienen. Von 1492 bis 1847 producirte Europa (mit Ausschluss Russlands) für 530, Russland für 88, und Amerika für 7307, in Summa für 7925 Millionen Thaler Silber (M. Chevalier).

Die Production an Silber im Jahre 1853 wird angegeben:

	Kilogr.		Kilogr.
Oesterreich . . . . .	35875	Asien . . . . .	61750
Preussen . . . . .	10500	Afrika . . . . .	138
Sachsen . . . . .	20000	Vereinigte St. v. N.-A. . . . .	375
Hannover u. Braunschw. . . . .	11788	Mexiko . . . . .	745000
Uebrige deutsche Staaten . . . . .	3000	Mittel-Amerika . . . . .	8750
Frankreich . . . . .	1250	Columbien . . . . .	2375
England . . . . .	20000	Chili . . . . .	137500
Russland . . . . .	19765	Bolivien . . . . .	77500
Schweden . . . . .	1500	Peru . . . . .	162500
Norwegen . . . . .	10500	Uebriges Amerika . . . . .	865
Spanien . . . . .	55000		
Portugal . . . . .	300		
Piemont . . . . .	800		
Uebriges Europa . . . . .	525		

Die gesammte Production beträgt danach 1378250 Kilogr. im Werthe von über 80 Millionen Thaler. F.

Silberamalgam, Amalgam, natürlich Amalgam, Mercursilber, dodekaëdrisches Mercur, *Mercur argentat*, krystallisirt tesseral und bildet vorherrschend das Rhombendodekaëder, für sich oder in Combination mit anderen Gestalten, wie mit  $\infty 0 \infty$ , 0, und anderen; die Krystalle sind zum Theil verlängert und scheinbar hexa-

gonale, oft abgerundet ein- und aufgewachsen; auch kommt es derb, eingesprengt, in Platten, Trümmern, als Ueberzug und Anflug vor. Spaltbar in Spuren nach  $\infty 0$ , Bruch muschlig bis uneben. Silberweiss, metallisch glänzend, undurchsichtig, Strich unverändert, glänzend; wenig spröde; Härte = 3,0 bis 3,5; spezifisches Gewicht = 13,7 bis 14,1. Das Silberamalgam enthält wesentlich Silber und Mercur in wechselnden Verhältnissen, wobei entweder die beiden Metalle als isomorphe vicarirende Stoffe zu betrachten sind oder auch nach den verschiedenen Mengen als bestimmte Verbindungen des Quecksilbers mit Silber angesehen werden können, was weniger wahrscheinlich ist und nur durch die Analysen des Silberamalgams von den verschiedenen Fundorten dargethan werden könnte. Das Amalgam von Moschel-Landsberg in Rheinbaiern, welches schön krystallisirt vorgefunden worden ist, wurde von Klaproth <sup>1)</sup>, Cordier <sup>2)</sup> und Heyer <sup>3)</sup> analysirt und aus den wechselnden Mengen die Formeln  $\text{AgHg}_2$  und  $\text{AgHg}_3$  abgeleitet. Im Glaskolben erhitzt, giebt es ein Sublimat von Quecksilber und hinterlässt schwammiges Silber, welches auf Kohle zur Silberkugel zusammenschmilzt; vor dem Löthrohre giebt es nach der Verflüchtigung des Quecksilbers ein Silberkorn. In Salpetersäure ist es leicht auflöslich. Es findet sich ziemlich selten, so auf den Lagerstätten des Quecksilbers und Zinnobers, wie bei Moschel-Landsberg und Mörsfeld in Rheinbaiern, bei Szlana in Ungarn, Almaden in Spanien, Sala in Schweden und im Uebergänge zum Silber schliesst sich das Arquerit genannte Mineral von Arqueros bei Coquimbo in Chili an, welches, nach Domeyko <sup>4)</sup>, 86,5 Silber enthält, entsprechend der Formel  $\text{Ag}_6\text{Hg}$ , sicherer aber als quecksilberhaltiges Silber zu betrachten ist. K.

Silberbaum, *Arbor Dianae*, s. unter Silberoxydsalze.

Silberblausäure s. unter Silbercyanid S. 943.

Silberblende, Rothgiltigerz. Man unterscheidet zwei sehr nahe verwandte und isomorphe Mineralien ihrer Zusammensetzung nach als Antimon-Silberblende,  $3\text{AgS} \cdot \text{SbS}_3$ , und Arsen-Silberblende,  $3\text{AgS} \cdot \text{AsS}_3$ , oder der Farbe nach als dunkles und lichtiges Rothgiltigerz (s. d. Art. Bd. VI, S. 908).

Silberblick (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 56 u. S. 57).

Silberbromid, Bromsilber,  $\text{AgBr}$ , bildet sich als gelblich weisser Niederschlag, wenn lösliche Silbersalze mit Auflösungen von Brommetallen oder Bromwasserstoff versetzt werden. Auch wenn man Bromwasserstoff zu salpetersaurer Silberlösung setzt, entsteht dieselbe Verbindung. In concentrirter Bromwasserstoffsäure ist der Niederschlag löslich, bei der Verdunstung krystallisirt das Bromsilber in Octaëdern, bei der Verdünnung mit Wasser wird es als gelblicher Niederschlag gefällt. Ammoniak im concentrirten Zustande löst es auf, jedoch schwieriger als Chlorsilber, verdünnte Ammoniakflüssigkeit nimmt nur wenig auf. In heisser Salmiaklösung löst es sich, sehr wenig in kohlen-saurem, schwefelsaurem und bernsteinsaurem Ammoniak, am wenigsten in salpetersaurem. Concentrirte Bromkalium- und Bromnatrium-

<sup>1)</sup> Beiträge, Bd. I, S. 183. — <sup>2)</sup> Journ. d. mines. T. XII, p. 1. — <sup>3)</sup> Crell's Annal. Bd. II, S. 36. — <sup>4)</sup> Compt. rend. T. XIV, p. 567.



lösungen nehmen es auf, auch in salpetersaurer Quecksilberoxydlösung ist es löslich.

Trocknet man das gefällte Bromsilber im Schatten, so bleibt es gelbweiss, am Lichte wird es rein grau, nicht violett wie das Chlorsilber. Hierbei ist die Farbe der Lichtstrahlen von wesentlichem Einfluss, und wirkt ähnlich wie bei Chlorsilber (s. bei d. Art. S. 936). Nach Karsten besitzt es ein specif. Gewicht von 6,3534. Das Bromsilber schmilzt in der Hitze zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer hornartigen durchscheinenden gelben Masse erstarrt.

Setzt man zu einer Mischung von wässerigem Brom- und Chlorwasserstoff, oder Brom- und Chlormetall allmählig eine Auflösung von salpetersaurem Silber, so fällt anfangs nur oder hauptsächlich Bromsilber mit gelblicher Farbe nieder. Leitet man Chlorgas über Bromsilber, so verwandelt es sich in der Wärme allmählig in Chlorsilber und alles Brom entweicht, welche Zerlegung jedoch weit schwieriger stattfindet als bei Jodsilber. Diese Eigenschaften werden benutzt zur Bestimmung von Brommetallen neben Chlormetallen (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 468). Ist Bromsilber in Wasser vertheilt, so wird es sofort vollständig durch Chlorwasser zerlegt. Kochende concentrirte Schwefelsäure zersetzt es unter Entweichen von Bromdämpfen. Concentrirte Salpetersäure wirkt nicht darauf ein. Durch Schmelzen mit Alkalien, durch Behandeln mit Zink, Eisen oder auf anderem Wege wird es in ähnlicher Weise reducirt wie Chlorsilber (s. S. 939).

Trockenes Bromsilber absorbirt kein Ammoniakgas (Rammelsberg).

Nach Malaguti und Durocher<sup>1)</sup> haben mehrere Schwefel- und Arsenmetalle, Schwefel-Zinn, -Zinn, -Kupfer, -Kadmium, -Blei, Arsenkobalt und Antimonarsen das Vermögen, Chlorsilber und Bromsilber (gelöstes schneller, bei blosser Berührung unter Wasser langsamer) zu zersetzen. Die genannten natürlichen Verbindungen von verschiedenen Fundorten zeigen grosse Verschiedenheit in dem Zersetzungsvermögen (vergl. S. 939 u. S. 940).

Riche<sup>2)</sup> erhielt durch anhaltendes Kochen von angemessen verdünnter Lösung von salpetersaurem Silber mit Bromsilber beim Abkühlen der Flüssigkeit seidenartige Nadeln der Doppel-Verbindung. Dieselbe ist jedoch sehr leicht zersetzbar und nicht wohl rein zu erhalten. Schnauss und Kremer hatten früher auf nassem Wege diese Verbindung nicht zu erhalten vermocht.

V.

**Silbercarburet. Kohlenstoffsilber.** Silber nimmt beim Schmelzen Kohlenstoff auf und bildet Kohlenstoffsilber; dasselbe entsteht auch häufig beim Glühen organischer Silberverbindungen; der Rückstand erscheint hier oft wie reines Silber, hinterlässt aber beim Lösen in Salpetersäure Kohlenstoff. Es sollen verschiedene Carburete existiren:

I. Kohlenstoffsilber,  $Ag_2C$ , wird, nach Gay-Lussac<sup>3)</sup>, bei längerem Schmelzen von Silber mit Kienruss in einem Tiegel erhalten.

II. Das Einfach-Carburet,  $AgC$ , bleibt als gelber matter Rückstand

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XXV, p. 160; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1846, S. 450.

<sup>2)</sup> Journ. de pharm. [3.] T. XXXIII, p. 343; Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S. 207. — <sup>3)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LVII, p. 223.

beim Glühen von cuminsäurem Silberoxyd (Gerhardt und Cahours<sup>1)</sup>, sowie beim heftigen Glühen von Silbercyanür als mattweisses geschmolzenes Metall zurück (Liebig und Redtenbacher<sup>2)</sup>; nach H. Thaulow<sup>3)</sup> ist dieser letztere Körper jedoch Paracyansilber (s. unter Silbercyanid).

III. Ein Doppel-Carburet,  $\text{AgC}_2$ , bleibt zurück bei längerem Erhitzen von wässerigem brenztraubensäurem Silberoxyd im Wasserbad, es scheidet sich hier unter Kohlensäureentwicklung als ein graues Pulver ab, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt.

Das bei der trockenen Destillation von brenztraubensäurem Silber zurückbleibende Carburet scheint ein Gemenge dieser und der vorhergehenden Verbindung zu sein (Berzelius<sup>4)</sup>.

Nach Regnault<sup>5)</sup> bleibt auch beim Erhitzen von maleinsäurem Silber bis zum Verzischen das Bicarburet,  $\text{AgC}_3$ , zurück, welches durch Waschen mit verdünnter Kalilauge und Abwaschen mit verdünnter Säure von einer beigemengten öligen Materie gereinigt wird.

Das Kohlen Silber wird von verdünnter Salpetersäure gelöst, unter Abscheidung von Kohle; bei längerem Glühen an der Luft hinterlässt es reines Silber.

Fe.

Silberchlorid, Chlorsilber, Hornsilber, *Luna cornea*,  $\text{AgCl}$ , findet sich natürlich als Kerat oder Hornsilber, bildet sich, wenn lösliche Chlormetalle oder Chlorwasserstoff mit Silberlösungen versetzt werden, so wie bei Einwirkung von Chlor darauf; es ist ein weisser flockiger oder käsiger Niederschlag, der beim Umrühren oder noch besser bei starkem Schütteln sich käseartig zusammenballt und sich leicht zu Boden setzt. Diese zur Abscheidung des Niederschlages von der Flüssigkeit sehr wünschenswerthe Eigenschaften zeigt derselbe vorzüglich, wenn die Lösungen nicht allzu verdünnt sind, wenn man nicht sofort einen Ueberschuss von Salzsäure hinzubringt, sondern zuerst nur den grössten Theil des Silbers in Chlorsilber verwandelt, umschüttelt und dann erst einen Ueberschuss von Salzsäure hinzufügt. Der zuletzt entstehende minder flockige Niederschlag wird dann beim Umschütteln von den zuerst gebildeten grossen Flocken eingehüllt und mit niedergerissen, so dass die Flüssigkeit in der kürzesten Zeit ganz klar erscheint (siehe Silber, Bestimmung, S. 909 und S. 923). Ausserdem ist die Flüssigkeit vor der Fällung mit Salpetersäure anzusäuern. Chlorsilber bildet sich auch bei andauernder Einwirkung von Chloralkalimetallen auf metallisches Silber. So hat man Piaster, welche auf einem spanischen Schiffe sich befanden, das in See versank, nach langer Zeit ganz in Chlorsilber verwandelt gefunden. Alte Silbermünzen, in gleicher Weise verändert, findet man bisweilen in der Erde. Blattsilber oder Silberpulver verwandelt sich, nach Wetzlar, bei Zutritt von Luft unter Kochsalzlösung bald in Chlorsilber unter gleichzeitiger Bildung von Natron. Erhitzt man die Lösung zum Kochen, so geht der Process schneller von statten. Silber in Salmiaklösung gebracht, erhält sich bei Abschluss der Luft blank; sobald aber Luft Zutritt, schwärzt es sich, es löst sich Chlorsilber, welches beim Verdünnen mit

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. L, p. 76. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 129. — <sup>3)</sup> Berzel. Jahresber. Bd. XXXIII, S. 81 u. 218. — <sup>4)</sup> Pogg. Annal. Bd. XXXVI, S. 28. — <sup>5)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIX, S. 153.

Wasser nicht vollständig abgeschieden wird, da die Flüssigkeit freies Ammoniak enthält. Der schwarze Fleck enthält Silberchlorid und Silberchlorür. Kocht man Salmiaklösung mit Silber oder leitet man Salmiakdampf über fast zum Glühen erhitztes Silber, so entweicht Ammoniak (und Wasserstoff?). Auch eine ammoniakalische Salmiak haltende Lösung von Kupferchlorid löst metallisches Silber bei Zutritt von Luft. Auch aus Chlorwasser nimmt das Silber allmählig das Chlor auf. Leitet man Chlor über Silber, welches zum Glühen erhitzt ist, so entsteht langsam Chlorsilber, jedoch ohne Feuererscheinung; leitet man Salzsäure in der Hitze darüber, so entsteht Chlorsilber und Wasserstoff entweicht, umgekehrt jedoch wird Chlorsilber durch Wasserstoff, den man bei Glühhitze darüber leitet, vollständig reducirt und Salzsäure entbunden. In wässriger Salzsäure bei Luftzutritt liegend, bildet sich Chlorsilber, und es löst sich allmählig so viel auf, dass bei Verdünnung mit Wasser eine milchige Trübung entsteht. Leitet man Chlorgas in Silberlösungen, so wird Chlorsilber gefällt, meist unter gleichzeitiger Bildung von unterchlorigsaurem Silberoxyd, was jedoch sehr bald in Chlorsilber und chlorsaures Silberoxyd zerfällt.

Aus seiner Lösung in Ammoniak oder in Salzsäure scheidet sich das Chlorsilber in Octaedern krystallisirend aus. Nach Kuhlmann<sup>1)</sup> erhält man es in einem dem natürlichen Hornsilber ähnlichen Zustande, wenn man einen mit salpetersaurer Silberlösung ganz gefüllten Kolben mit einem porösen Kork aus Amianth oder Bimsstein verschliesst und in einen Salzsäure enthaltenden Cylinder umstülpt. Ueber dem Stopfen bildet sich allmählig eine baumartig verzweigte, warzige, durchscheinende, im Bruch muschelige, glasartige Masse, die wie das natürliche Hornsilber eine gewisse Weichheit besitzt.

Das gefällte amorphe Chlorsilber ist rein weiss und behält diese Farbe im Dunkeln, so wie im trockenen Zustande auch längere Zeit am Licht. Der feuchte Niederschlag schwärzt sich sehr leicht am Licht, indem sich eine geringe Menge Silberchlorür bildet, welches die violett-schwarze Farbe bedingt. Aber auch im Dunkeln färbt sich reines ausgewaschenes weisses Chlorsilber bei 20° bis 22° C. bei 24stündigem Contact mit dem Wasser grau, noch mehr findet dies bei 75° C. statt, und es ist dann die überstehende Flüssigkeit chlor- oder salzsäurehaltig (Mulder). Nach Pohl<sup>2)</sup> soll bei 60° bis 80° C. gefälltes und mehrere Tage bei dieser Temperatur erhaltenes Chlorsilber sich nicht im Dunkeln schwärzen, auch soll am Licht bereits dunkel gewordenes Chlorsilber wieder heller, aber nicht ganz weiss werden, wenn man es in der Flüssigkeit erwärmt.

Nach Vasalli soll Chlorsilber auch durch das Licht des Mondes, welches durch eine starke Linse concentrirt worden, gefärbt werden, nach Gay-Lussac's<sup>3)</sup> Beobachtungen ist dies nicht der Fall. Nach Drummond<sup>4)</sup> bewirkt das Licht, welches von einem Kalkeylinder austrahlt, der durch eine mit Sauerstoff angefachte Weingeistlampe erhitzt wird, die Schwärzung. Nach Mallet<sup>5)</sup> bewirkt das Licht in der Form eines mit Kohls gespeisten Hohofens gleiche Veränderung.

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XLII, p. 374; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 411. — <sup>2)</sup> Repert. d. Pharm. [3.] Bd. IX, S. 154; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 369. — <sup>3)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XIX, p. 115; Gmelin's Handb. 4. Aufl. Bd. I, S. 167. — <sup>4)</sup> Pogg. Annal. d. Phys. Bd. IX, S. 172. — <sup>5)</sup> Phil. Mag. XIV, p. 475.

Wenn Chlorsilber fein vertheilt auf Papier niedergeschlagen wird, so ist es besonders empfindlich für das Licht. Das Licht, welches bei bedecktem Himmel darauf fällt, wirkt am kräftigsten wenn kein anderes Medium dazwischen gebracht wird, bedeckt man das empfindliche Papier mit Scheiben von farblosen durchsichtigen Substanzen, so zeigt sich Gyps (Frauenois) am wenigsten schwächend, dann Bergkrystall, dann weisses Glas, endlich Leim (sogenanntes Glaspapier) (Biot). Lässt man die Sonnenstrahlen durch einen Glaskasten auf das Chlorsilberpapier fallen, so findet man die schwärzende Wirkung beschleunigt, wenn man denselben mit Wasser statt mit Luft füllt, in dem Verhältniss von 1 : 0,76. Alle anderen untersuchten Flüssigkeiten verlangsamten die Wirkung, wie Salzsäure, Schwefelkohlenstoff, Lavendelöl, am meisten Kreosot, welches die Wirkung fast viermal verlangsamt. Viele andere Flüssigkeiten erscheinen wirkungslos, wie Eisessig, Holzgeist, absoluter Alkohol, Aether u. a. (Malaguti).

Schon Scheele hatte bemerkt, dass der violette Strahl des Spectrums am stärksten auf Chlorsilberpapier einwirkt. Ritter entdeckte, dass auch noch ausserhalb des violetten Strahles das Spectrum am energischsten auf das empfindliche Papier einwirkt. Seebeck untersuchte die Erscheinung am genauesten, und zeigte, dass Chlorsilberpapier, dem Spectrum ausgesetzt, im violetten Strahl und darüber hinaus röthlichbraun, im blauen Strahl blaugrau, im gelben nur sehr schwach oder nicht gefärbt wird, im rothen und ausserhalb des rothen Strahles aber röthlich wird. Bérard vereinigte die Farben des Spectrums von roth bis grün durch eine Linse zu einem blendenden Punkte, der von Chlorsilberpapier aufgefangen, selbst in 2 Stunden die Schwärzung nicht bewirkte.

Lässt man das Sonnenlicht mittelst des Heliostates durch Prismen von verschiedener Natur auf Chlorsilberpapier fallen, so tritt je nach der Art der Substanz der Prismen die Schwärzung in verschiedener Schnelligkeit, Stärke und Ausdehnung ein, und das Maximum der Schwärzung stellt sich an verschiedenen Punkten des Spectrums ein. Aber es hängt dies weder von der Dichtigkeit, noch von der lichtbrechenden und zerstreuen Kraft des brechenden Mittels ab (Hessler).

Unter violetten blauen und blaugrünen Gläsern färbt sich Chlorsilber sehr rasch, unter gelbgrünen langsam, unter gelben, namentlich canariengelben, fast gar nicht, selbst nach stundenlanger Bestrahlung. Unter gelbrothen Gläsern wird es allmähig schwach röthlich. Auch bereits geschwärztes Chlorsilber wird allmähig heller und rothgelb (Seebeck). Man versieht deshalb Zimmer, in denen Vorbereitungen zur Aufnahme von Lichtbildern getroffen werden, bei denen das Tageslicht schädlich einwirkt, mit canariengelben Fensterscheiben, und kann dann fast ebenso unbehindert bei Tage darin arbeiten, wie in mit Kerzenlicht erleuchteten Räumen.

Das Chlorsilberpapier wird durch das Tageslicht, selbst wenn es mit Hilfe einer Linse concentrirt wird, nicht gefärbt, wenn es durch folgende gelbe Flüssigkeiten gehen muss: einfach-chromsaures Kali, Fünffach-Schwefelammonium, Fünffach-Schwefelcalcium, Eisenchlorid, Goldchlorid, Platinchlorid und viele gelbe Pflanzenaufgüsse (Draper<sup>1)</sup>.

Hunt will beobachtet haben, dass die Natur des löslichen Chlor-

<sup>1)</sup> Phil. Mag. XVI, p. 81.

metalles, womit man das Papier trinkt bevor man es auf die Silberlösung legt, um Chlorsilber zu erzeugen, von grossem Einfluss auf die Färbung unter verschieden gefärbten Gläsern sei:

	unter blauem,	grünem,	gelbem,	rothem Glas.
Salmiak	olivengrün	blassbraun	braun	dunkelorange
Chlorkalium	hellpurpurn	himmelblau	hellviolett	roth
Chlornatrium	purpurn	blau	violett	rothbraun
Chlorbarium	purpurn	lilla	rothbraun	blassroth
Chlorcalcium	reich violett	blassblau	blau	röthlich
Chlormangan	reich braun	röthlich	blassrosa	gelb
Eisenchlorür	roth	farblos	blassroth	bleifarbig
Eisenchlorid	blau	gelblich	strohfarben	gelbgrün

Die Wirkung des Lichtes ist viel energischer, wenn ein Ueberschuss von salpetersaurem Silber vorhanden ist.

Selbst ganz dünne Schichten fluorescirender Substanzen (Lösungen von Chininsalzen, von Chlorophyll u. s. w.) verhindern oder erschweren, nach Gladstone's Entdeckung, die Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber; bei einem mit letzterem präparirten Papier, das mit einer ganz verdünnten Lösung der fluorescirenden Substanz bestrichen und nach dem Trocknen im Dunkeln dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt war, konnte erst nach  $\frac{1}{4}$  Stunde eine Einwirkung bemerkt werden, während sie bei unbedecktem Chlorsilber sogleich eintrat <sup>1)</sup>.

Jod- und Bromsilber zeigen am Licht ähnliches Verhalten wie Chlorsilber, namentlich das Jodsilber ist aber sehr viel weniger empfindlich.

Uebergiesst man aber durch Lichteinwirkung dunkel gefärbtes Chlorsilber mit Ammoniak, so löst sich der grösste Theil farblos in Ammoniak auf, es bleibt aber ein graues Pulver zurück, welches fein vertheiltes metallisches Silber und daher leicht löslich in Salpetersäure ist; beim Zusatz von Salzsäure liefert diese Lösung nun wieder einen weissen Chlorsilberniederschlag. Mit Chlorwasser übergossen, wird das am Licht geschwärzte Chlorsilber sofort weiss und löst sich dann vollständig in Ammoniak. Wie Chlor wirkt Königswasser. Salpetersäure stellt die weisse Farbe bei dunkel gewordenem Chlorsilber nicht wieder her, es ist also nicht durch metallisches Silber, sondern durch Silberchlorür gefärbt, welches, mit Ammoniak übergossen, in Silberchlorid und Silber zerfällt. Mischt man frisch gefälltes Quecksilberchlorür zu Silberchlorid, so verhindert dies nicht die Färbung am Lichte. Ist Quecksilberoxyd in einer Lösung vorhanden, aus der man Chlorsilber fällt, so schwärzt sich letzteres nicht am Licht; wäscht man es aber im Dunkeln mit Wasser vollständig aus, so schwärzt es sich, wenn es dem Einfluss des Lichtes dargeboten wird.

Das specif. Gewicht des amorphen Chlorsilbers ist nach Karsten 5,501, nach der Schwärzung durch Licht 5,567, nach dem Schmelzen 5,458; Boullay fand das specif. Gewicht des letzteren = 5,548. Es bedarf einer Temperatur von 260° C. zum Schmelzen, wobei es zu einer durchsichtigen pomeranzengelben Flüssigkeit wird, die beim Erkalten zu einer durchscheinenden weissen hornartigen Masse

<sup>1)</sup> Cosmos par Moigno. 1859. Vol. XV, p. 522; Polytechn. Centralbl. 1860, S. 471.

(Hornsilber) gesteht, welche sich leicht schneiden lässt. Das Chlorsilber dringt im geschmolzenen Zustande durch gewöhnliche Schmelztiegel leicht durch. Bei höherer Temperatur ist es, einen weissen Rauch bildend, unzersetzt flüchtig. Auf Porcellantiegel haftet das geschmolzene und erstarrte Chlorsilber meist so fest, dass man es nur leicht entfernen kann, nachdem man es zuerst durch Zink oder Eisen reducirt hat (s. Silber, Bestimmung, S. 909).

Ein Theil Chlorsilber bedarf 200 Thle. rauchender und 600 Thle. mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnter Salzsäure zur Lösung, bei grösserer Verdünnung ist es kaum löslich (Pierre<sup>1)</sup>); in der Hitze ist es in concentrirter, auch in mit etwas Weingeist verdünnter Salzsäure nicht unlöslich und scheidet sich beim Erkalten ein kleiner Theil ab (Erdmann). Auch in Bromwasserstoffsäure ist es, nach Löwig, nicht unlöslich. Concentrirte Jodwasserstoffsäure zersetzt unter Wärmeentwicklung und Austreibung von Salzsäure das Chlorsilber (Deville<sup>2)</sup>). In Schwefelsäure und Salpetersäure ist das Chlorsilber sehr wenig löslich. Wird aber Chlorsilber mit sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht, so erhält man ein Salzsäure haltendes Destillat. In concentrirter Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht ist das Chlorsilber nicht merklich löslicher als in verdünnterer, wird es aber damit gekocht, so zerlegt es sich unter Chlorentwicklung. Um daher ganz chlorfreie Salpetersäure beim Destilliren zu gewinnen, muss man die von dem daraus gefüllten Chlorsilber hell abgossene Säure, mit viel salpetersaurem Silber versetzt, der Destillation unterwerfen, damit dieses den Chlorgehalt des aufgelösten Chlorsilbers zurückzuhalten vermöge. In Ammoniak, selbst in verdünntem, löst sich Chlorsilber leicht auf, indem sich Chlorsilber-Ammoniak bildet. In Salmiaklösung ist es nur etwas, in allen anderen Ammoniaksalzen unbedeutend löslich. Concentrirte Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium lösen in der Hitze merkbar Chlorsilber auf, indem sich krystallisirbare Doppelsalze bilden, welche aber durch Wasser zersetzt werden. Verdünnte Lösungen der Chloralkalimetallo nehmen im Kochen auch Chlorsilber auf, aber das überschüssige Wasser bedingt beim Erkalten die Ausscheidung des Chlorsilbers fast vollständig. Auch in concentrirter Chlorcalciumlösung ist das Chlorsilber löslich (Wetzlar).

Schwefligsaures und unterschwefligsaures Kali, Natron und Kalk lösen, indem sie Doppelsalze bilden, viel Chlorsilber auf. In reinem Wasser kann man, nach Mulder<sup>3)</sup>, 1 Thl. Silber, in einer Million Theilen Wasser gelöst, durch Füllen noch als Chlorsilber erkennen, bei doppelter Verdünnung nicht mehr. 200 C. C. Wasser, in denen 0,79 Grm. salpetersaures Natron enthalten sind, verhindern nicht, dass  $\frac{1}{10}$  Milligrm. Silber noch als Chlorsilber bei gewöhnlicher Temperatur deutlich sichtbar wird; wird aber die Temperatur auf 75° C. erhöht, so verschwindet der Niederschlag, erscheint aber beim Erkalten wieder. Ist auf 100 C. C. 0,787 Grm. salpetersaures Natron in der Flüssigkeit enthalten, so bleiben bei 5° C. 0,86, bei 15° C. 1,33

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. [3.] T. XII, p. 257; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1848, S. 450. — <sup>2)</sup> Compt. rend. T. XLII, p. 894; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 196, u. Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 412. — <sup>3)</sup> Dessen Silberprobir-methode (vergl. S. 908<sup>2)</sup>, 1849; u. daraus Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S. 412.

und bei 55° C. 3,99 Milligrm. Chlorsilber in Lösung. In 100000 Thln. Wasser, welches Salpetersäure und eine dem Silber äquivalente Menge Salzsäure enthält, sind bei 25° C. 1,6 Thl. Chlorsilber gelöst. In einer solchen Lösung entsteht durch eine geringe Menge Salzsäure sowohl wie durch eine geringe Menge Silber ein Niederschlag von Chlorsilber.

In salpetersaurem Quecksilberoxyd ist das Chlorsilber löslich, in der Wärme mehr als in der Kälte, so dass sich bei Abkühlung einer gesättigten Lösung glänzende Krystalle von gelblich-weisser Farbe absetzen, welche reines Chlorsilber sind; durch Zusatz eines Ueberschusses von Salzsäure, Chlornatrium, Salmiak oder von salpetersaurem Silber wird aber das Chlorsilber gefällt (Wackenroder<sup>1)</sup>. Liebig<sup>2)</sup> bestätigt dies und die vollständige Fällbarkeit desselben durch Zusatz von essigsauren Alkalien, den Levöl<sup>3)</sup> vorgeschlagen hat. Alle diese Erscheinungen erklären sich nach Mulder's sorgfältiger Prüfung (l. c.) dadurch, dass salpetersaures Quecksilberoxyd viel Chlorsilber aufzulösen vermag, dass bei Zusatz von so viel Salzsäure oder salzsauren Salzen nicht allein das Silber in Chlorsilber, sondern auch das salpetersaure Quecksilberoxyd in Quecksilberchlorid verwandelt wird, wobei sonach salpetersaures Natron und Quecksilberchlorid entsteht, die Löslichkeit des Chlorsilbers in diesen Salzen sehr gering wird; dass essigsaures Natron insofern dem Kochsalz ähnlich wirkt, als es die Bildung von essigsaurem Quecksilberoxyd und salpetersaurem Natron bedingt, und dass in diesen beiden Salzen das Chlorsilber ebensowenig löslich ist.

Bei der Auflösung von quecksilberhaltigem Silber in überschüssiger heisser Salpetersäure entsteht stets nur Oxydsalz, kein Oxydulsalz. Es wird also auch kein Quecksilberchlorür bei der Probirung des Silbers auf nassem Wege gefällt werden.

Das Chlorsilber wird auf trockenem Wege durch Schmelzen mit reinen oder kohlensauren Alkalien leicht reducirt, ebenso beim Erhitzen mit Papier, Harz und anderen Wasserstoff haltenden Körpern, nicht durch reine Kohle. Auf nassem Wege wird es in Berührung mit Eisen oder Zink reducirt, so wie beim Kochen mit Kalilauge auf Zusatz von Zucker u. dergl. Diese verschiedenen Methoden der Reduction von Chlorsilber werden benutzt zur Darstellung von reinem Silber (s. S. 887 u. folgd.). Nach Geuther wird es auch beim Kochen mit alkalischem schwefligsauren Natron, dem ein wenig Salmiak zugesetzt ist, zu Metall reducirt.

Malaguti und Durocher<sup>4)</sup> haben die Eigenschaft des Chlorsilbers, leichter als Bromsilber durch Arsen- und Schwefelmetall zersetzt zu werden, näher untersucht, was in Betreff der Extraction des Silbers auf nassem Wege von Interesse ist. Gelöstes Chlorsilber wird schneller zersetzt als ungelöstes; sie geben an, dass 100 Thle. folgender Schwefelmetalle an Chlorsilber zersetzen:

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XI, S. 317. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 128. — <sup>3)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVI, p. 504; Gay-Lussac ebendas. T. XVII, p. 252. — <sup>4)</sup> Compt. rend. T. XXV, p. 160; daraus Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1846, S. 159.

Zinksulfuret . . . . .	3	Thle. Chlorsilber
Kadmiumsulfuret . . . . .	14	" "
Wismuthsulfür . . . . .	2	" "
Bleisulfuret . . . . .	5	" "
Zinnsulfür . . . . .	0,5	" "
Zinnsulfid . . . . .	30	" "
Kupfersulfür . . . . .	360	" "
Antimonsulfid . . . . .	120	" "
Arsenkobalt . . . . .	166	" "

Dieselben Verbindungen als Mineralien von verschiedenem Fundort gaben oft verschiedene Resultate.

Als Reagenz bei Löthrohrversuchen wird, nach H. Gerike <sup>1)</sup>, das Chlorsilber nützlich verwendet, um aus der Färbung der Flamme einige Körper zu erkennen, und ersetzt dabei mit Vortheil die Salzsäure. Sowohl die Dauer wie die Intensität der Flammenfärbung wird dadurch bei Kali-, Kalk-, Baryt-Strontianverbindungen gesteigert, wenn man dieselben mit Chlorsilber auf einem Eisendraht zusammenschmilzt. Die Empfindlichkeit der Reaction bei Kupfer bestätigt Wicke <sup>2)</sup>.

Silberchlorid-Ammoniak. Nach Rose verschluckt getrocknetes Chlorsilber langsam und ohne Wärmetwickelung bis zu 17 Proc. Ammoniak, was der Formel  $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$  entspricht. In der Wärme verliert es das Ammoniak sehr leicht wieder und kann daher zur Darstellung von reinem Ammoniak benutzt werden. Bringt man die trockene Verbindung in das eine Rohr einer zweiseitenkeligen Glasröhre, schmilzt dieselbe zu, und erwärmt das Chlorsilber-Ammoniak, so schmilzt es bei  $88^\circ$  bis  $95^\circ$  C., bläht sich auf und kocht bei  $99^\circ$  C. Allmählig wird es weiss und fest und es bleibt reines Chlorsilber liegen, während sich in dem anderen Schenkel, der in einer Kältemischung steht, flüssiges Ammoniak condensirt hat (Faraday). Im geschmolzenen Zustande nimmt das Chlorsilber nur sehr wenig Ammoniak auf.

Lässt man eine gesättigte Lösung von Chlorsilber in Ammoniak in einem nicht fest verschlossenen Glase stehen, so erhält man rhomboëdrische oft bis  $\frac{1}{4}$  Zoll lange Krystalle von Chlorsilber-Ammoniak. Durch Einwirkung des Lichtes werden dieselben geschwärzt, an der Luft und selbst im Wasser verlieren sie das Ammoniak und reines Chlorsilber bleibt zurück.

Die Lösung wird durch Zink und Kupfer schnell reducirt, indem sich das Silber als graues moosähnliches Pulver ausscheidet. Blei bringt dieselbe Wirkung nur langsam, Antimon und Cadmium nur unvollständig hervor; Eisen, Wismuth, Quecksilber sind ohne Wirkung (Fischer).

Ammonium-Silberchlorid, Chlorammonium-Chlorsilber, hat Becquerel auf galvanischem Wege in Octaëdern und Tetraëdern krystallisirt erhalten. Wenn man Chlorsilber in siedender Salmiaklösung auflöst, so scheidet sich beim Erkalten nur Chlorsilber aus, und die kalt gesättigte Lösung lässt beim Verdünnen mit Wasser reines Chlorsilber fallen (A. Vogel).

Barium- und Kalium-Silberchlorid hat Becquerel auf galvanischem Wege in Octaëdern und Tetraëdern krystallisirt erhalten.

<sup>1)</sup> Pharm. Centralbl. 1855, S. 195; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 813.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 89; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 813.



Natrium-Silberchlorid, Chlornatrium-Chlorsilber. Das Natriumdoppelsalz erhält man, nach Wetzlar, in Würfeln, welche von denen des Kochsalzes nicht zu unterscheiden sind, sich aber am Lichte schwärzen, wenn man Chlorsilber in einer gesättigten heissen Lösung von Kochsalz auflöst und erkalten lässt. Verdünntere Kochsalzlösung nimmt zwar in der Hitze auch Chlorsilber auf, lässt aber beim Erkalten reines Chlorsilber fallen. Die Krystalle des Doppelsalzes zerfallen in reines Chlorsilber und Kochsalzlösung, wenn man sie mit genügendem Wasser übergiesst.

Silberchlorür,  $\text{Ag}_2\text{Cl}$ , erhält man am leichtesten, wenn Silberoxydul mit Salzsäure behandelt, oder wenn aufgelöste Silberoxydulsalze, z. B. citronsäures, mit Kochsalz versetzt werden. Es bildet dann einen braunen Niederschlag, der beim Trocknen in gelinder Wärme schwarz wird (Wöhler <sup>1)</sup>). Schon Scheele hatte beobachtet, dass die Schwärzung des Silberchlorids im Licht auf einer theilweisen Reduction zu Chlorür und Freiwerden von Salzsäure beruht. Wetzlar hat später gezeigt, dass Chlor frei werde, dass die Schwärzung nicht auf Abscheidung von metallischem Silber, sondern auf der Bildung eines Chlorürs beruhe, indem das Schwarzwerden des Silberchlorids am Lichte weder durch das Vorhandensein von freier Salpetersäure verhindert werde, noch Salpetersäure im Stande sei, geschwärztes Chlorid zu entfärben, dass aber Chlor, Königswasser oder Eisenchlorid, letzteres unter Bildung von Eisenchlorür, die Entfärbung sofort bewirke.

Wetzlar hat ferner angegeben, dass, wenn man Blattsilber mit Kupfer- oder Eisenchlorid übergiesst, dasselbe unter Reduction der Salze zu Chlorüren sich sofort in schwarze Blättchen, welche Silberchlorür sind, verwandelt, aus denen Salpetersäure kein Silber mehr auszieht. Würde man die Lösungen länger damit in Berührung lassen, so würde Silberchlorid erzeugt werden. Man wäscht das gebildete Chlorür daher sofort mit Wasser ab. Auch beim Zusammenbringen von Silber mit Salmiak oder mit Salmiak haltendem Kupferchlorid bildet sich Silberchlorür (s. S. 896).

Das Silberchlorür wird durch Aetzammoniak schnell zerlegt in Chlorid und zurückbleibendes metallisches Silber, welches nun leicht löslich in Salpetersäure ist. Beim Erwärmen bis zu der Temperatur, wo Silberchlorid schmilzt, zerfällt das Chlorür in Metall und Silberchlorid; die äusserst feine Vertheilung des Silbers verhindert aber hierbei die Masse flüssig zu werden.

Silbercyanid, Cyansilber,  $\text{AgCy}$ , wird am leichtesten erhalten, wenn man in eine Auflösung von salpetersaurem Silber Cyanwasserstoff leitet, oder wenn man dieselbe mit Cyankalium versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht, sie aber vorher etwas mit Salpetersäure ansäuert und Sorge trägt, dass die Flüssigkeit stets sauer bleibt. Das Cyankalium muss aber frei von Chlorkalium und Blutlaugensalz sein, ein Gehalt an cyansaurem und kohlensaurem Kali ist ohne Nachtheil. Die Zersetzung von krystallisirtem und wieder gelöstem Cyansilber-Kalium durch salpetersaures Silber wird daher leichter ein reines Product liefern. Das Silbercyanid bildet einen weissen käsigen, dem Chlorsilber sehr ähnlichen Niederschlag, der aber auch im Sonnenlicht unter der Flüssigkeit

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 3.

weiss bleibt. In Ammoniak ist er leicht löslich, ebenso in Cyankalium oder unterschwefligsauren Salzen; in Salpetersäure ist er nicht löslich. Schwefelwasserstoff zerlegt ihn in Blausäure und Schwefelsilber, welches sich im Ueberschuss von Cyankalium nicht merklich löst; nach Béchamp<sup>1)</sup> ist jedoch frisch gefälltes Schwefelsilber in Cyankaliumlösung nicht ganz unlöslich, und aus Lösungen, die sehr viel überschüssiges Cyankalium und nur wenig Silber enthalten, wird letzteres durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Salzsäure zerlegt Cyansilber und bildet Chlorsilber. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt es ebenfalls vollständig beim Kochen, und soll man es auf diese Weise von Chlorsilber trennen können. In Salzsäure ist es kalt nur sehr wenig löslich, von concentrirter wird es in der Hitze zerlegt unter Entwicklung von Blausäure; durch Chlor unter Entwicklung von Cyan, welches erst dann zu Chloreyan wird, wenn alles Cyansilber zersetzt ist (Liebig<sup>2)</sup>).

Bei vorsichtigem Erhitzen von Silbercyanid entweicht ein Theil des Cyans, ein Theil des Salzes verwandelt sich unter Fenerscheinung in Paracyansilber, oder Silberparacyanid,  $\text{Ag}_2\text{Cy}$ . Es ist eine graulich weisse harte spröde höchst schwer schmelzbare Masse (Thaulow<sup>3)</sup>, Delbrück<sup>4)</sup>, aus der man mit Salpetersäure einen Theil des Silbers ausziehen kann, der Rückstand enthält aber noch 43 Proc. Silber (Liebig<sup>5)</sup>). Dieser lässt sich mit Quecksilber zu einem krystallinischen Amalgam verbinden, welches zerrieben und mit Schwefelsäure gekocht in Lösung übergeht. Giesst man diese in Wasser, so wird silberfreies Paracyan gefällt. Bei heftigem Glühen des Paracyansilbers unter Abschluss der Luft entweicht noch mehr Cyangas zugleich mit Stickgas, und etwas Kohle bleibt bei dem Silber (Liebig). In Magnesia eingehüllt, im Sefström'schen Ofen der heftigsten Hitze ausgesetzt, liefert es Kugeln von magnesiumhaltigem Silber. Im Kohlentiegel  $\frac{1}{2}$  Stunde heftig geglüht, verändert es sich nicht im Ansehen, es bilden sich jedoch einige Silberkugeln (Thaulow). Cyansilber lässt sich auf trockenem Wege durch Schmelzen mit Alkalien, unter Zusatz von Salpeter zur Zerstörung des Cyans, durch Schmelzen mit Salmiak, durch Glühen mit Bleioxyd leicht reduciren; auf nassem Wege lässt es sich mit Zink, Kupfer u. s. w. in gleicher Weise reduciren wie Chlorsilber.

Das Cyansilber absorbiert Ammoniakgas; eine Verbindung beider wird auch erhalten, wenn in ein heisses Gemisch von Blausäure und Ammoniak salpetersaure Silberoxydlösung gegossen wird, das Cyansilber-Ammoniak scheidet sich beim Erkalten in grossen glänzenden Tafeln ab. Die Verbindung ist wenig beständig, da sie schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft alles Ammoniak verdunsten lässt (Liebig und Redtenbacher<sup>6)</sup>).

Frisch gefälltes Cyansilber löst sich in concentrirter salpetersaurer Silberlösung; es bildet sich eine Doppelverbindung  $\text{AgO} \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{AgCy}$  (s. d. Bd. S. 172). Dieselbe entsteht auch beim Uebergiessen von Kupfercyanür mit salpetersaurem Silberoxyd, und es scheiden sich zugleich Metallfitter von Silber aus; erwärmt man, so findet die Zerlegung voll-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 254. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. XV, S. 571. — <sup>3)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXIII, S. 84, u. Berz. Jahresber. Bd. XXIII, S. 218. — <sup>4)</sup> Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 473. — <sup>5)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 357. — <sup>6)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 129

ständig statt; Wasser scheidet aus dem Filtrat Cyansilber ab, was als Beweis dient, dass cyansilber-salpetersaures Silberoxyd gebildet wurde:  $4 \text{Cu}_2 \text{Cy} + 5 \text{AgO} \cdot \text{NO}_3 = \text{AgO} \cdot \text{NO}_3 + 2 \text{AgCy} + 4 (\text{CuO} \cdot \text{NO}_3) + 2 \text{Ag}$  (Wöhler<sup>1)</sup>).

Mit Alkalimetallecyaniden verbindet das Cyansilber sich leicht zum Theil zu gut krystallisirenden in Wasser löslichen Doppelsalzen, die durch Säure in der Weise zersetzt werden, dass sich aus dem Cyanalkalimetall ein Alkalisalz bildet und Cyanwasserstoffsäure frei wird, und alles Cyansilber sich unzersetzt abscheidet.

Diese Doppelsalze geben mit den Lösungen der meisten Metallsalze Niederschläge, mit löslichen Zinksalzen und Bleisalzen weisse, mit Eisenoxydsalzen einen grünlichen (Ittner), bräunlich gelbweissen (Gmelin), weissen (Gay Lussac); die Verbindung soll sich (Monthiers) mit Ammoniak vereinigen können. Kobaltsalze geben einen blasseröthlichen Niederschlag (Glassford und Napier), Kupfersalze einen hellgrünen, denen Säuren das Kupfer unter Abscheidung von Cyansilber entzieht.

Cyanwasserstoff-Silbercyanid, Silberblausäure, saures Silbercyanid:  $\text{HCy} + \text{AgCy}$ . Wenn man einer Lösung von Bariumsilbercyanid so viel Schwefelsäure zusetzt, um allen Baryt abzuschneiden, so erhält man bei gelindem Abdampfen eine gelbliche schwach sauer reagirende Flüssigkeit, die ziemlich haltbar ist, ätzende Alkalien leicht sättigt, aber aus kohlen-sauren Salzen diese Säure nur unvollkommen austreibt (Meillet).

Kalium-Silbercyanid, Cyansilberkalium:  $\text{KCy} + \text{AgCy}$ . Wenn man eine Lösung von salpetersaurem Silber so lange als ein Niederschlag entsteht mit Cyankaliumlösung versetzt, den Niederschlag sammelt und auswäscht, dann in ebenso viel Cyankaliumlösung bringt, als man zuerst angewandt hat, und in der Wärme auflöst, schießen beim Erkalten Krystalle an, nach Ittner regelmässige Octaëder, nach Rammeisberg<sup>2)</sup> federförmig gestreifte Blättchen, nach Baup<sup>3)</sup>, sechsseitige Tafeln und rhombische Säulen.

Bouilhet<sup>4)</sup> fand, dass, wenn man gelbes Blutlaugensalz in seinem sechsfachen Gewicht Wasser löst,  $\frac{1}{10}$  Chlorsilber zusetzt und damit kocht, ebenso wenn man 1 Thl. Blutlaugensalz mit 8 Thln. frischgefälltem Cyansilber kocht, ein schmutzig blauer Bodensatz entsteht, die überstehende Flüssigkeit aber farblos wird, jetzt das Doppelsalz  $\text{KCy} \cdot \text{AgCy}$  enthält und alkalisch reagirt. Es entsteht im letzteren Fall sofort Cyankalium (woher die alkalische Reaction) und Ferrocyan-silber, letzteres zerfällt beim Kochen in 1 Aeq. Eisencyanür und 2 Aeq. Cyansilber, welches sich nun mit dem Cyankalium zu Cyansilberkalium vereinigt. Wendet man Chlorsilber an, so bildet sich zuerst Chlorkalium, und das abgeschiedene Ferrocyan-silber wirkt dann auf noch unzersetztes Blutlaugensalz. Mit Ferridecyan-kalium erhält man dasselbe Salz, während sich nur statt Eisencyanür Eisencyanid abscheidet, welches beim Kochen Blausäure verliert. Dieses Kalium-Silbercyanid ist der wesentliche Bestandtheil der gewöhnlichen Lösung zur galvanischen

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. I, S. 234. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. XXXVIII, S. 376. —

<sup>3)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIII, p. 462; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1858, S. 233. — <sup>4)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIV, p. 153; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 686.

Versilberung, welche jedoch stets überschüssiges Cyankalium enthalten muss.

Man reinigt das Cyansilberkalium durch mehrmaliges Umkrystallisiren. Es bedarf bei 20° C. etwa sein vierfaches Gewicht Wasser zur Lösung und sein 26faches Gewicht Alkohol von 85 Proc. Es färbt sich im Sonnenlicht nicht und macht auch auf die Haut oder Papier keine Flecke. Alle Säuren, auch verdünnte Essigsäure, schlagen aus der Lösung Cyansilber nieder. Aetzende, kohlensaure und salzsaure Alkalien verändern die Lösung nicht.

Nach Baup finden sich bisweilen neben dem Kaliumdoppelsalz kurze rhomboidale Prismen eines Doppelsalzes von Cyan-Kalium und Natrium mit Silbercyanid [ $2(KCy. AgCy) + NaCy. AgCy$ ]. Glassford und Napier<sup>1)</sup> hatten dies Salz fälschlich für eine Krystallwasser enthaltende Kaliumverbindung gehalten.

Natrium-Silbercyanid hat Baup als wasserfreies Salz in blättrigen Krystallen erhalten; es löst sich in 4 Thln. Wasser von 20° C.

Um das Silber aus der Lösung von Cyansilber in Cyankalium wieder metallisch abzuschcheiden, was bei untanglich gewordenen Versilberungsflüssigkeiten häufig verlangt wird, hat Bolley vorgeschlagen, die Lösung zu verdampfen, den Rückstand mit seinem doppelten Gewicht gepulverten Salmiaks zu mischen und zu erhitzen, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln, aus dem Rückstand mit Ammoniak das Chlorsilber auszuziehen, und aus der erhaltenen Lösung durch Zusatz von Aetzkali und Zucker schwarzes metallisches Silberpulver zu fällen. Oder man erhitzt den Rückstand der zur Trockniss verdampften Lösung im hessischen Tiegel und setzt so lange Salpeter zu, bis alles Cyankalium in kohlensaures Salz verwandelt worden ist, und bei neuem Zusatz von Salpeter kein Aufbrausen mehr entsteht. Man kann dann so starke Hitze geben, dass das Silber sich am Boden als Regulus sammelt, was jedoch mit grosser Vorsicht zu geschehen hat, weil die Masse recht leicht übersteigt. Oder man zerreibt den Rückstand der verdampften Lösungen, mischt ebensoviel Bleiglätte hinzu, und schmilzt das Gemenge in einem hessischen Tiegel. Nach dem Erkalten findet man alles darin enthaltene Silber und Gold mit Blei zu einem Regulus zusammenschmolzen. Diesen treibt man am zweckmässigsten auf einem Test ab, oder löst ihn in Salpetersäure, wo das Gold zurückbleibt. Diese Operationen sind sehr mühsam und kostspielig, wenn man bedenkt, dass in der Regel in den Flüssigkeiten nur geringe Mengen Silber enthalten sind. Wenn man die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und allmählig Salzsäure zusetzt, bis keine Einwirkung mehr stattfindet und Ueberschuss von Salzsäure vorhanden ist, so sammelt sich alles Silber als unlösliches Chlorsilber am Boden des Gefässes. Es entwickelt sich dabei sehr viel Blausäure und man muss sich daher sehr hüten die Dämpfe einzuathmen. Setzt man eine Auflösung von Schwefelleber den Versilberungsflüssigkeiten zu, so gewinnt man fast vollständig alles Silber als Schwefelsilber, und diese Methode ist in fast allen Fällen anwendbar und am leichtesten zum Ziele führend, sie ist jedenfalls einfacher und weniger kostspielig als das Schmelzen mit Bleioxyd oder Salpeter.

V.  
Silbercyanwasserstoff s. unter Silbercyanid.

<sup>1)</sup> Phil. Mag. XXV, p. 66.

Silbererz, alkalisches, wurde von Justi<sup>1)</sup> ein Silbererz von Annaberg in Niederösterreich genannt, welches nach Klaproth's Untersuchung<sup>2)</sup> wahrscheinlich ein Gemenge von Silberhornerz und Kalkstein ist. K.

Silbererze heissen im Allgemeinen diejenigen Minerale, welche Silber als wesentlichen Bestandtheil enthalten, und wenn sie reichlich genug vorkommen zur Gewinnung des Silbers benutzt werden. Solche Minerale sind:

- Bromit,  $\text{Ag Br}$ , Bromsilber;
- Brongniardit,  $2 (\text{Pb, Ag}) \text{S} \cdot \text{Sb S}_3$ ;
- Discrasit,  $\text{Ag}_4 \text{Sb}$ , Antimonsilber;
- Embolit,  $\text{Ag} (\text{Cl, Br})$  Chlorbromsilber;
- Eukairit  $(\text{Ag, Cu}_2) \cdot \text{Se}$ ;
- Freibergit,  $4 \text{Ag S} \cdot \text{Sb S}_3$ , Silberfahlerz, Weissgiltigerz, woran sich andere sogenannte Fahlerze, Grau- und Schwarzgiltigerze anschliessen, welche auch Silber neben Kupfer oder Blei als vicarirenden Bestandtheil enthalten;
- Freieslebenit  $(5 \text{Ag, Pb}) \text{S} \cdot 2 \text{Sb S}_3$ , Schilfglaserz; der ihm verwandte Kenngottit;
- Hessit,  $\text{Ag Te}$ , Tellursilber;
- Jodit,  $\text{Ag I}$ , Jodsilber;
- Kerat,  $\text{Ag Cl}$ , Silberhornerz, Hornsilber, Chlorsilber;
- Miargyrit,  $\text{Ag S} \cdot \text{Sb S}_3$ ; und der ihm verwandte Hypargyrit und die Feuerblende;
- Naumannit,  $\text{Ag Se}$ , Selen Silber; und der ihm verwandte Riolith;
- Polybasit,  $9 \text{Ag S} \cdot \text{Sb S}_3$ , Schwarzgiltigerz, Sprödglasserz, Eugenglanz;
- Proustite,  $3 \text{Ag S} \cdot \text{As S}_3$ , liches Rothgiltigerz, Arsen-Silberblende;
- Pyrargyrit,  $3 \text{Ag S} \cdot \text{Sb S}_3$ , dunkles Rothgiltigerz, Antimon-Silberblende;
- Selbit,  $\text{Ag O} \cdot \text{CO}_2$ , kohlensaures Silberoxyd;
- Silberamalgam,  $\text{Ag Hg}$ , Mercursilber;
- Silberglanz,  $\text{Ag S}$ , Argentit, Schwefelsilber; der orthorhombisch krystallisirende und chemisch gleiche Akanthit;
- Stephanit,  $6 \text{Ag S} \cdot \text{Sb S}_3$ , Schwarzgiltigerz, Sprödglasserz, Melanglanz;
- Sternbergit,  $3 (\text{Fe, Ag}) \text{S} \cdot \text{Fe}_2 \text{S}_3$ ;
- Stromeyerit  $(\text{Ag, Cu}_2) \cdot \text{S}$ , Silberkupferglanz, Kupfersilberglanz;
- Xanthokon,  $3 \text{Ag S} \cdot \text{As S}_3 + 3 \text{Ag S} \cdot \text{As S}_5$ ; und der ihm verwandte Rittingerit.

Zu den Silbererzen werden in hüttenmännischem Sinn ausserdem noch hin und wieder Minerale gezählt, welche auf Silber benutzt werden, wenn dasselbe als unwesentlicher Bestandtheil, ja selbst, wenn es nur als Beimengung darin enthalten ist, so lange es nur lohnend genug ist, das Silber dabei zu gewinnen, wie es in manchen Blei-, Wismuth-, Kupfer-, Zink-, Arsen und Eisenerzen vorkommt. K.

Silberfahlerz, Freibergit, Weissgiltigerz. Die im All-

<sup>1)</sup> Dessen chem. Schrift S. 1. — <sup>2)</sup> Dessen Beiträge Bd. I, S. 138.

gemeinen mit dem Namen Fahlerz benannten Minerale, welche vorherrschend der Formel  $4(\text{Cu}_2\text{S.RS}) + \text{RS}_2$  entsprechen und einerseits neben dem Halbschwefelkupfer isomorphe Schwefelmetalle, RS, wie Schwefel-eisen, Schwefelzink, Schwefelblei, Schwefelquecksilber, Schwefelsilber, enthalten, andererseits Schwefelantimon oder Schwefelarsen,  $\text{RS}_2$ , zeigen einen mannigfachen Wechsel der Bestandtheile innerhalb der allgemeinen Formel und wurden nach dem oft vorkommenden Silbergehalte und wegen der Benutzung zur Gewinnung des Silbers Gältig- oder Gältigerze (Schwarz-, Grau- und Weissgältigerze) benannt, ohne dass diese Namen einen specifischen Unterschied nachweisen. Da auch andererseits nach den Metallen Namen, wie Kupfer-, Blei-, Zink-, Quecksilber-, Silberfahlerz gegeben wurden, so bezieht sich der Name Silberfahlerz besonders auf die, welche Silber enthalten und kommt dem am meisten zu, welches das meiste Silber enthält und wegen der hellgrauen Farbe auch Weissgältigerz, nach dem Fundorte Freiberg in Sachsen auch Freibergit genannt wurde. Das von Freiberg von der Habachsfundgrube enthält, nach H. Rose <sup>1)</sup>, 31 Proc. Silber. In Rücksicht auf die Krystallgestalten, die tesserale tetraëdrisch-hemiëdrische sind, so wie im Uebrigen schliesst es sich der Fahlerzgruppe an und hat das specif. Gewicht = 5,0 bis 5,1, die Härte = 3,0 bis 4,0. K.

**Silberfluorid, Fluorsilber:**  $\text{AgF}$ . Man löst kohlen-saures Silberoxyd in wässriger Flusssäure und verdampft zur Trockne. Das Salz ist weiss, nicht krystallisirbar. Es schmilzt bei höherer Temperatur zu einer dem Hornsilber ähnlichen grauschwarzen glänzenden Masse von blättrigem Bruch; ist sehr leicht in Wasser löslich, zieht aus der Luft rasch Feuchtigkeit an und zerfliesst. Schmilzt man dasselbe länger an der Luft, so entweicht Flusssäure und Sauerstoffgas, und metallisches Silber scheidet sich ab durch Einwirkung der in der Luft enthaltenen Feuchtigkeit. Die wässrige Lösung schmeckt stark metallisch, schwärzt die Haut, und wird durch Salzsäure und fixe Alkalien gefällt. Leitet man Chlorgas über geschmolzenes Fluorsilber, so entsteht Chlorsilber, und Fluor soll sich entwickeln (Davy), man hat aber ausser von Flussspath noch keine Gefässe gefunden, womit sich dieses nicht sofort verbände. Doppelsalze von Silberfluorid hat man noch nicht darzustellen vermocht. F.

**Silberglätte, syn. Bleioxyd** (s. 2. Aufl. Bd. II, Abthl. 2, S. 64).

**Silberglas, Silberglaserz, syn. Silberglanz.**

**Silberglanz, hexaëdrischer Silberglanz, Argentit, Glaserz, Silberglas, Silberglaserz, Glanzerz, Weichgewächs, Schwefelsilber, Argent sulfuré, Argyrose, Sulfuret of Silver, Formel  $\text{AgS}$ , krystallisirt tesserale, Hexaëder für sich oder in Combination mit O,  $2\text{O}_2$ ,  $\infty\text{O}$  bildend. Die Krystalle sind häufig verzogen und unregelmässig ausgebildet, einzeln oder in Gruppen aufgewachsen und bilden dadurch zahnige, treppenförmige, dendritische, gestrickte, draht- bis haarförmige Gestalten, Platten, Ueberzüge und Anflüge, auch kommt er derb und eingesprengt vor, zuweilen erdig als sogenannte Silberschwärze,**

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XV, S. 576.

oder Silbermulm. Spaltbar in Spuren nach  $\infty O$  und  $\infty O \infty$ , Bruch hakig bis uneben. Schwärzlich bleigrau, schwarz oder braun angelauten, metallisch glänzend, meist schwach, im Striche stärker, undurchsichtig, Strich gleichfarbig; sehr milde bis geschmeidig, Härte = 2,0 bis 2,5; specif. Gewicht = 7,0 bis 7,4. Vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, schmilzt der Silberglanz ziemlich leicht, stark anschwellend, entwickelt schweflige Säure und giebt zuletzt ein geschmeidiges Silberkorn. In concentrirter Salpetersäure ist er löslich, Schwefel abscheidend. Das für die Silbergewinnung sehr wichtige Mineral findet sich besonders auf Gängen in Gneiss, Granit, Glimmer-, Amphibol-Thonschiefer, Porphyr, Trachyt u. s. w. und oft sehr reichlich und selbst in grossen Massen, wie in Sachsen, Böhmen, Ungarn, Norwegen, Sibirien, Mexiko, Peru, Chili u. a. m.

Chemisch gleich aber krystallographisch verschieden ist der Akanthit, orthorhombisch krystallisirendes Silbersulfuret, welches nach Kenngott's Mittheilung <sup>1)</sup> sich bei Joachimsthal in Böhmen fand, und neuerdings auch bei Freiburg in Sachsen gefunden wurde. K.

Silberglanz, biegsamer, *Argent sulfuré flexible, flexible sulphuret of Silver*, welcher nach Bournon <sup>2)</sup> in Ungarn vorgekommen sein soll, sowie auch die Grube Himmelfürst bei Freiberg in Sachsen als Fundort genannt wird, ist ein schwarzes metallisches Mineral, welches sehr kleine klinorhombische Krystalle bildet, nach den Längsflächen sehr vollkommen spaltbar ist und dadurch biegsame Blättchen giebt. Nach Wollaston enthält es Silber, Schwefel und etwas Eisen, und Brooke vermuthete, dass dieses Mineral mit dem Sternbergit identisch sei. K.

Silberhornerz, Hornsilber, Silberhornspath, Silberspath, Silberkerat, Kerat, hexaëdrisches Perl-Kerat, Chlorsilber, Hornerz, Kerargyrit, Kerargyre, *Argent muriaté, Argent chloruré, Muriate of Silver*. Nach Klaproth's <sup>3)</sup> und Field's <sup>4)</sup> Analysen  $AgCl$ ; krystallisirt tesseral, meist Hexaëder oder Combinationen  $\infty O \infty O$ ,  $\infty O \infty \infty O$  und andere darstellend; die Krystalle gewöhnlich sehr klein, aufgewachsen, einzeln oder gereiht, treppenförmig oder zu drusenartigen Häutchen und Krusten vereinigt; derb, eingesprengt, als Ueberzug und Anflug. Spaltungsflächen nicht wahrzunehmen, Bruch muschlig oder uneben. Farblos, grau, ins Gelbe, Grüne und Blaue übergehend, durch Einwirkung des Lichtes braun werdend, wachsglänzend bis Demantglanz, durchscheinend bis an den Kanten durchsichtig; geschmeidig, Härte = 1,0 bis 1,5; specif. Gewicht = 5,5 bis 5,6. Es enthält öfter Beimengungen, wie Thon (das sogenannte Buttermilchsilber, Buttermilcherz von Andreasberg am Harz). Vor dem Löthrohre für sich mit Kochen sehr leicht zu einer dunklen Perle schmelzbar, welche in der Reductionsflamme behandelt sich zu Silber reducirt, mit Kupferoxyd gemengt die Löthrohrflamme blau färbend; von Säuren wird es wenig angegriffen, in Ammoniak langsam aufgelöst. Das Mineral ist ziemlich selten, stellenweise aber so reichlich,

<sup>1)</sup> Dessen Uebers. 1855, S. 113. — <sup>2)</sup> Catalogue de la collection min. etc. par M. le comte de Bournon, Paris 1818, p. 209. — <sup>3)</sup> Beitr. Bd. I, S. 134; Bd. IV, S. 12 u. 13. — <sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 498.

dass es zur Silbergewinnung benutzt wird, wie am Schlangenberge in Sibirien, in Mexico, Peru und Chili. K.

**Silberhydrür, Wasserstoffsilber.** Der bei der Elektrolyse einer Silberlösung am negativen Pol unter bestimmten Umständen sich abscheidende schwarze Körper ist wohl zuweilen als ein Wasserstoffsilber angesehen, ist, nach Poggendorff aber nur fein vertheiltes metallisches Silber. Fe.

**Silberjodid, Jodsilber: AgI.** Es findet sich in Mexiko in durchscheinenden geschmeidigen perlgrauen Massen. Es wird erhalten, wenn Jod mit Silber erhitzt wird, oder wenn Jodwasserstoff oder ein gelöstes Jodmetall mit salpetersaurer Silberlösung vermischt wird, so lange ein Niederschlag entsteht. Es bildet sich auch bei Einwirkung von Jod auf Silberlösung.

Wenn auf Silber concentrirte Jodwasserstoffsäure gegossen wird, so löst es sich unter Wasserstoffentwicklung, bis die Säure damit gesättigt ist; erwärmt man, so beginnt die Reaction von Neuem und beim Erkalten scheiden sich grosse farblose Krystallblättchen ab, wahrscheinlich  $\text{AgI} \cdot \text{HI}$ , die sich aber an der Luft sehr bald zersetzen. Die abgegossene Flüssigkeit liefert bei ruhigem Stehen hexagonale Prismen von Jodsilber, die dem natürlich vorkommenden sehr ähnlich sind. Wird Silber mit einem Gemisch von Jod- und Chlorwasserstoffsäure übergossen, so bildet sich nur Jodsilber; dies entsteht auch, wenn concentrirte Jodwasserstoffsäure auf Chlorsilber gegossen wird, unter Wärmeentwicklung und Entweichen von Salzsäure. Bringt man Silber in Jodkalium, welches in einem Porcellantiegel schmilzt, so bildet sich Jodsilber, und das Kalium oxydirt sich zum Theil und löst Kieselerde aus dem Tiegel auf, bisweilen reducirt das Kalium etwas Silicium (St. Claire-Deville <sup>1)</sup>).

Das Jodsilber ist blassgelb, von 5,02 (Karsten) 5,61 (Boullay) specif. Gewicht. Es ist dem Brom- und Chlorsilber in den meisten Verhältnissen ähnlich, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren und kaum löslich in Ammoniak, indem es, nach Martini, sein 2500faches an Gewicht von Ammoniakflüssigkeit von 0,96 specif. Gewicht zur Lösung bedarf. Es löst sich etwas in concentrirten Lösungen der Chloride von Kalium und Natrium so wie in unterschwefligsaurem Natron und Cyankalium. Am Lichte schwärzt es sich ebenfalls, jedoch weit langsamer als Chlorsilber. Beim Erwärmen wird es jedesmal dunkelgelb, beim Erkalten wieder blass (Talbot, Erdmann <sup>2)</sup>). Es schmilzt bei schwachem Rothglühen leicht zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer schmutzig gelben durchscheinenden, im Bruche körnigen Masse erstarrt.

Leitet man Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur über Jodsilber, so wird es alsbald weiss, bei gelindem Erwärmen entwickelt sich Jod und reines Chlorsilber bleibt zurück. Verdünnte Salpetersäure und Phosphorsäure verändern das Jodsilber nicht, mit concentrirter Salpeter- oder Schwefelsäure erhitzt, findet Zersetzung statt, Jod entweicht. Salpetersaure Quecksilberoxydlösung löst viel Jodsilber. Nach Vogel <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XLII, p. 894; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 412.

<sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 326; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIV, S. 123.

<sup>3)</sup> Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 413.



beruht die blässere Färbung, welche Jodsilber in Ammoniak annimmt, auf einer Bildung von Jodsilberammoniak. Nach Rammelsberg<sup>1)</sup> absorbiert nicht geschmolzenes Jodsilber 3,6 Proc. Ammoniakgas (entsprechend der Formel  $2\text{AgI} \cdot \text{NH}_3$ ), das es jedoch an der Luft wie beim Uebergiessen mit Wasser wieder verliert.

Das Jodsilber wird durch Schmelzen mit Alkalien, so wie auf nassem Wege durch Einwirkung von Zink u. s. w. bei Gegenwart von Säuren reducirt in gleicher Weise wie Chlorsilber.

Jodsilber mit gelöstem salpetersauren Silberoxyd erhitzt, verbindet sich damit in zwei Verhältnissen, den Formeln  $\text{AgI} + 2\text{AgO} \cdot \text{NO}_3$  (Weltzien und Riche) und  $\text{AgI} + \text{AgO} \cdot \text{NO}_3$  (Schnaup und Kremer) entsprechend (s. d. Bd., S. 172).

Die Anwendung von Jodsilber meist gleichzeitig mit Bromsilber, zum Empfindlichmachen von Silberplatten für die Lichteinwirkung, hat Daguerre wie bekannt gelehrt; in der Photographie wird es auch auf Papier oder Collodium u. s. w. meistens mit einem Ueberschusse von salpetersaurem Silberoxyd angewandt, und ist dann sehr empfindlich für die Wirkung des Lichtes, indem durch Einwirkung desselben eine Reduction des Jod- und Bromsilbers auf der präparirten Platte stattfindet, um so stärker, je stärker das Licht; die unzersetzten Antheile von Jod- oder Bromsilber pflegt man durch Auflösen mit unterschwefligsaurem Natron, worin es sehr leicht löslich, oder durch Cyankaliumlösung zu entfernen, letztere ist aber nur verdünnt anwendbar und greift auch die reducirtten Stellen sehr schnell an (s. Lichtbilder, Bd. IV, S. 895).

Kalium-Silberjodid bildet sich beim Auflösen von Jodsilber in Jodkalium; zwei dieser Verbindungen sind krystallisirt erhalten.

Wenn erhitzte concentrirte Jodkaliumlösung nur theilweise mit Silberjodid gesättigt wird, so gesteht die Lösung beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse,  $\text{AgI} \cdot 2\text{KI}$ .

Sättigt man sehr concentrirte Jodkaliumlösung vollständig im Kochen mit Silbersalz, so schießt ein der Formel  $\text{AgI} \cdot \text{KI}$  entsprechendes Salz an, das aus heissem Weingeist unzersetzt umkrystallisirt werden kann. Die Krystalle werden beim Trocknen gelb, am Lichte blau (Boullay<sup>2)</sup>). Kalter Weingeist und Wasser zersetzen diese Salze.

V.

Silberkies oder Gelf ist der bei Schemnitz und Kremnitz und anderen Orten in Ungarn vorkommende silberhaltige Schwefelkies genannt worden.

K.

Silberknallsäure hat man das saure knallsaure Silberoxyd genannt, und die Silberoxyd enthaltenden Doppelsalze dann als silberknallsaure Salze bezeichnet.

K.

Silberkupferglanz, Stromeyerit, isometrischer Kupferglanz, Kupfersilberglanz, Stromeyerine, *Argent et cuivre sulfuré*, *Sulphuret of Silver and Copper*. Nach den Analysen Stromeyer's<sup>3)</sup>, Sander's<sup>4)</sup> und Domeyko's<sup>5)</sup>  $\text{Cu}_2\text{S}$  mit  $\text{AgS}$  in wechselnden Mengen, indem die beiden Schwefelmetalle einander vertreten

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XLVIII, S. 170. — <sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXIV, p. 377. — <sup>3)</sup> Göttinger gelehrte Anzeig. 1816, S. 1250. — <sup>4)</sup> Pogg. Annal. Bd. XL, S. 513. — <sup>5)</sup> Annales des min. [4.] T. III, p. 14.

und das Mineral in der Mitte zwischen dem Kupferglanz  $\text{Cu}_2\text{S}$  und dem orthorhombischen Akanthit  $\text{Ag}_2\text{S}$  steht. Ein mit Kupferglanz isomorphes orthorhombisch krystallisirendes Mineral, welches auch derb und eingesprengt vorkommt und ziemlich selten ist. Schwärzlich bleigrau, metallisch glänzend, undurchsichtig, milde, Härte = 2,5 bis 3,0, specif. Gewicht = 6,2 bis 6,3. Vor dem Löthrohre auf Kohle zu einer grauen metallischen etwas geschmeidigen Kugel schmelzbar, welche mit Flüssen behandelt auf Kupfer reagirt und auf der Capelle mit Blei abgetrieben ein Silberkorn giebt; in Salpetersäure löslich, Schwefel abscheidend. Das Mineral findet sich am Schlangenberge in Sibirien, bei Rudolstadt in preuss. Schlesien, bei Catemo, San Felipe de Aconcagna, San Pedro Nolaseo in Chili, bei Combarvalla in Peru. K.

**Silberlegirungen.** Das Silber lässt sich mit den meisten Metallen zusammenschmelzen. Es ertheilt den meisten derselben einen Theil seiner Dehnbarkeit, jedoch ist keine seiner Legirungen so weich und dehnbar als das reine Metall. Es wird aber durch kleine Beimengungen anderer Metalle nicht so leicht spröde wie Gold und selbst nicht wie Kupfer. Es hat eine auffallend stark färbende Kraft.

Mit Aluminium scheint das Silber eine der brauchbarsten Legirungen jenes Metalles zu liefern (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 633).

Mit Antimon giebt es beim Zusammenschmelzen ein sprödes silberweisses Gemisch von geringerem specifischen Gewicht, als der Rechnung nach zu erwarten ist. Durch Erhitzen an der Luft verflüchtigt und oxydirt sich das Antimon. Man erhält jedoch nur ein etwas graues nicht ganz schmeidiges Silber. Mit Blei lässt sich die Legirung leicht abtreiben. Das natürlich vorkommende Antimonsilber hat, nach Kennigott <sup>1)</sup>, dieselbe Krystallform wie Kupferglanz. Er glaubt hiernach, dass Kupfer für Silber, sowie Schwefel für Arsen und Antimon vicariren können, und zwar 1 Aeq. Silber für 2 Aeq. Kupfer und 2 Aeq. Schwefel für 1 Aeq. Arsen oder Antimon.

Mit Arsen schmilzt Silber zu einer spröden Metallmasse, die das Arsen durch Glühen nicht vollständig verliert. Natürlich vorkommendes Arsensilber, s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 316.

Barium erhielt Clarke in Verbindung mit Silber beim Schmelzen von Silber mit Baryt vor dem Knallgasgebläse als eine grauweiße harte sehr glänzende und dehnbare Legirung.

Mit Blei schmilzt das Silber leicht in allen Verhältnissen zusammen, s. Bleilegirungen, 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 94, und Abtreiben, 2. Aufl. Bd. I, S. 49. Levol <sup>2)</sup> hat untersucht, um wieviel der Gehalt von bleihaltigem Silber und silberhaltigem Blei an den einzelnen Stellen einer Legirung, die in eine Kugelform von 50<sup>mm</sup> innerem Durchmesser gegossen und rasch erkaltet war, differirte. Er fand, dass die Legirungen in der Mitte der Kugel meist reicher an Silber waren, als das berechnete Mittel erwarten liess, am ärmsten unten, reicher oben sich zeigten, jedoch nicht so reich als in der Mitte. So fand er z. B. in einer Legirung von 2 Aeq. Silber und 1 Aeq. Blei, welche nach der Rechnung überall 675 Tausendtheile Silber hätte enthalten müssen, in der Mitte 720, oben

<sup>1)</sup> Wien. Akad. Ber. Bd. IX, S. 568; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 777.

<sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIX, p. 163 u. ebendas. T. XXXVI, p. 193; Compt. rend. T. XXXV, p. 63; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 730 u. 1852, S. 423 u. 767.

672,5, unten 670,5, an der Seite 678,2 Tsthle. Silber. Bei langsamerem Erstarren findet man solche Legirungen oft in der Mitte von doppeltem Silbergehalt, wie an der Aussenseite, wenn z. B. 100 Silber mit 900 Blei legirt werden, in der Mitte einer 4 Centimeter dicken Stange 178, oben aussen 107, unten aussen 62 Thle. Silber enthaltend.

Mit Chrom. Parkes <sup>1)</sup> hat sich eine Legirung aus Chrom und Nickel mit anderen Metallen patentiren lassen. Er schmilzt Chromoxyd und Nickeloxyd mit Kohle und einem Fluss zusammen und legirt damit die anderen Metalle. Besondere Eigenschaften der Legirungen sind nicht angegeben.

Mit Eisen. Ein Silberbarren von 994 Tausendtheilen Feingehalt zeigte so grosse Härte, dass man daraus Messerklingen und Raspeln verfertigen konnte. Barruel <sup>2)</sup> fand, dass darin  $3\frac{1}{2}$  Tausendtheile Eisen, 2 Tsthle. Kobalt und  $\frac{1}{2}$  Tsthl. Nickel enthalten waren. Dieselben Eigenschaften zeigte eine Legirung, welche die drei Metalle zu gleichen Theilen enthielt.

Mit Gold schmilzt das Silber in allen Verhältnissen zusammen; sobald die Farbe der Legirung nicht mehr rein gelb ist, nennt man sie goldisches oder güldisches Silber.

Das natürlich vorkommende Gold enthält immer Silber; so fand G. Rose <sup>3)</sup> in dem Gold aus dem Goldsande bei Katharinenburg auf 989,6 Gold nur 1,6 Thle. Silber, und in einer Probe von Siränowski am Altai 609,8 Gold und 383,8 Silber. Seine vielen Analysen von natürlich vorkommendem Gold aus Sibirien, sowie die von Boussingault <sup>4)</sup> besonders von südamerikanischem Gold zeigen fast alle dazwischenliegenden Legirungsverhältnisse. Auch fand Rose im Goldsande von Boruschka 944 Thle. Gold auf 5 Thle. Silber und wieder 840 Thle. auf 160 Thle. Silber. Das californische Gold enthält in 1000 Thln. meist zwischen 100 und 130 Thle. Silber; das australische 80 bis 100 Thle. Silber. Zuweilen ist es auch reicher an Gold.

Levol <sup>5)</sup> hat gefunden, dass die Legirungen von Gold und Silber in den Aequivalentverhältnissen  $Au_2Ag$ ,  $AuAg$ ,  $AuAg_2$ ,  $AuAg_{10}$  nach dem Schmelzen und raschen Erstarren in einer eisernen Form an allen Stellen dieselbe Zusammensetzung zeigen. Da Levol dasselbe für ebenso verschieden zusammengesetzte Kupfer-Goldlegirung gefunden haben will, bei der Münzfabrikation aber ganz allgemein die Erfahrung gemacht worden ist, dass die Zainen in der Mitte reicher als aussen ausfallen, so ist die Bestätigung seiner Angaben durch andere zu erwarten. Bei der Darstellung der Legirung  $Au_2Ag$  fand er, dass, wenn er dem geschmolzenen Golde das Silber zusetzte und nach dem Schmelzen umrührte, ein heftiges Aufbrausen entstand. Das Silber hatte oben aufschwimmend Sauerstoff absorbirt, der, wie Levol meint, durch das sich verbindende Gold ausgetrieben wurde. Es ist aber unzweifelhaft, dass goldhaltiges Silber ebenfalls Sauerstoff zu absorbiren vermag, und möchte der Grund der Sauerstoffentwicklung darin zu suchen sein, dass durch Mischung der beiden geschmolzenen Metalle die Legirung einen

<sup>1)</sup> Chem. Gaz. 1852, p. 220; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXV, S. 312; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 771. — <sup>2)</sup> Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVII, S. 47. — <sup>3)</sup> Pogg. Annal. Bd. XXIII, S. 161; s. auch Awdejew ebendas. Bd. LIII, S. 153. — <sup>4)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXIV, p. 408 et T. XLV, p. 440. — <sup>5)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIX, p. 163; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 730.

anderen Schmelzpunkt als das reine Silber annahm, wenn nicht lediglich die Temperaturerniedrigung die Ursache zu dem Spratzen des Silbers respective der Legirung gewesen ist.

Die Legirung von Gold mit Silber oder Kupfer, oder mit beiden Metallen wird zu den Goldwaaren wie zu den Goldmünzen verarbeitet (s. unter Gold). Die Trennung von Gold und Silber in einer Legirung ist früher beschrieben (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 60 u. 335).

Mit Iridium lässt sich das Silber zusammenschmelzen. Die Legirung bleibt geschmeidig. Mit Salpetersäure lässt sich das Silber ausziehen, Iridium bleibt pulverförmig zurück.

Kalium schmilzt mit Silber zusammen. Wasser veranlasst seine Oxydation. Schmilzt man Kohle, Potasche und Silber, so soll das Silber häufig kaliumhaltig werden; Serullas fand dies nicht bestätigt.

Ueber die Legirung mit Kobalt und Nickel s. oben Legirung mit Eisen, S. 951.

Die Legirung des Kupfers mit dem Silber ist von allen die wichtigste wegen der vielfachen und allgemeinen Anwendung; weil nämlich das reine Silber zu weich ist und schwierig eine schöne Politur annimmt, so pflegt man fast alle silbernen Geräthschaften sowie Silbermünzen aus mit Kupfer legirtem Silber herzustellen. Seit 1857 ist durch den Münzvertrag zwischen Oesterreich und den Staaten, welche den Zollverein bilden, festgesetzt, dass mit Festhaltung der reinen Silberwährung und auf Grundlage des Zoll-Pfundes (= 500 Grm.) die Münzverfassung der vertragenden Staaten in der Art geordnet werden soll, dass als Landesmünze zu gelten hat:

entweder der 30-Thalerfuss (an Stelle des bisherigen 14-Thalerfusses) zu 30 Thaler aus dem Pfunde feinen Silbers;

oder der 45-Guldenfuss zu 45 Gulden aus dem Pfunde feinen Silbers (Oesterreich);

oder der 52 $\frac{1}{2}$ -Guldenfuss (in den süddeutschen Staaten an Stelle des bisherigen 24 $\frac{1}{2}$ -Guldenfusses) zu 52 $\frac{1}{2}$  Gulden aus dem Pfunde feinen Silbers;

Die Münzstücke des 30-Thaler- und 52 $\frac{1}{2}$ -Guldenfusses sollen völlig gleiche Geltung mit den im Bisherigen bezeichneten 14-Thaler- und 24 $\frac{1}{2}$ -Guldenfusse ausgeprägten gleichnamigen Münzen haben. Es werden nur Stücke, welche der dem vereinbarten Münzfusse entsprechenden Rechnungsweise gemäss sind, ausgeprägt.

Das Remedium, d. i. die gestattete Abweichung in Plus und Minus, sowohl hinsichtlich des Gehaltes wie des Gewichtes, ist nur gestattet, weil absolute Genauigkeit nicht möglich ist, es soll aber nicht dazu dienen, an dem Gehalt und der Vollwichtigkeit zu kürzen.

Zur Bestimmung des Feingehaltes der Silbermünzen soll überall nur die Probe auf nassem Wege benutzt und der Feingehalt in Tausendtheilen angegeben werden.

Zur Erleichterung des Verkehrs sollen zwei Arten Hauptsilbermünzen unter der Benennung „Vereinthaler“ geprägt werden.

1. Das Einvereinsthalerstück zu  $\frac{1}{30}$  des Pfundes feinen Silbers mit dem Werthe von 1 Thaler in Thalerwährung, 1 $\frac{1}{2}$  Gulden österreicherischer Währung und 1 $\frac{3}{4}$  Gulden süddeutscher Währung.

2. Das Zweivereinthalerstück von gleicher Feine, doppeltem Gewicht und Werth.

Die Vereinszweithalerstücke nach der Convention vom 30. Juli 1838, sowie die im 14-Thalerfuss ausgeprägten Einthalerstücke werden den neuen Vereinsmünzen vollkommen gleichgestellt.

Das Mischungsverhältniss der Vereinsmünzen wird auf 900 Tsthle. Silber und 100 Tsthle. Kupfer festgesetzt, wonach  $13\frac{1}{2}$  doppelte oder 27 einfache Vereinsthaler 1 Pfund wiegen. Die Abweichung (Remedium) im Feingehalt darf nicht mehr als 3 Tsthle., im Gewicht aber bei dem einzelnen Einvereinsthalerstück nicht mehr als 4 Tsthle., bei dem einzelnen Zweivereinsthalerstück nicht über 3 Tsthle. seines Gewichtes betragen.

Jeder der vertragenden Staaten soll bis zum December 1862 mindestens 24 Einvereinsthalerstücke, von da ab durchschnittlich jedes Jahr 4 Stück für je 100 Seelen seiner Bevölkerung prägen lassen.

Die Staaten controliren wechselseitig ihre Ausmünzungen. Scheidemünze soll künftig nur nach Bedarf geprägt und Niemand zur Annahme von mehr als dem Werth der kleinsten groben Münze gezwungen werden können. Jeder Staat soll seine Scheidemünze auf Verlangen stets gegen coursfähige Münze einwechseln und den Werth derselben nie herabsetzen.

Nächst den Vereinsmünzstücken (den Ein- und Zweithalerstücken) wird die Courantausmünzung bestehen:

- a) nach dem 30-Thalerfusse in  $\frac{1}{6}$ -Thalerstücken (nur für das Königreich Sachsen auch in  $\frac{1}{3}$ -Thalerstücken);
- b) nach dem 45-Guldenfusse in 2-, 1- und  $\frac{1}{4}$ -Guldenstücken;
- c) nach dem  $52\frac{1}{2}$ -Guldenfusse in 2-, 1-,  $\frac{1}{2}$ - und  $\frac{1}{4}$ -Guldenstücken.

Für das  $\frac{1}{6}$  Thalerstück wird der Durchmesser auf 23 Millim., das Legirungsverhältniss auf 480 Thle. Kupfer zu 520 Thln. Silber, wonach  $93\frac{9}{10}$  Stück ein Pfund wiegen, die zulässige Abweichung in mehr oder weniger auf 5 Tsthle. im Gehalt und 10 Tsthle. im Gewicht des einzelnen Stückes festgesetzt. In der auszapragenden Scheidemünze ist das Pfund feinen Silbers zu  $34\frac{1}{2}$  Thaler auszubringen.

Bis jetzt enthalten 1000 Thle. Legirung bei den 5-Silbergroschen 520 Thle., bei  $2\frac{1}{2}$ -Silbergroschen 375 Thle., und bei den 1-Silbergroschen 220 Thle. Feinsilber. In den süddeutschen Münzen haben wir bisher bei den 6- und 3-Kreuzerstücken 333 Thle., bei den 1-Kreuzern 167 Thle. Silber in 1000 Legirung. In den älteren gangbaren Münzsorten sind in 1000 Thln. Legirung bei den Brabanter Thalern 0,875, bei den französischen Laubthalern 0,911, bei den älteren Conventionthalern 0,837 fein Silber; der Gehalt der jetzt eingelösten österreichischen Zwanziger beträgt 586 Tausendtheile.

Nach einer Convention mehrerer deutscher Staaten im Juli 1838 war schon das 2-Thaler- oder  $3\frac{1}{2}$ -Guldenstück in der Legirung von 1 Thl. Kupfer mit 9 Thln. Silber als deutsche Vereinsmünze ausgeprägt. Die Gewichtseinheit in der Münzfabrikation war aber bis zu 1857 die kölnische Mark, vertragsmässig gleich 233,855 Grm. bestimmt. Dieselbe wurde für Silber in 16 Loth, das Loth in 18 Grän getheilt, eine Mark also = 288 Grän. Eine Legirung, welche in 16 Thln. 4 Loth Kupfer und 12 Loth Silber enthielt, nannte man 12löthig oder sagte, sie enthält 12 Loth fein Silber. 16 Loth reines Silber heisst eine Mark fein oder eine feine Mark, aber 16 Loth legirtes Silber eine rauhe oder beschickte Mark. In den Ländern, wo die Thalerwährung

gebräuchlich war, wurden aus einer Mark fein 14 Thaler in der Regel früher meist aus 12löthigem Silber (875 Tsthl.) geprägt, die Zweithalerstücke aber stets aus Silber mit einem Feingehalt von  $\frac{9}{10}$  oder 14 Loth, 7,2 Grän. Man nannte dies die Ausprägung nach dem 14-Thalerfuss. Die rheinischen Gulden- und Halb-Guldenstücke sowie die  $3\frac{1}{2}$  Vereinsguldenstücke wurden ebenfalls mit  $\frac{9}{10}$  Feingehalt und zwar  $24\frac{1}{2}$  Gulden aus der feinen Mark, folglich nach dem  $24\frac{1}{2}$ -Guldenfusse geprägt. Das österreichische Courantgeld wurde früher nach dem 20-Guldenfusse geprägt. Das alte sogenannte Reichsgeld nach dem 12-Thalerfusse.

In Frankreich werden 5, 2, 1,  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{4}$  Frankstücke geprägt mit einem Legirungsverhältniss von 900 Thln. Silber auf 100 Thln. Kupfer. 1 Frank wiegt 5 Grm. und enthält 4,5 Grm. feines Silber, oder 40 Fünffrankenstücke wiegen 1 Kilogramm.

In England werden Stücke von 5,  $2\frac{1}{2}$ , 1,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$  Shilling Sterling und 3, 2,  $1\frac{1}{2}$  und 1 Penny in Silber geprägt mit einem Feingehalt von  $\frac{27}{40}$  oder 925 Tsthle. Silber auf 75 Tsthle. Kupfer, und 66 Shilling aus einem Troyfund der Legirung (= 373,24 Grm.). Es ist hiernach das Silbergeld um 6 bis 7 Proc. geringer als das Gold, und wird nur als Scheidemünze betrachtet. Die 5 Shillingstücke werden Crowns, die  $2\frac{1}{2}$  Shillingstücke Halferowns die  $\frac{1}{2}$  Shillingstücke Sixpence, die  $\frac{1}{3}$  Shillingstücke Fourpence, die 1 Pennystücke Maundy-Money (weil sie zur Vertheilung an Arme am grünen Donnerstag verwandt werden) genannt.

Ueber den Feingehalt des Silbers, welches zu Geräthschaften und dergleichen verarbeitet wird, bestehen in Deutschland keine allgemein gültigen Gesetze. In Preussen pflegt 12löthiges oder von 750 Tsthl. Feingehalt verarbeitet zu werden. Die Probe ergiebt aber selten mehr als 725 Tsthle. Feingehalt und oft nicht über 700 Tsthle.; im Süden von Deutschland ist 13löthiges oder 812,5 Tsthle. enthaltendes dem Namen nach üblich; es pflegt aber ebenfalls in der Regel kaum 800 Tsthle. bei der Probe zu geben; in Schweden soll es 828 Tsthle. Feingehalt haben und in Frankreich verlangt das Gesetz 912,5 Tsthle. Feingehalt. Dort wird auch eine strenge Controle gegen die Verfertiger geübt, was in Deutschland nur vereinzelt der Fall ist.

Man giebt diesen Legirungen die schöne weisse Farbe des reinen Silbers, indem man sie siedet, d. h. durch Glühen das Kupfer in der äussersten Oberfläche in Oxyd verwandelt und dieses durch heisse verdünnte Schwefelsäure oder durch Kochen mit Weinsteinpulver und meistens mit Zusatz von etwas Schwefelsäure auflöst. Die dadurch porös und rein mattweiss gewordene Oberfläche lässt sich auf der härteren Unterlage von legirtem Silber mit dem Polirstahle sehr gut festdrücken und zum schönsten Spiegel poliren. Will man den Gehalt solcher gesottenen Gegenstände durch die Strichprobe erkennen, so muss man die Oberfläche erst sorgfältig abschaben (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 52).

Karmarsch <sup>1)</sup> hat sich bemüht nachzuweisen, dass durch hydrostatische Probe, durch Bestimmung des specifischen Gewichts von Silber-Kupferlegirungen, ihr Silbergehalt einfacher und genauer als durch

<sup>1)</sup> Mittheilungen des Gewerbevereins für das Königreich Hannover 1847, Lief. 55, S. 473; Polyt. Mittheilungen v. Karmarsch u. Volz 1845, Bd. III, Heft 3 u. 4; Auszug: Dingl. polyt. Journ. Bd. CVIII, S. 278.

die Strichprobe ermittelt werden könne, namentlich sofern es sich um geprägte oder gehämmerte Stücke handle. Die Ungleichheit in der Dichte bei gegossenen Stücken schliesst diese Probe aus. Auch ist nicht zu vergessen, dass Zinn-, Zink- und Goldgehalt der Legirung zu ganz irrigen Resultaten wie bei der Strichprobe führen, und dass selbst unter den gewöhnlichen Münzen eine grosse Zahl unganzer Stücke sich befinden, welche kein annähernd richtiges Resultat erhalten lassen.

Karmarsch hat bei seinen vielfältig wiederholten Wägungen von geprägtem Silber gefunden, dass die Resultate selten um mehr als 10 Tsthle. von der durch Capellenprobe gefundenen Feine abweichen. Bei Wägung von 66 verschiedenen Stücken fand er in 7 Fällen ganz genau denselben Feingehalt wie durch die Capellenprobe, in 25 Fällen grösser, in 34 Fällen kleiner als der Gehalt der Legirung war. Es bleibt daher die Zweckmässigkeit dieser Probe, welche mehr Sorgfalt und Zeit als eine Probe auf nassem Wege erheischt, auf die Fälle beschränkt, wo man keinen Theil des Stückes zu der chemischen Untersuchung verwenden darf, oder wo es an den nöthigen Hilfsmitteln oder an der Uebung fehlt.

Er fand ferner, dass Kupfer und Silber sich beim Legiren ausdehnen, und zwar 13löthiges um  $\frac{1}{3}$  Proc., 11löthiges um  $\frac{1}{6}$  Proc., 9löthiges um  $\frac{1}{4}$  Proc., auch dass ausgewalztes Feinsilber sich beim Prägen um  $\frac{1}{8}$  Proc. seines Volumens, 9löthiges aber nur um  $\frac{1}{100}$  Proc. verdichte, hält jedoch selbst diese Angaben nur für ungenügend ermittelt.

Diese durch mechanischen Druck erzeugte Verdichtung ist verschieden, je nach der Feine der Legirung und der Kraft, welche darauf einwirkte, und compensirt die Ausdehnung beim Legiren nur zum kleineren Theil. Aber es ist auch keineswegs gleichgültig, wie oft und namentlich bei welcher Hitze die Legirung während des Walzens ausgeglüht wird, und ebensowenig wie oft ein und derselbe Druck auf das Stück ausgeübt wird, ob man demselben einen Stoss oder zehn Stösse unter dem gewöhnlichen Spindelprägwerke mit glatten Stempeln geben lässt, oder ob man dieselben unter einem mächtigen Matrizenwerke ausübt. Ein geprägter Thaler von  $\frac{9}{10}$  Silber nimmt durch mässiges Hämmern mit einem 2 Pfund schweren glatten Hammer an Dichtigkeit ab. Alle diese Verhältnisse beeinträchtigen daher die Genauigkeit der hydrostatischen Probe sehr, welche jedoch für manche Zwecke, z. B. für Münzcabinette, sehr schätzenswerth ist.

Bezeichnet man mit  $K$  das specifische Gewicht des Kupfers, wie es in den Legirungen enthalten ist (was geringer als das specifische Gewicht des geprägten Kupfers sein muss, da eine Ausdehnung beim Legiren stattgefunden hat), und nimmt an, dass  $\frac{1}{288}$  des Kupfergewichtes durch ebensoviel Silber ersetzt werde, so hat man eine Legirung von 1 Grün Feingehalt. Deshalb muss das specifische Gewicht der Legirung um  $\frac{1}{288}$  des Unterschiedes des specifischen Gewichts des Kupfers und des Silbers erhöht werden. Setzt man diese Grösse  $= p$ , so muss das specifische Gewicht der Legirung  $= K + p$ , wäre aber die Legirung  $n$  Grün feinhaltig, so würde ihr specifisches Gewicht  $= K + n \cdot p$  sein, vorausgesetzt, dass bei der Verbindung von Silber mit Kupfer keine Volumenveränderung eintritt. Da dies aber der Fall, so kann man am einfachsten die Werthe  $L$  und  $p$  finden, wenn man die Resultate der verschiedenen von Karmarsch untersuchten Legirungen in zwei Gruppen theilt, aus jeder derselben die arithmetischen Mittel der Feingehalte ( $= n$ ) und spe-

cifischen Gewichte ( $= L$ ) zieht, und aus diesen doppelten Durchschnittswerthen für  $n$  und  $L$ ,  $K$  und  $p$  berechnet. Das Mittel aus allen untersuchten Legirungen von 286 bis 168 Grän Feingehalt ist  $= 242,51$  Grän, das Mittel der dazu gehörigen specifischen Gewichte  $= 10,2212$ . Für die zweite Gruppe von 150 bis 63 Grän ist das Mittel  $105,12$  Grän Feingehalt und  $9,4025$  specifisches Gewicht.

$$\begin{aligned} \text{Aus den Gleichungen } 10,2212 &= K + 242,51 \cdot p, \\ 9,4205 &= K + 105,12 \cdot p, \end{aligned}$$

findet sich nach der Methode der kleinsten Quadrate für

$$\begin{aligned} K &= 8,814, \\ p &= 0,00579. \end{aligned}$$

Wenn man hiernach das specifische Gewicht einer Legirung  $= L$  gefunden hat, so ist ihr Feingehalt in Grän ausgedrückt  $= \frac{L - 8,814}{0,00579}$ , oder man ziehe von dem gefundenen mit drei Decimalstellen ausgedrückten specifischen Gewichte die Zahl  $8,814$  ab, betrachte den Rest als ganze Zahl, hänge derselben zwei Nullen an und dividire mit  $579$ . Der Quotient giebt den Feingehalt in Gränen.

Man habe z. B. das specifische Gewicht  $= 10,111$  gefunden, ziehe also hiervon  $8,814$  ab  $= 1,297$ . Dann ist der Feingehalt  $= \frac{129700}{579} = 224$  Grän  $= 12$  Loth  $8$  Grän.

Um ohne Rechnung aus dem specifischen Gewichte den Feingehalt zu erkennen, dient die Tabelle auf folgender Seite, wo neben den von  $2$  zu  $2$  Grän wachsenden Feingehalt das rechnermässig entsprechende Gewicht gestellt ist.

Karmarsch <sup>1)</sup> hat ferner eine grosse Reihe von Versuchen an gestellt, um zu ermitteln, welche Silber-Kupferlegirung sich am besten hinsichtlich ihres Widerstandes gegen Abnutzung zur Prägung von Geld eigene. Die Legirungen mit  $5$  Loth Feingehalt sind zwar die härtesten; er glaubt, dass die Legirungen unter  $12$  Loth Feingehalt sich wegen ihrer Farbe, welche der des edlen Metalles nicht mehr entspreche, ausgeschlossen werden müssten, dass aber die Erfahrung mit  $13\frac{1}{2}$ löthigem Silber, wie Conventionsgulden und Speciesthaler ausgeprägt sind, am besten den praktischen Anforderungen entspreche.

Man kann die Richtigkeit der vielen Versuche von Karmarsch über die Abnutzung anerkennen und deshalb doch nicht zu demselben Schluss wie er kommen. In der Praxis findet die hauptsächlichste Abnutzung des Geldes in den Geldschubläden der Ladentische statt, wo das Geld mit Sand und Staub gemengt, bei jedem Aufziehen gerieben wird.

In England, wo man alles Silbergeld als Scheidemünze betrachtet und behandelt, ist deshalb die Abnutzung desselben am beträchtlichsten, auch bei den grossen Silbermünzen, und bei diesen nur in dem Verhältniss geringer als sie im Vergleich zu ihrem Gewicht weniger Oberfläche wie die kleineren bieten. In Frankreich, wo die kleineren Münzen, Frank- und halbe Frankstücke auch wie die Fünffrankstücke aus  $\frac{9}{10}$  Silber geprägt sind, ist nur bei ersteren die Abnutzung sehr bedeutend, die Fünffrankstücke haben sich gut erhalten. Die Zwei-

<sup>1)</sup> Polyt. Mitth. v. Karmarsch u. Volz 1846; Ausz.: Dingl. polyt. Journ. Bd. CVIII, T. 278.



Feingehalt.		Specif. Gewicht.	Feingehalt.		Specif. Gewicht.
Loth.	Grän.		Loth.	Grän.	
3	—	9,127	9	10	9,810
3	2	9,138	9	12	9,822
3	4	9,150	9	14	9,833
3	6	9,161	9	16	9,845
3	8	9,173	10	—	9,856
3	10	9,185	10	2	9,868
3	12	9,196	10	4	9,879
3	14	9,208	10	6	9,891
3	16	9,219	10	8	9,903
4	—	9,231	10	10	9,914
4	2	9,242	10	12	9,926
4	4	9,254	10	14	9,937
4	6	9,266	10	16	9,949
4	8	9,277	11	—	9,961
4	10	9,289	11	2	9,972
4	12	9,300	11	4	9,984
4	14	9,312	11	6	9,995
4	16	9,324	11	8	10,007
5	—	9,335	11	10	10,018
5	2	9,347	11	12	10,030
5	4	9,358	11	14	10,042
5	6	9,370	11	16	10,053
5	8	9,382	12	—	10,065
5	10	9,393	12	2	10,076
5	12	9,405	12	4	10,088
5	14	9,416	12	6	10,099
5	16	9,428	12	8	10,111
6	—	9,439	12	10	10,123
6	2	9,451	12	12	10,134
6	4	9,463	12	14	10,146
6	6	9,474	12	16	10,157
6	8	9,486	13	—	10,169
6	10	9,497	13	2	10,181
6	12	9,509	13	4	10,192
6	14	9,520	13	6	10,204
6	16	9,532	13	8	10,215
7	—	9,544	13	10	10,227
7	2	9,555	13	12	10,238
7	4	9,567	13	14	10,250
7	6	9,578	13	16	10,262
7	8	9,590	14	—	10,273
7	10	9,602	14	2	10,285
7	12	9,613	14	4	10,296
7	14	9,625	14	6	10,308
7	16	9,636	14	8	10,319
8	—	9,648	14	10	10,331
8	2	9,659	14	12	10,343
8	4	9,671	14	14	10,354
8	6	9,683	14	16	10,366
8	8	9,694	15	—	10,377
8	10	9,706	15	2	10,389
8	12	9,717	15	4	10,400
8	14	9,729	15	6	10,412
8	16	9,740	15	8	10,424
9	—	9,752	15	10	10,435
9	2	9,764	15	12	10,447
9	4	9,775	15	14	10,458
9	6	9,787	15	16	10,470
9	8	9,798	16	—	10,482

thalerstücke von gleicher Feinheit haben bei uns noch weniger Abnutzung erlitten, weil diese wie die Fünffrankstücke nicht in der Landencasse geschüttelt, sondern sofort zum Bilden von Rollen zur Seite gelegt zu werden pflegen.

Das in Deutschland jetzt angenommene System, die grossen Stücke des Courantgeldes aus  $\frac{9}{10}$  Silber, die kleineren von geringerem Feingehalt auszuprägen, ist deshalb nicht zu tadeln, weil hierdurch der Abnutzung Rechnung getragen, dennoch aber das grobe Courant nicht mit nutzlosen Mengen von Kupfer gemengt, und dadurch für den Transport ungeeigneter gemacht wird. Die noch grössere Geringhaltigkeit der Scheidemünze, z. B. der 1 und  $\frac{1}{2}$  Silbergroschenstücke mit nur 220 Tsthle. und der Ein-Kreuzerstücke mit 167 Tsthle. Feingehalt, ist bedingt durch die erforderliche Grösse, welche ein Geldstück mindestens haben muss, um sich hanthiren zu lassen.

Als nutzlos und sehr kostspielig und deshalb nicht nachzuahmen, erscheint der Zusatz von Nickel zu den Schweizer-Scheidemünzen. Diese Legirungen haben, obwohl sie  $\frac{1}{10}$  Nickel enthalten, welches in dieser Verbindung völlig werthlos und nicht leicht wieder zu gewinnen ist, keine schöne Farbe, und verursachen durch ihre ungemaine Härte einen ungeheuren Verbrauch von Stempeln beim Prägen, ohne dass ein sauberes Gepräge erzielt wird.

Mit Palladium kann das Silber zusammengeschmolzen werden, bei gleichen Theilen hat die Legirung eine graue Farbe, ist weicher als Eisen, und zeigt ein specif. Gewicht von 11,29 (Chenevix), in Salpetersäure löst sie sich zu einer braunrothen Flüssigkeit.

Eine Palladium-Silberlegirung ward früher wohl statt des schwereren Platins für Zwecke der Zahnärzte benutzt, jetzt ist das Palladium hierzu viel zu kostbar.

Mit Platin schmilzt das Silber ebenfalls leicht zusammen; Silber wird schon durch geringen Zusatz von Platin bedeutend fester, aber schon bei 7 Proc. ist die Legirung wenig streckbar und minder schön von Farbe. Beträgt der Plattingehalt auch nur 5 Proc., so treibt die Legirung bei der Cupellirung mit Blei schlecht und blickt gar nicht.

Diese Legirung löst sich aber in Salpetersäure; beträgt das Platin viel mehr, so bleibt ein Theil desselben ungelöst. Schwefelsäure löst daraus nur das Silber auf. Erhitzt man die Salpetersäurelösung beider Metalle mit Schwefelsäure, so scheidet sich das Platin aus. Schmilzt man silberhaltiges Platin mit saurem schwefelsauren Kali, so wird das Silber ausgezogen.

Platin findet sich in geringer Menge in den älteren Silbermünzen (so in den Kronenthalern  $\frac{1}{100000}$  nach Pettenkofer). Wegen der Leichtigkeit der Bildung und der Schmelzbarkeit der Legirung darf man Silberverbindungen nicht in Plattingefässen erhitzen.

Mit Wismuth schmilzt das Silber leicht zusammen, auf der Capelle lässt es sich mit Wismuth wie mit Blei abtreiben (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 50). Gleiche Gewichtstheile beider Metalle liefern ein krystallinisches sprödes Gemisch von 10,709 specif. Gewicht. Dieses dehnt sich beim Erstarren nicht aus, wohl aber die Legirung mit 2 Thln. Wismuth (Marx).

Mit 2 Thln. Zink vereinigt sich 1 Thl. Silber zu einer dehnbaren Legirung mit feinkörnigem Bruch und fast Silberfarbe.

Mit  $\frac{1}{4}$  Zinn bildet Silber eine harte, mit 2 Thln. Zinn eine ge-

schmeidige Legirung. Durch Destillation der gefeilten Zinnlegirungen mit Quecksilberchlorid lässt sich die Scheidung am leichtesten bewerkstelligen. F.

**Silberloth.** Zum Löthen von Silber und plattirten Gegenständen dient Schlagloth, ein Gemisch aus Silber und Messing. Für 15- bis 16löthiges Silber 1 Thl. Messing mit 3 Thln. Silber, für 13löthiges Silber 1 Thl. Messing mit 2 Thln. Silber. Für geringes Silber wird das Loth meist aus gleichen Theilen Messing und Feinsilber oder aus 3 Thln. Zink mit 16 Thln. 12löthigem Silber dargestellt. F.

Silbermulm s. Silberglanz S. 946.

**Silbermilch.** So bezeichnen die älteren Alchymisten die durch Fällung von Silberlösung mit Kochsalz erhaltene weisse Flüssigkeit.

**Silberoxyde.** Es sind drei Oxydationsstufen des Silbers bekannt:

das Oxydul =  $\text{Ag}_2\text{O}$   
 das Oxyd =  $\text{Ag O}$   
 das Superoxyd =  $\text{Ag O}_2$ .

Osann<sup>1)</sup> glaubt noch ein Suboxyd  $\text{Ag}_3\text{O}$  dargestellt zu haben; die Existenz desselben ist aber mehr als zweifelhaft.

Silber verbindet sich direct mit Sauerstoff, mit gewöhnlichem Sauerstoff wie es scheint nur bei sehr hoher Temperatur, so bei Entladung einer Elektrisirmaschine durch Silberdraht oder dünnes Silberblech. Leicht erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Verbindung von Silber mit Ozon. Das Silberoxyd entsteht ferner bei Einwirkung von Säuren wie Salpetersäure, Schwefelsäure u. a. auf metallisches Silber. Aus den Silberoxydsalzen lässt sich Silberoxyd abscheiden, und Silberoxydul wie Silbersuperoxyd darstellen.

### Silberoxydul.

Formel:  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Wöhler<sup>2)</sup> fand 1839, dass, wenn man oxalsaures, honigsteinsaures oder citronsäures Silberoxyd im Wasserbade erwärmt und trockenes Wasserstoffgas darüber leitet, die Hälfte der Säure frei und ein dunkelbraunes Silberoxydulsalz gebildet wird. Wasser zieht die freie Säure aus, das zurückbleibende Salz ist schwer löslich in Wasser, färbt dasselbe aber braunroth wie Portwein. Kaustisches Kali scheidet aus der Lösung wie aus dem festen Salze Silberoxydul mit schwarzer Farbe ab. Nach Genthner<sup>3)</sup> bildet sich Silberoxydul auch beim Uebergiessen von Kupferoxydulhydrat mit salpetersaurem Silberoxyd.

Das Oxydul verändert beim Trocknen die Farbe nicht, nimmt auch mit dem Polirstahl gerieben keinen Metallglanz an. Man darf es nicht bis zu 100° C. erhitzen, weil es bei dieser Temperatur Sauerstoff entwickelt und metallisches Silber hinterlässt. Mit Salzsäure übergossen,

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVIII, S. 97. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 1. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 121.

bildet sich braunes Chlorür. Mit Sauerstoffsäuren zerfällt es in metallisches Silber und Oxydsalz. Ammoniak bewirkt dieselbe Zerlegung.

Obwohl nun das reine Silberoxydul nicht direct sich mit Säuren vereinigen kann, so scheint dies doch im Entstehungsmomente möglich. Löst man nämlich, nach Frick, kohlen-saures Zinnoxidul in von salpetriger Säure ganz befreiter Salpetersäure bis zur Sättigung auf und versetzt hiermit tropfenweise eine concentrirte Lösung von ganz neutralem salpetersauren Silberoxyd und schüttelt tüchtig um, so färbt sich beim Stehen die Lösung allmählig gelblich, bräunlich, zuletzt purpurbraun. Ist die Lösung concentrirt, so scheidet sich ein brauner Niederschlag ab. Die klare Lösung, mit Schwefelsäure versetzt, lässt ebenfalls einen dunkelbraunen Niederschlag fallen, der schwefelsaures Silberoxydul sein möchte. Chromsaures, wolframsaures und molybdänsaures Silberoxydul bilden sich auch bei Einwirkung von Ammoniak auf die betreffenden Silberoxydsalze (Wöhler <sup>1)</sup>).

Die Lösung des citronsauren oder mellithsauren Silberoxydulsalzes zersetzt sich allmählig an der Luft, sofort beim Sieden, indem sie zu schillern anfängt, gelb und braun wird, zuletzt metallisches Silber abscheidet, während Oxydsalz gelöst bleibt. Mit Ammoniak versetzt, löst sich das Oxydulsalz leicht zu einer gelbrothen Flüssigkeit; durch Kochsalz wird braunes Chlorür mit der Lösung des Oxydulsalzes gefällt.

Nach Faraday <sup>2)</sup> setzt die Lösung von Silberoxyd in Ammoniak beim Stehen an der Luft einen Körper ab, der bei auffallendem Lichte grau, bei durchfallendem in dünnen Lagen lebhaft gelb erscheint und sich in der Wärme schmelzend unter Sauerstoffgasentwicklung in metallisches Silber verwandelt.

### Silberoxyd.

Formel:  $\text{AgO}$ . Das reine Oxyd bildet sich beim Erhitzen von kohlen-saurem Silberoxyd auf  $200^{\circ}\text{C}$ ., und wenn man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in eine heiss gesättigte Barythydratlösung gießt, jedoch nur so lange, dass eine bemerkliche alkalische Reaction der Flüssigkeit bleibt. Man lässt in einer verkorkten Flasche absetzen, übergießt mit ausgekochtem und in verschlossenen Gefäßen erkaltetem Wasser. Beim Auswaschen mit heissem Wasser scheint sich zuletzt bisweilen etwas Sauerstoff zu entwickeln. Das so dargestellte Silberoxyd ist ein braunes Pulver, das man bei  $60^{\circ}$  bis  $70^{\circ}\text{C}$ . trocknet, wobei es fast schwarz wird.

Wenn man zur Fällung Kohlensäure haltende Aetzkali- oder Natronlauge verwenden will, so ist es gut, nur soviel Silbersalz zuzugießen, dass viel freies Alkali bleibt. Kalkwasser ist, weil es zu wenig Basis gelöst enthält, zur Fällung nicht bequem.

Werden concentrirte Kalihydrat- und Höllensteinlösungen heiss gemischt und gekocht, so erhält man das Oxyd in Form eines schweren schwarzen Pulvers, welches sich gut absetzt und leicht ausgewaschen werden kann.

Fällt man eine Silberoxydlösung in der Kälte durch Salzsäure, wäscht kalt aus und lässt den mit wenig Wasser aufgeschlämmten Nie-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 119. — <sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [2.] T. IX, p. 107.

derschlag von Chlorsilber in eine kochend erhaltene kaustische Kalilauge von 1,25 bis 1,3 specif. Gewicht fließen, so langsam dass das Kochen nicht unterbrochen wird, so zersetzt sich das Chlorsilber und man erhält reines zartes bläulich schwarzes Oxyd. Eine Probe desselben sorgfältig ausgewaschen und in Salpetersäure gelöst, darf keinen Rückstand lassen. Findet man noch Chlorsilber, so muss man den Niederschlag mit frischer Lauge im Porcellanmörser zerreiben und aufs neue kochen. Man darf nicht das Chlorsilber in kalte Lauge bringen und dann erst erwärmen, weil es sonst zusammenballt und der Einwirkung des Alkalis widersteht. Auch kann man kein schon lange gefälltes Chlorsilber anwenden, selbst wenn es sich nicht merklich dunkel gefärbt hat, weil dasselbe zu körnig geworden ist und die Zerlegung nicht mehr vollständig gestattet.

Dass sich Silberoxyd auch bei sehr heftiger Erhitzung von Silber im Knallgasgebläse oder durch Elektrizität bildet, ist im Art. Silber (S. 894) schon erwähnt; in Verbindung mit Säuren entsteht es leicht durch Einwirkung von Salpetersäure oder von concentrirter Schwefelsäure auf das Metall.

Das Silberoxyd ist ein braunes oder schwarzes Pulver; nach Hera- path hat das schwarze körnige Oxyd ein specif. Gewicht von 7,14. Es ist in Wasser nicht ganz unlöslich, nach Bineau<sup>1)</sup> bedarf es 3000 Theile zu seiner Lösung, Haloidsalze und phosphorsaure Salze bringen darin einen Niederschlag hervor. Es soll schwach alkalisch auf Lackmuspapier reagiren und widerlich metallisch schmecken. Das Silberoxyd verhält sich den Säuren gegenüber wie eine starke Base, es neutralisirt sie vollständig und bildet damit die Silberoxydsalze (s. d. Art.). Das Silberoxyd ist bei 60° bis 70° C. getrocknet wasserfrei, auf 100° C. erwärmt verliert es schon etwas Sauerstoff; auch am Sonnenlicht entwickelt es Sauerstoff; ob metallisches Silber oder Oxydul dabei gebildet wird, ist nicht untersucht. Beim stärkeren Erhitzen zerfällt es leicht und vollständig in Sauerstoffgas und pulveriges Silber. Nach H. Rose<sup>2)</sup> zieht das gefällte noch feuchte Oxyd leicht Kohlensäure aus der Luft an.

Das Silberoxyd giebt an oxydirbare Körper leicht Sauerstoff ab. Von in Wasser gelöster phosphoriger Säure wird es zu Metall, von wässriger schwefliger Säure aber nur theilweise zu Metall reducirt, während sich phosphorsaures oder schwefelsaures Silberoxyd bildet. Durch die Berührung von Zink, Zinn und Kupfer wird es unter Wasser reducirt, aber nicht durch Eisen und Quecksilber (Fischer). Wässrige unterchlorige Säure bildet damit unter Sauerstoffentwicklung Chlorsilber (Balard). Von Kali- und Natronlauge wird es nicht verändert; übergiesst man es mit Ammoniak, so bildet sich

Silberoxyd-Ammoniak, das sogenannte Berthollet'sche Knallsilber, einer der am furchtbarsten detonirenden Körper, die man kennt. Dasselbe wird erhalten, indem man durch Kalkwasser aus salpetersaurer Silberoxydlösung gefälltes Silberoxyd durch Filtrirpapier von der Flüssigkeit befreit und mit starkem Salmiakgeist übergiesst. Es entsteht dabei ein Geräusch, wie wenn Kalk gelöscht wird. Man lässt 12 Stunden stehen, giesst dann etwas Ammoniak oben auf, um das gebildete Häutchen zu lösen, giesst die Flüssigkeit ab und vertheilt das

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XLI, p. 509; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 295. —

<sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXV, S. 304 u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 212.

noch feuchte Knallsilber in ganz kleinen Portionen (Berthollet<sup>1)</sup>. Nach Faraday<sup>2)</sup> soll man das Silberoxyd mit einer Mischung von kaustischer Kalilauge und Ammoniak übergiessen. Ersteres verhindert sowohl die Absorption von Kohlensäure wie die Lösung in überschüssigem Ammoniak. Man soll auch das Knallsilber erhalten, wenn man frisch gefälltes Chlorsilber bis zur Sättigung in concentrirtem Ammoniak löst, dazu nach und nach, so lange dadurch noch Aufbrausen der Flüssigkeit entsteht, Stückchen von reinem Kalihydrat hinzusetzt, die schwarz getrübtte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, das schwarze Pulver auf einem Filter sammelt und auswäscht, aber noch feucht es in kleine Mengen vertheilt. Ob dieser Körper nun wirklich Silberoxyd-Ammoniak ist oder ein Amid, vielleicht Stickstoffsilber, wie Serullas zuerst vermuthete, lässt sich bei der furchtbar leichten Explosibilität des Körpers nicht leicht ermitteln, da, wenn er getrocknet, oft schon die Reibung, welche eine Federfahne hervorbringt, aber selbst im nassen Zustande oft unmerkliche Ursachen ihn zu der heftigsten Detonation bringen. Es scheint hierbei metallisches Silber und freier Stickstoff zu entstehen.

Aus der über dem Niederschlag von Silberoxyd-Ammoniak sich bildenden Flüssigkeit schiessen bisweilen schwarze fast metallglänzende undurchsichtige Krystalle an, welche sehr leicht explodiren. Sie scheinen die reine Verbindung zu sein, während das Pulver vielleicht für ein Gemenge mit Suboxyd oder metallischem Silber zu halten wäre (Higgins).

#### Silbersuperoxyd.

Wurde von Ritter 1814 entdeckt. Formel:  $\text{AgO}_2$ . Es bildet sich bei der Elektrolyse einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, und scheidet sich am positiven Pol ab, während sich am negativen Pol Silberkrystalle bilden, wenn man als Elektroden zwei starke Platindrähte anwendet. Die Berührung des sich ablagernden Silbers und Silbersuperoxydes, welche ein Zerfallen des letzteren verursachen würde, verhindert man, indem man in die in einer grösseren Schale befindliche Silberlösung eine kleinere Schale untertaucht und den positiven Poldraht in diese, den negativen in die äussere Schale einführt.

Fischer<sup>3)</sup>, Gmelin und Mahla<sup>4)</sup> haben gefunden, dass diese Krystalle stets salpetersaures Silberoxyd enthalten, wenn man sie auch so lange mit Wasser wäscht, bis dieses nicht mehr durch Salzsäure getrübt wird. Mahla fand sie nach der Formel  $5\text{AgO}_2 + \text{AgO} \cdot \text{NO}_3 + \text{HO}$  zusammengesetzt, es bleibt jedoch zweifelhaft, ob diese der wirklichen Constitution entspricht. Vielleicht ist das salpetersaure Salz doch nur mechanisch eingeschlossen.

Ruhland erhielt metallisch glänzende Nadeln, Grotthuss Tetraëder, Wallquist<sup>5)</sup> spröde, eisenschwarze Octaëder, so aneinandergereiht, dass sie wie Nadeln erscheinen; Mahla erbsengrosse Octaëder bei starkem Strom.

Schönbein<sup>6)</sup> hat gezeigt, dass man durch Einwirkung von Ozon

<sup>1)</sup> Crell's Annal. 1788, Bd. II, S. 390. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. XII, S. 252. — <sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 198. — <sup>4)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 289. — <sup>5)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 179. — <sup>6)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 321 u. Bd. LXXIV, S. 324.

auf Silberpulver reines Silberhyperoxyd darstellen und dieses in Salpetersäure in der Kälte zu einer tiefbraunen Flüssigkeit lösen könne, welche in der Kälte unzersetzt bleibt, bei starker Verdünnung mit Wasser wieder Hyperoxyd abscheidet, beim Erhitzen in Sauerstoff und salpetersaures Silberoxyd zerfällt.

Vorsichtig erhitzt, verliert das Superoxyd Sauerstoff und hinterlässt Oxyd; bis 110° C. rasch erhitzt, entwickelt sich plötzlich mit schwacher Verpuffung reiner Sauerstoff; mit Salzsäure übergossen, bildet sich Chlorsilber unter Entweichen von Chlor. Kochende Kochsalzlösung bildet damit unter Gasentwicklung Chlorsilber und freies Natron (?). Wirft man es in Ammoniak, so entwickelt es so rasch Stickgas, dass es raketennähnlich in der Flüssigkeit herumfährt, bis es sich gelöst hat und die ganze Flüssigkeit schäumig geworden ist. Schwefelsäure und Salpetersäure entwickeln Sauerstoff unter Bildung von Oxydsalzen; Wasserstoff reducirt erst beim Erwärmen die Krystalle, aber dann mit schwacher Explosion. In Wasserstoffsuperoxyd gebracht, zerfallen sie in metallisches Silber und sich rasch entwickelnden Sauerstoff.

V.

**Silberoxydsalze.** Das Silberoxyd ist eine einsäurige Base, es hat eine grosse Affinität zu den Säuren, es sättigt dieselbe vollständig, und bildet damit neutrale Salze. Man stellt gewöhnlich zunächst das salpetersaure Silber dar durch Auflösen von Silber in Salpetersäure, und die anderen Salze mittelbar oder unmittelbar aus diesem. Die Silberoxydsalze sind häufig isomorph mit den Natronsalzen. Sie sind meistens farblos, wenn die Säure ungefärbt ist; einige sind in Wasser, die meisten in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak löslich. Beim Erhitzen verlieren sie, wenn die Säure flüchtig ist, dieselbe, und hinterlassen häufig unter Entwicklung von Sauerstoffgas metallisches Silber. Wasserstoff reducirt unter gewöhnlichem Druck leicht die Lösung von essigsaurem Silber, langsam das gelöste salpetersaure Salz, aber nicht die Lösung von schwefelsaurem Salz; comprimirter Wasserstoff reducirt das salpetersaure Salz schnell und auch selbst eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Salz, so wie eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber (Békétoff<sup>1)</sup>). Nach Osann<sup>2)</sup> soll Wasserstoff unter gewissen Umständen auch das Silbersulfat schon bei gewöhnlichem Druck reduciren. Das Silber bleibt beim Erhitzen von Salzen mit organischer Säure sehr leicht kohlehaltig zurück (s. Silbercarburet S. 933). Vor dem Löthrohre mit kohlensaurem Natron geschmolzen, liefern alle Silbersalze ein Silberkorn. Unterphosphorige und phosphorige Säure reduciren das Oxyd löslicher Silbersalze zu Metall. Phosphorwasserstoff fällt anfangs einen voluminösen braunen Niederschlag, der metallisches Silber ist, aber erst allmählig metallisches Ansehen gewinnt (H. Rose<sup>3)</sup>). Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium sowie die fixen Schwefelalkalimetalle fällen schwarzbraunes Schwefelsilber sowohl aus sauren wie alkalischen Lösungen; dasselbe ist auch in grossem Ueberschuss der Fällungsmittel sowie in freiem Ammoniak und in Cyankalium und in verdünnten Säuren nicht merkbar löslich. Frischgefälltes Schwefel-Eisen, -Nickel, -Kobalt oder -Mangan schlagen, in neutrale Silberlösungen gebracht, ebenfalls Schwefelsilber nieder. Schweflige Säure giebt einen weissen Niederschlag, der beim Kochen

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 315. — <sup>2)</sup> Ebendas. Bd. LXVI, S. 102; Bd. LXXI, S. 355. — <sup>3)</sup> Pogg. Annal. Bd. XIV, S. 184 u. Bd. XXIV, S. 318.

grau wird; die Abscheidung des Silbers ist hier aber nicht vollständig und es soll häufig Schwefelsilber beigemischt enthalten (Vogel<sup>1)</sup>. Schwefligsaures Ammoniak fällt reines schwefligsaures Silberoxyd mit weisser Farbe, welches allmählig in der Kälte, sofort in der Wärme zu metallischem Silber wird (H. Rose<sup>2)</sup>. Schwefligsaures Natron reducirt in alkalischer Lösung bei Zusatz von etwas Salmiak das Chlorsilber zu Metall (Geuther<sup>3)</sup>. Chlorwasserstoffsäure und die löslichen Chlormetalle fällen aus den wässerigen Lösungen aller Silbersalze, die unterschwefligsauren ausgenommen, weisses Chlorsilber, bei einiger Concentration der Lösung als flockig käsigen Niederschlag. Bei sehr starker Verdünnung entsteht nur eine milchige opalisirende Trübung. Der Niederschlag färbt sich am Licht bald violett, er ist leicht löslich in Ammoniak, Cyankalium oder unterschwefligsaurem Natron, sehr schwer löslich in concentrirter Salzsäure, unlöslich in Salpetersäure. Auch Chlor veranlasst die Fällung von Chlorsilber aus den Silbersalzlösungen. Die frisch gefällten unlöslichen Silberoxydsalze mit Lösungen von Chlormetallen übergossen, verwandeln sich sämmtlich in Chlorsilber; wenn sie vorher stark getrocknet wurden nur sehr allmählig. Ueberschüssiges Zinnchlorür scheidet metallisches Silber ab.

Brom- und Jodwasserstoff sowie die löslichen Brom- und Jodmetalle geben ähnliche in Säuren unlösliche Niederschläge wie Chlorsilber. Sie färben sich jedoch nicht so leicht wie Chlorsilber und nicht violett im Tageslicht. Das Bromsilber ist wenig löslich in verdünntem leichter löslich in concentrirtem Ammoniak; das gelblich gefärbte Jodsilber ist fast ganz unlöslich in Ammoniak, aber wie das Bromsilber löslich in Cyankalium.

Blausäure und lösliche Cyan- und Schwefelcyanmetalle erzeugen ebenfalls weisse käsige Niederschläge, löslich in Ammoniak und in überschüssigem Cyankalium, aber nicht in verdünnten Säuren.

Ammoniak fällt aus ganz neutralen Silbersalzlösungen einen geringen weissen Niederschlag, der von mehr Ammoniak zu einer wasserhellen Flüssigkeit gelöst wird. Saure Silberlösungen werden von Ammoniak wegen vorläufiger Bildung von Ammoniaksalz nicht gefällt. Alle fixen Alkalien schlagen aus den Silberlösungen braunes Silberoxyd nieder, welches bei Gegenwart von Zucker und anderen organischen Körpern schnell zu Metall reducirt wird; die kohlen-sauren Alkalien fällen gelbliches kohlen-saures Silberoxyd. Gewöhnliches phosphorsaures Natron fällt eine neutrale Silberlösung noch bei zehntausendfacher Verdünnung, der gelbe Niederschlag von basisch-phosphorsaurem Silberoxyd ist in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich. Pyro- und metaphosphorsaures Natron giebt einen weissen Niederschlag. Chrom-saures Kali erzeugt bei nicht allzu grosser Verdünnung einen schön rothen, arsenigs-saures Kali einen eigelben in Essigsäure leicht löslichen, arsensaures Kali einen rothbraunen Niederschlag. Diese Niederschläge lösen sich in verdünnter Salpetersäure wie in Ammoniak.

Uranoxydul, erhalten durch Glühen von oxalsaurem Salz bei Luftabschluss, reducirt ohne Gasentwicklung salpetersaures Silberoxyd zu Metall und bildet salpetersaures Uranoxyd. Aus einer gemischten Lösung von Silberoxydsalz und Manganoxydulsalz schlagen Alkalien ein Gemenge

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 279. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. XXXIII, S. 240. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 121.



von metallischem Silber und Mangansuperoxyd nieder, was sich in Säuren sofort wieder zu Silberoxyd und Manganoxydulsalz auflöst (Wöhler<sup>1)</sup>). Wenig Kupferoxydul zu einer verdünnten Lösung von Silberoxydul gesetzt, löst sich auf, nach kurzer Zeit scheidet sich dann krystallinisches Silber ab (Geuther). Eine Eisenvitriollösung schlägt aus neutraler Silberlösung pulveriges graues Silber nieder, diese Fällung ist aber unvollständig, und mit dem metallischen Silber fällt auch etwas basisch-schwefelsaures Eisenoxyd nieder. Kocht man pulveriges Silber mit schwefelsaurer Eisenoxydlösung, so oxydirt es sich auf Kosten des Eisenoxyds, welches zu Oxydul reducirt wird, und löst sich auf, beim Erkalten scheidet es sich wieder metallisch aus und das Eisenoxyd wird regenerirt (Wetzlar). Essigsames Eisenoxydul reducirt das salpetersaure Silber vollständig (s. S. 891). Oxalsames Silberoxyd wird durch Eisenvitriol sogleich zu Metall reducirt; arsensaures und phosphorsaures Silberoxyd giebt damit ein Gemenge von Silber und Silberoxydul; Chlorsilber wird durch Eisenvitriol nicht verändert (Wöhler). Viele Metalle Zink, Kadmium, Kupfer, Quecksilber u. a. fallen metallisches Silber, zuweilen in dendritischen Massen (Silberbaum, *Arbor Dianae*). Viele organische Substanzen fallen meistens langsam in der Kälte, schneller in der Wärme beim Kochen aus neutralen Silbersalzlösungen metallisches Silber, so namentlich Ameisensäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, Gerbsäure, viele andere Säuren, Aldehyde, Acetone, thierische Substanzen. Diese Reduction ist die Ursache, dass manche Silbersalze fest oder gelöst sich bei Abschluss der Luft unverändert halten, bei Zutritt von Luft durch den Staub derselben bald Silber abscheiden. Das Silber wird bei dieser Reduction zum Theil pulverig abgeschieden, so durch Gerbsäure, Ameisensäure u. s. w., bald als ein zusammenhängendes Metallhäutchen, als ein Silberspiegel, so durch Aldehyde, durch weinsaures Ammoniak, manche Oele u. s. w. (s. Versilbern S. 900). Von der Reduction der Silbersalze durch organische Körper wird namentlich beim Färben der Haare und beim Zeichnen der Wäsche Anwendung gemacht (s. bei Salpetersaures Silberoxyd d. Bd. S. 171 und Schwarzbeize S. 401. ▽

Silberoxydul s. unter Silberoxyde, S. 959.

Silberphosphoret, Phosphorsilber. Diese lockere Verbindung wird auf trockenem Wege wie auf nassem Wege erhalten. Wird Phosphor auf schmelzendes Silber geworfen, so bildet sich Phosphorsilber, aus dem beim Erstarren ein Theil des Phosphors wieder abgeschieden wird und dann an der Luft verbrennt. Phosphorsilber bildet sich ferner beim Schmelzen von metallischem Silber mit Phosphorglas und Kohle (Pelletier) oder von phosphorsaurem Silberoxyd mit Kohle (Landgrebe). Das nach den ersten beiden Methoden erhaltene Phosphorsilber ist weiss, körnig, krystallinisch, zerspringt unter dem Hammer, lässt sich aber mit dem Messer schneiden; es enthält 20 Proc. Phosphor ( $AgP$  erfordert 22,3 Proc.) Das von Landgrebe dargestellte Phosphorsilber ist zusammengesintert, spröde, mit dem Messer zu schneiden, und auf dem Feilstrich silberglänzend, und enthält, nach ihm, 33,2 Proc. Phosphor (in  $AgP_2$  berechnet sich 36,4 Proc.).

Wird fein vertheiltes Silber in Phosphordampf gelinde erhitzt, so

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XLI, S. 344.

wird ein schwärzlich graues Phosphorsilber,  $\text{Ag}_3\text{P}_3$ , erhalten von 4,63 specif. Gewicht; es löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure, aber nicht in Salzsäure; es ist schwierig darzustellen, da bei etwas zu starkem Erhitzen der Phosphor wieder erweicht. Wird eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Phosphorwasserstoffgas behandelt, so entsteht ein Niederschlag, der nach H. Rose reines metallisches Silber ist, nach Landgrebe's wiederholten, aber dennoch zweifelhaften Angaben Phosphorsilber sein und 15,5 Proc. Phosphor (in  $\text{Ag}_3\text{P}_3$  berechnet sich 16,0 Proc.) enthalten soll. Fe.

Silberphyllinglanz s. Selenmolybdän, d. Bd. S. 810.

Silberprobe s. Silbererkennung, S. 911.

Silberprobe, hydrostatische, s. Silberlegirung, S. 954.

Silberpurpur. Eine verdünnte Lösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd mit gelöstem salpetersauren Zinnoxidul versetzt, oder eine ammoniakalische Lösung des Silbersalzes mit Zinnchlorür versetzt, giebt einen braunen Niederschlag; die Farbe und die Menge des Niederschlags ist von vielen Umständen abhängig, ähnlich wie beim Goldpurpur. Fischer <sup>1)</sup> giebt nachstehende Vorschrift, um einen schönen Purpur zu erhalten: man bringt in eine verdünnte Säure (aus 9 Loth Salpetersäure von 1,1 specif. Gewicht und 54 Loth Wasser gemischt), die ganz kalt gehalten wird, 2 Loth Zinn, lässt es bei Luftabschluss 24 Stunden damit zusammen, giesst die Lösung ab, und verdünnt sie mit  $33\frac{3}{4}$  Pfd. Wasser; in diese Lösung giesst man unter fortwährendem Umrühren 94 Gran neutrales salpetersaures Silberoxyd in 60 Loth Wasser gelöst; die Lösung wird zuerst gelb, zuletzt dunkelpurpurbraun, worauf noch verdünnte Schwefelsäure (15 Loth Wasser,  $1\frac{1}{2}$  Loth Schwefelsäure) zugemischt wird; man lässt den Niederschlag absetzen, wäscht aus und trocknet. Der Niederschlag ist dunkelpurpurbraun, er ist unlöslich in Wasser, und wird weder durch Ammoniak noch durch kochende Salzsäure verändert; er soll nicht die Glasflüsse färben. Die Zusammensetzung dieses Körpers, der Zinn, Silber und Sauerstoff enthält, ist weiter nicht genau bekannt, ob er zinnsaures Silberoxydul enthält, oder ob ein Zinnesquioxid darin ist, bleibt zu untersuchen. Fe.

Silbersalpeter, syn. für salpetersaures Silberoxyd (s. d. Bd. S. 171).

Silberschwärze s. Silberglanz, S. 946.

Silberschwefelcyanid, Silberrhodanid, Schwefelcyan-, Sulfoeyan- oder Rhodansilber:  $\text{AgC}_2\text{NS}_2$  oder  $\text{AgCyS}_2$ . Wenn salpetersaure Silberlösung mit Rhodankaliumlösung versetzt wird, bildet sich ein weisser käsiger Niederschlag, der sich nicht in Wasser oder verdünnten Säuren, jedoch in überschüssigem Rhodankalium sehr leicht löst, er löst sich in Ammoniak schwierig und nur beim Erhitzen, ist aber nicht löslich in Rhodanammonium, salpetersaurem Silberoxyd und Salpetersäure (Aschoff). Der gut ausgewaschene Niederschlag schwärzt

<sup>1)</sup> Schweigg. Journ. Bd. LVI, S. 368.

sich am Licht weniger als Chlorsilber. Chlor wirkt schon in der Kälte, noch lebhafter beim Erwärmen darauf ein; es bildet sich, wenn Chlorgas angewandt wird, nur Chlorschwefel, Chloreyan und Chlorsilber (Völkel<sup>1)</sup>). Chlorwasser zersetzt das Silberrhodanür in Chlorsilber, Schwefel, Ammoniak und Kohlensäure (Grotthuss).

Silberrhodanid bildet mit den Rhodanalkalimetallen lösliche Doppelsalze; frisch gefälltes Silberoxyd, mit Rhodanammonium digerirt, löst sich unter Ammoniakentwicklung, auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich Rhodansilber ab.

Kalium-Silberschwefelcyanid:  $KCyS_2 + AgCyS_2$ . Wenn man eine concentrirte Lösung von Silberrhodanid in Kaliumrhodanür einige Zeit unter eine Glocke mit Schwefelsäure stellt, bilden sich grosse rhomben-octaëdrische farblose Krystalle, welche man sorgfältig durch Abtrocknen von der Mutterlauge befreit. Die Krystalle sind sehr glänzend, luftbeständig und etwas biegsam. Mit Wasser übergossen, zersetzen sie sich und hinterlassen reines Rhodansilber. Bis  $140^\circ C$ . erhitzt, schmilzt die Verbindung unzersetzt. Bei stärkerer Hitze zersetzt und schwärzt sie sich. Setzt man vorsichtiges Schmelzen einige Zeit fort, so bleibt dann bisweilen beim Uebergiessen mit Wasser Rhodansilber in langen Prismen zurück. Frisch gefälltes Cyansilber löst sich in concentrirter Rhodankaliumlösung sehr leicht. Wasser fällt daraus weisses Rhodansilber (Hull<sup>2)</sup>).

Versetzt man, nach Gössmann<sup>3)</sup>, eine mässig concentrirte Lösung des Doppelsalzes von Silberschwefelcyanid und Kalium- oder Ammoniumschwefelcyanid mit Ammoniak, so erfüllt sich bald die ganze Flüssigkeit mit perlmutterglänzenden Blättchen von Silberrhodanid.

Uebergiesst man ein Stück des zur Trockne verdampften Doppelsalzes mit Ammoniak, so bildet sich eine dem Chlorsilber ähnlich aussehende Masse, die sich jedoch bald in einen schönen, aus Silberschwefelcyanid bestehenden Krystallbrei verwandelt.

Aehnliche Erscheinungen, wie das Ammoniak, bringt verdünnte Salzsäure hervor, nur zerfallen die Krystalle bald zu einem körnigen Pulver. v.

Silberselencyanid,  $AgC_2NSe_2$  oder  $AgCySe_2$ , wird, nach Crookes<sup>4)</sup>, erhalten als ein dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag, wenn man salpetersaures Silber mit Selencyankalium versetzt. Vermischt man aber die Silberlösung vorher mit einem Ueberschuss von Ammoniak, so scheidet sich das Silberselencyanid in atlasglänzenden Krystallen ab, die in Wasser, Ammoniak und verdünnten Säuren fast unlöslich sind. Beim Kochen mit concentrirten Säuren scheidet sich, wenn sie nicht oxydirend wirken, sofort Selen ab. v.

Silberseleniet, Selensilber,  $AgSe$ , kommt krystallinisch in der Natur vor. Es bildet sich leicht beim Zusammenschmelzen von Silber und Selen. Silber läuft bei der Berührung mit Dämpfen von Selen, seleniger Säure und Selenwasserstoff schwarz an. Leitet man Selenwasserstoff in Silberlösungen, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der beim Trocknen dunkelgrau wird. Derselbe schmilzt bei Glühhitze ohne

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 99. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 99. — <sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 76. — <sup>4)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 177.

Selen zu verlieren zu einer silberweissen etwas hämmerbaren Masse. Es lässt sich das Selen auch nicht vollständig abrösten. Selbst beim Schmelzen mit Alkalien oder Borax verliert es das Selen nicht, und Eisen legirt sich damit zu einer dunkelgrauen Verbindung. Das Selen Silber löst sich in kochender Salpetersäure zu selenigsaurem Silberoxyd, welches sich beim Erkalten krystallinisch, bei Wasserzusatz pulverförmig abscheidet. Durch Schmelzen des gefällten Selen Silbers mit mehr Selen nimmt es noch einmal soviel Selen auf,  $\text{Ag Se}_2$ , und schmilzt zu einer spiegelnden Masse, welche das Selen wohl beim Glühen aber nicht beim Rösten zurückhält. V.

Silberstahl s. unter Stahl Art. Eisen.

Silbersulphypophosphit, syn. Phosphorsulfür-Silber (s. Bd. VI, S. 466).

Silbersulfocyanid s. Silberschwefelcyanid s. 966.

Silbersulfophosphit, syn. Phosphorsulfid-Silber (s. Bd. VI, S. 469).

Silbersulfuret, Schwefelsilber:  $\text{Ag S}$ . Bis jetzt ist nur diese einzige Schwefungsstufe des Silbers bekannt. Sie kommt bisweilen in Octaëdern und den davon abgeleiteten Formen als Silberglanz in der Natur krystallisirt vor; meistens mit elektronegativen Metallsulfiden verbunden, so mit Antimon- oder Arsensulfid im dunkeln und lichten Rothgiltigerz, im Fahlerz, im Sprödglasserz, im Polybasit u. a.; mit Kupfersulfür im Silberkupferglanz. Das Silbersulfuret ist isomorph mit dem Kupfersulfür,  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Künstlich lässt es sich auf trockenem Wege leicht darstellen, wenn man Silber mit einem Ueberschuss an Schwefel zusammenschmilzt, der Ueberschuss des letzteren verdampft. Durocher<sup>1)</sup> will es krystallisirt erhalten haben, indem er Schwefelwasserstoff auf die Dämpfe von durch Hitze in Dampf verwandeltes Chlorsilber wirken liess. Becquerel hat es auch auf galvanischem Wege in Octaëdern krystallisirt erhalten.

Das Schwefelsilber bildet sich auch, wenn Schwefelwasserstoff selbst bei gewöhnlicher Temperatur auf metallisches Silber einwirkt. Daher laufen Silbergeräthe in Räumen, wo Schwefelwasserstoff sich vorfindet, sehr leicht an. Wenn man in Silberlösungen Schwefelwasserstoff leitet, wird Schwefelsilber als brauner oder schwarzer Niederschlag gefällt.

Das geschmolzene Schwefelsilber bildet beim Erstarren eine krystallinische bleigraue metallglänzende Masse, welche gehämmert werden kann ohne zu zerspringen, und so weich ist, dass man sie mit dem Messer schneiden kann. Man hat sogar Medaillen daraus geprägt.

Das natürliche Schwefelsilber hat ein specif. Gewicht = 7,0, das künstliche nach Karsten 6,85. Faraday<sup>2)</sup> glaubte gefunden zu haben, dass das Schwefelsilber ähnlich wie Metalle die Elektrizität leite, ohne zersetzt zu werden, dass das Leitungsvermögen aber wie bei Elektrolyten mit der Temperatur zunehme. Hittorff<sup>3)</sup> hat dargethan, dass das Schwefelsilber, wenn dasselbe kein im regulinischen Zustand ausge-

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XXXII, p. 823; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 17.

<sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. XXXI, S. 241. — <sup>3)</sup> Pogg. Annal. Bd. LXXXIV, S. 1.

schiedenes Silber enthält, in demselben Verhältniss, in welchem es leitet, auch zersetzt wird.

Das Schwefelsilber ist unlöslich in Wasser, wie in Ammoniak, in Cyankalium und in verdünnter Säure.

Durch Glühen an der Luft wird das Schwefelsilber nur sehr langsam zerlegt, es lässt sich schwer durch Rösten aller Schwefel austreiben; ist die Hitze dabei nicht sehr hoch, so bildet sich schwefelsaures Silberoxyd, was eine hohe Temperatur zur Zerlegung bedarf. (Siehe Silbergewinnung nach Ziervogel's Methode, S. 928).

Glüht man es in Wasserstoffgas, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff, aber aller Schwefel ist schwer auch auf diese Weise zu entfernen (Regnault). Chlorgas zersetzt es in der Kälte nicht, in der Hitze nur sehr langsam (H. Rose<sup>1)</sup>). Beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure löst es sich unter Abscheidung von Schwefel. Es wird durch Kupferchloridlösung nicht zerlegt, ist jedoch Kochsalz vorhanden, so bildet sich Chlorsilber und Kupfersulfuret.

Mit Silber lässt sich das Schwefelsilber in jedem Verhältniss zusammenschmelzen.

Schmelzendes Schwefelsilber, mit Eisen in Berührung gebracht, zerlegt sich sofort unter Bildung von Schwefeleisen und Abscheidung von metallischem jedoch nicht eisenfreiem Silber. Blei wirkt ebenso, der Ueberschuss des Bleies nimmt alles Silber auf.

Die Verwendung von Schwefelsilber in Gemeinschaft mit anderen Schwefelmetallen, um schwarze Zeichnungen auf gravirtem Silber hervorzubringen, ist unter dem Namen Niello (s. d. Bd. V, S. 571) bekannt.

Man hat das Schwefelsilber auch zum Färben von Haar gewöhnlich so angewandt, dass man diese zuerst mit einer meistens ammoniakalischen Lösung von Silbersalz präparirte, und dann mit einer Lösung von Einfach-Schwefelkalium behandelte.

Das Schwefelsilber ist in Cyankalium fast unlöslich. Da die Silbergeräthschaften aber in der Regel aus kupferhaltigen Silberlegirungen bestehen, und Schwefelkupfer in Cyankalium sehr löslich ist, so bedient man sich zur Reinigung angelaufener Silbergefässe des letzteren, oder der von Böttger<sup>2)</sup> angegebenen Methode (s. S. 896).

r.

Silbersuperoxyd s. unter Silberoxyde, S. 962).

Silbervitriol, syn. für schwefelsaures Silberoxyd (s. d. Bd. S. 566).

Silberweiss s. Schieferweiss, Bd. II, 2, S. 48.

Silberwismuth, eine Verbindung? des Silbers mit Wismuth, soll in den Silbergruben von San Antonio bei Copiapo in Chili vorkommen und nach Domeyko<sup>3)</sup>, 60,1 Proc. Silber, 10,1 Wismuth, 7,8 Kupfer, 2,8 Arsen, 19,2 Gangart enthalten. Es bildet in einem grauen thonigen Ganggesteine eingewachsene silberweisse ins Gelbe stechende geschmeidige metallische Blättchen und ist in Salpetersäure löslich. K.

Silberwismuthglanz s. Schapbachit d. Bd. S. 291.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. Bd. XLII, S. 540. — <sup>2)</sup> Jahresber. d. phys. Veroin. Frankf. 1855 — 56; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 431; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 464. — <sup>3)</sup> Annales d. min. T. VI, p. 165.

**Silix; Silix.** Der ursprünglich lateinische Name des Kieselsteins oder Feuersteins, daher die Kieselsäure den Namen *Acidum silicium*, und das darin enthaltene Element den Silicium erhielt.

**Silicate, Silicates,** syn. Kieselsaure Salze (s. Bd. IV, S. 338). In neuester Zeit haben Fremy<sup>1)</sup> und Bödecker<sup>2)</sup> einiges über die Formeln dieser Salze angegeben.

**Silicit.** Dieses von Thomson so benannte Mineral aus dem Basalt der Grafschaft Antrim in Irland, scheint dem Labradorit verwandt zu sein. Es ist derb, spaltbar, im Bruche flachmuschlig, glasartig glänzend, gelblich weiss, hat die Härte = 6,5 bis 7,0 und das specifische Gewicht = 2,666. Mit Borax giebt es ein farbloses Glas und enthält, nach Thomson<sup>3)</sup>, 54,8 Proc. Kieselsäure, 28,4 Thonerde, 12,4 Kalk, 4,0 Eisenoxydul, 0,6 Wasser. K.

**Silicium, Kiesel.** Dieses durch sein häufiges Vorkommen in den Bestandtheilen unserer Erdrinde so wichtige Element ist in neuester Zeit mehrfach untersucht, die Arbeiten von Wöhler und Deville über diesen Körper haben uns wichtige Aufschlüsse gegeben, weshalb es nöthig erscheint, dem, was früher unter »Kiesel« (Bd. IV, S. 316) gesagt ist, hier die vielen neuen Thatsachen ergänzend zuzufügen. Das Aequivalent des Siliciums ist 21,3 (266,5); nach Dumas<sup>4)</sup> 21,0. L. Gmelin<sup>5)</sup> hatte, nach Gaudin und Kühn, es vorgezogen, das Aequivalent des Siliciums zu 14,2 zu nehmen; Kopp<sup>6)</sup> macht darauf aufmerksam, dass, wenn sich dieses auch nicht aus der Siedpunktdifferenz der Chlor- und Bromverbindungen mit Sicherheit herleiten lasse, doch die specifischen Gewichte der dampfförmigen Siliciumverbindungen für Si = 14,2 sprechen (was auch Einbrodt<sup>7)</sup> schon hervorgehoben hatte), während die specifische Wärme der Verbindungen Si = 21,3 wahrscheinlicher erscheinen lassen. Bödecker<sup>8)</sup> schliesst aus der Dampfdichte der Verbindungen und der specifischen Wärme der Dämpfe, dass Si = 14 sei, er nimmt aber die Kieselsäure dann nicht zu SiO<sub>2</sub>, sondern zu Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, und entsprechend die anderen Verbindungen; für diese Annahme würde die Thatsache sprechen, dass Silicium und Kohlenstoff grosse Aehnlichkeit zeigen, und demnach dann auch ihre Sauerstoffsäuren, die Kieselsäure und Kohlensäure, analoge Zusammensetzung zeigen würden, Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Marignac<sup>9)</sup> schliesst aus dem Isomorphismus der vielen Zinnfluoridverbindungen mit den gleichzusammengesetzten Siliciumfluoridverbindungen (die Doppelverbindungen von Calcium, Strontium, Nickel, Zink, Silber, Eisen u. a.), dass diese Verbindungen analoge Zusammensetzung haben, und dass Si daher = 14 sei.

So wird immer mehr die Ansicht geltend, dass das Aequivalent des Siliciums = 14 sei, und die Kieselsäure SiO<sub>2</sub>, oder vielleicht besser

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XLIII, p. 1146. — <sup>2)</sup> Die Zusammensetzung der natürlichen Silicate. Göttingen 1857. — <sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 496. — <sup>4)</sup> Compt. rend. T. XLV, p. 709; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 74. — <sup>5)</sup> Handb. d. Chem. 5. Aufl. Bd. II, S. 320. — <sup>6)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 265. — <sup>7)</sup> Ebendas. Bd. LV, S. 332. — <sup>8)</sup> Die gesetzmässigen Beziehungen zwischen Zusammensetzung, Dichtigkeit u. s. w. Göttingen 1857; im Ausz. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 205. — <sup>9)</sup> Compt. rend. T. XLVI, p. 854; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 94.

$\text{Si}_2\text{O}_4$ ; da aber auch manche Erscheinungen dagegen sprechen, namentlich die einfachere Formel mancher Silicate, so wird das Aequivalentgewicht bisher durchgängig noch zu  $\text{Si} = 21$  angenommen.

Junot<sup>1)</sup> gab an, dass er aus einer möglichst neutralen Lösung von Kieselgallerte in kohlensaurem Natron nach Zusatz von Cyankalium durch Elektrolyse reines Silicium als einen silberweissen stark glänzenden Ueberzug auf Kupfer und anderen Metallen erhalten habe; ebenso sollten andere Metalle auf galvanischem Wege sich reduciren lassen; Balard<sup>2)</sup> fand, dass die angeblichen Ueberzüge von Silicium, Wolfram u. s. w. Silber seien. Gore<sup>3)</sup> giebt jedoch auch an, durch Elektrolyse von kieselurem Kali (durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Kieselsäure und  $2\frac{1}{4}$  Thln. kohlensauren Kali) Silicium als reinen weissen Ueberzug auf Kupfer erhalten zu haben. Wöhler und Deville haben sich hauptsächlich mit der Darstellung von Silicium beschäftigt; Deville erhielt es zuerst aus unreinem Aluminium in krystallinischer Form, er sprach dann die Vermuthung aus, dass Silicium wie Kohlenstoff in drei verschiedenen allotropischen Modificationen vorkommen möge, welche Annahme durch die Untersuchungen von Wöhler und von ihm vollkommen bestätigt wurden; die genannten Chemiker fanden Methoden, diese verschiedenen allotropischen Modificationen darzustellen, und sie haben die Eigenschaften derselben weiter untersucht.

### I. Amorphes Silicium.

Diese von Berzelius (1824) zuerst dargestellte Modification wird, nach Deville<sup>4)</sup>, durch Einwirkung von Natrium auf Chlorsilicium erhalten; zu seiner Darstellung bringt man in ein weites Glasrohr, das innen mit dünnen Glimmerblättchen ausgekleidet ist, mehrere Porcellanschiffchen mit Natrium; mit dem Glasrohr ist eine tubulirte Retorte verbunden, durch deren Tubulus ein Gasleitungsrohr geht zum Einleiten von trockenem Wasserstoffgas und ein Trichterrohr zum Einbringen von Chlorsilicium; die Spitze des Trichters geht bis zur unteren Wandung der Retorte und ist hier durch wenig Quecksilber abgesperrt. Der ganze Apparat wird zuerst mit trockenem Wasserstoffgas gefüllt, das Glasrohr mit Natrium zum Rothglühen erhitzt, und dann durch das Trichterrohr etwas Chlorsilicium in die Retorte gebracht, und diese darauf gelinde erwärmt; das entweichende Chlorsiliciumgas wird in dem Glasrohr von dem Natrium unter starker Licht- und Wärmeentwicklung zersetzt. Man fährt mit dem Einleiten von Chlorsiliciumdampf fort, bis alles metallisches Natrium verschwunden ist und das Glasrohr selbst schmilzt. Die Masse wird dann mit kochendem Wasser so lange ausgewaschen, bis alles Chlornatrium entfernt ist, worauf das zurückbleibende Silicium getrocknet wird. Es erscheint in Wasser suspendirt glänzend und glimmerartig, und zeigt alle Eigenschaften, welche, nach Berzelius, das stark erhitzte amorphe Silicium zeigt (Bd. IV, S. 317).

Nach Wöhler stellt man das amorphe Silicium leicht dar, indem

<sup>1)</sup> Institut 1853, p. 97; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 335. — <sup>2)</sup> Compt. rend. T. XLII, p. 1069; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 326. — <sup>3)</sup> Philosoph. Magaz. [4.] Bd. VII, S. 227; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 332. — <sup>4)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIX, p. 62; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 364; Chem. Centralbl. 1856, S. 170; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 348.

man gleiche Theile Fluorsiliciumkalium und trockenes Chlornatrium mengt; man setzt in kleine Stücke zerschnittenes Natrium hinzu, und trägt das Gemenge in einen glühenden Thontiegel ein, bedeckt den Tiegel und erhitzt ihn bis zum schwachen Glühen; nach dem Erkalten wird die Masse mit salzsäurehaltendem Wasser ausgekocht, und dann mit Flusssäure behandelt, um eingemengte Kieselerde zu entfernen.

Auf elektrolytischem Wege wird das Silicium erhalten, indem man gleiche Theile Fluorkalium und Fluornatrium vor der Gebläselampe zusammenschmilzt, Kieselerde darin löst, und nun in die flüssig gehaltene Masse die Polenden einer aus vier Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie eintaucht; als positiver Pol dient Platin, an dem sich Sauerstoff abscheidet, am negativen Pol aus Kohle scheidet sich Silicium ab; würde hier Platin genommen, so bildete sich sogleich leicht schmelzbares Platinsilicium.

Das Silicium ist schmelzbar<sup>1)</sup> und geschmolzen krystallisirt es beim Erkalten; Despretz schmolz es zwischen den Polen einer Batterie von 600 Bunsen'schen Elementen, unter gleichzeitiger Anwendung eines Brennglases und einer Wasserstofflamme; nach Deville liegt der Schmelzpunkt von Silicium zwischen dem des Gusseisens und des Stahls; um es zu schmelzen, erhitzt man es, nach ihm, in einem Platintiegel, der innen mit einer dichten und dicken Schicht Kalk überzogen ist und in einem Thontiegel eingesetzt wird, vor der Gebläselampe; das Silicium bildet so geschmolzen kleine elliptische Tropfen. Erhitzt man Siliciumzink über die Verdampfungstemperatur des letzteren, so geht alles Zink fort, und es bleibt geschmolzenes Silicium zurück, das sich in Formen giessen lässt (Deville).

Beim Zusammenpressen von weniger als 3 Grm. schwammförmigem Silicium unter einer hydraulischen Presse fand bei einer 300 Atmosphärenndruck ungefähr gleichkommenden Pressung eine sehr heftige Detonation statt, wobei der zur Aufnahme des Schwammes dienende eiserne Ring durchschnitten aber nicht verbogen war, Stahlsplitter der Form waren einige Millimeter tief in das Gusseisen eingetrieben (Chenot<sup>2)</sup>).

## II. Graphitartiges Silicium.

Siliciumgraphit. Diese Form des Siliciums ward zuerst von Deville<sup>3)</sup> beobachtet; er erhielt sie aus einem unreinen Aluminium, welches durch Elektrolyse aus unreinem Chloraluminium-Natrium dargestellt war. Das unreine Aluminium war körnig krystallinisch brüchig, grauem Roheisen ähnlich; es enthielt 89,7 eisenhaltendes Aluminium neben 10,3 Silicium, welches zurückbleibt, wenn die Masse mit concentrirter Salzsäure zuletzt in der Siedhitze behandelt wird.

<sup>1)</sup> Deville macht darauf aufmerksam, dass fein vertheiltes Silicium, dessen einzelne Theilchen mit einem dünnen Ueberzug von fast unschmelzbarer Kieselerde überzogen sind, dadurch unschmelzbar erscheint. Aehnliche Erscheinungen zeigen sich bei anderen Körpern, so z. B. bei fein vertheiltem Zinkstaub der Zinkhütten. Despretz gelang das Schmelzen von Silicium dadurch, dass er eine hinreichend hohe Temperatur anwandte, um auch die eingemengte Kieselerde zu schmelzen. Deville bewirkte das Schmelzen der letzteren durch Zusatz von Kalk.

<sup>2)</sup> Compt. rend. T. XL, p. 969; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXV, S. 374.

<sup>3)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIII, p. 31 u. T. XLIX, p. 70; Compt. rend. T. XL, p. 1034; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 361.



Nach Deville wird dieser Siliciumgraphit auch erhalten, wenn man Porcellanschiffchen mit Natrium in ein Porcellanrohr bringt, und in der Rothglühhitze mit Chlorsilicium oder Fluorsilicium behandelt; nach dem Auswaschen bleibt amorphes Silicium; man erhitzt es nun mit Chlornatrium bis zum Verflüchtigen des grössten Theils desselben und wäscht dann aus; es bleibt hier neben geschmolzenem Silicium graphitartiges Silicium zurück.

Wöhler<sup>1)</sup> erhielt sprödes Aluminium, welches Siliciumgraphit enthielt, als er Kryolith mit Natrium in Thontiegeln reducirte; zur Darstellung des Graphits schmilzt er daher Aluminium mit 20 bis 40 Fluorsiliciumnatrium oder Fluorsiliciumkalium ungefähr bei Silberschmelzhitze, erhält diese Hitze etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang und lässt dann ruhig erkalten; man findet beim Zerschlagen des Tiegels neben einer dichten Schlacke einen dunkeleisenschwarzen spröden Regulus; man zerdrückt ihn ohne ihn zu pulverisiren, und zieht das Aluminium mit concentrirter Salzsäure zuletzt unter Erwärmung aus; nachdem so alles Aluminium entfernt ist, erwärmt man die Masse in einem Platingefäss mit mässig starker Flussssäure, um etwas Kieselsäure zu lösen, und trocknet dann nach dem Auswaschen mit Wasser.

Die Kügelchen von Siliciumaluminium, nach dieser Methode erhalten, sind merkwürdiger Weise bei der Temperatur, bei welcher sie sich gebildet haben, nicht wieder schmelzbar; werden sie zum Glühen erhitzt in kaltes Wasser geworfen, so fliesst ungefähr das halbe Volumen an Aluminium als zusammenhängende Masse aus, das Silicium aber bleibt hier in Form der Kugel als eine mit Höhlungen versehene zackige krystallinische Masse zurück. Das so erhaltene Aluminium kann wieder zur Darstellung von Silicium verwendet werden; es ist daher zweckmässig, aus dem rohen Silicium vor der Behandlung mit Salzsäure in der angegebenen Weise einen Theil des Aluminiums abzuscheiden (Wöhler).

Statt Fluorsiliciumkalium kann man auch ein Gemenge von geschmolzenem Wasserglas und Kryolith nehmen, und zwar auf 1 Aluminium 5 Wasserglas und 10 Kryolith; die beiden letzteren werden gepulvert und gemengt, die Hälfte davon in einem hessischen Tiegel gebracht, das Aluminium hineingelegt und die andere Hälfte darauf geschüttet. Durch Schmelzen, wie angegeben, erhält man dunkeleisenschwarze mit Silicium ganz gesättigte Metallkörner, an deren Oberfläche sich oft glänzende 3- und 6seitige Tafeln von reinem Silicium erkennen lassen.

Wöhler erhielt nach der angegebenen Methode mit 100 Aluminium 70 bis 80 Thle. Siliciumaluminium, welches  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  seines Gewichts an Silicium enthielt.

Nach Deville erhält man Siliciumaluminium, wenn man Aluminium mit eisenfreiem Glas bei Weissglühhitze schmilzt, die löcherige Metallmasse hinterlässt mit Säuren behandelt graphitartiges Silicium gemengt mit krystallisirtem.

Das graphitartige Silicium bildet mehr oder weniger deutliche

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 266 u. Bd. CII, S. 382; Pogg. Annal. Bd. XCVII, S. 484; Chem. Centralbl. 1856, S. 140 u. 1857, S. 816; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 356 u. 1857, S. 159; Annal. de chim. et phys. [3.] T. XLVII, p. 116.

undurchsichtige metallischglänzende Krystalblättchen, ähnlich dem natürlichen wie dem Hohofengraphit; doch hat es einen stärkeren Metallglanz als diese und eine etwas ins Bleigraue gehende Farbe; fein zerrieben giebt es ein dunkelbraunes Pulver. Um das Silicium in besser ausgebildeten Krystallen zu erhalten, muss man überschüssiges Aluminium nehmen und nicht zu lange schmelzen; das Aluminium enthält dann weniger Silicium als sonst, aber es entstehen so leichter einzelne wohl ausgebildete Krystalle, grosse sechsseitige Blättchen, deren Kanten häufig wie beim Diamant gekrümmt sind. Das Silicium ritzt das Glas stark, aber nicht den Topas; sein specif. Gewicht ist bei  $10^{\circ}\text{C.} = 2,490$  bis  $2,493$ ; es ist also leichter als das krystallisirte Oxyd der Quarz oder Bergkrystall, dessen specif. Gewicht  $= 2,6$  bis  $2,8$  angegeben wird, während die amorphe Kieselsäure ein specif. Gewicht  $= 2,2$  hat; es leitet die Elektrizität vollständig.

Das graphitartige Silicium verhält sich sehr indifferent gegen Sauerstoff; in der Sauerstoffgas-Weingeistlampe zum Weissglühen erhitzt, verbrennt es nicht, verliert nicht einmal den Glanz und verändert das Gewicht nicht. Mit kohlensaurem Alkali geschmolzen, oxydirt es sich zu Kieselsäure unter Licht- und Wärmeentwicklung auf Kosten der Kohlensäure, wobei sich Kohle abscheidet und Kohlenoxyd entweicht. Es wird von keiner Säure angegriffen, dagegen schon von einer erwärmten mässig starken Kali- oder Natronlauge unter Entwicklung von Wasserstoffgas aufgelöst. In einem Strom von Chlorgas erhitzt, verbrennt es leicht und vollständig zu Chlorsilicium; enthielt es Kieselsäure beigemengt, so bleibt diese zurück.

### III. Krystallisirtes Silicium.

Siliciumdiamant. Die Modification des Siliciums, welche dem Diamant beim Kohlenstoff entspricht, ist von Deville dargestellt; sie entsteht beim Auflösen von Silicium in Aluminium oder Zink. Zu seiner Darstellung verbindet man eine Porcellanröhre, die einige Schiffchen mit etwas (je 8 bis 10 Grm.) eisenfreiem Aluminium enthält, mit einer tubulirten Retorte, in deren Tubulus eine Zuleitungsröhre für ganz trockenen Wasserstoff angebracht ist, und ein Trichterrohr zum Nachgiessen von Chlorsilicium; beide Röhren sind unten durch etwas auf dem Boden der Retorte befindliches Quecksilber abgesperrt. An dem anderen Ende ist das Porcellanrohr durch einen Vorstoss mit einem Kühlapparat in Verbindung gebracht zur Ableitung des unzersetzt entweichenden Chlorsiliciums, da dieses im Ueberschuss angewandt werden muss. Der ganze Apparat wird zuerst mit trockenem Wasserstoffgas gefüllt, das Porcellanrohr zum lebhaften Rothglühen erhitzt, dann Chlorsilicium in die Retorte gebracht, und durch Erwärmen verdampft; es findet die Zersetzung desselben unter lebhafter Wärmeentwicklung und unter Umherspritzen glänzender Funken statt. Das gebildete Silicium löst sich in dem Aluminium auf; da aber die Menge des ersteren immer zunimmt, die des Aluminiums aber abnimmt durch seine Verwandlung in Chlorid, so scheidet sich das Silicium bald krystallinisch ab. Nach beendigter Operation findet man das Silicium in dem Schiffchen in grossen und schönen Nadeln, was wie es scheint daher herrührt, dass bei der Zersetzung des Chlorsiliciums ein Umherspritzen der Masse stattfindet.

Wenn man bei der Darstellung statt Chlorsilicium Fluorsilicium anwendet, so erhält man die Nadeln des Siliciums in der weissen Masse des gebildeten Fluoraluminiums eingewachsen, so dass ein solches Stück oft wie Nadeln von Eisenglanz auf Flusspath aussieht.

Die Nadeln des krystallisirten Siliciums sind dunkeleisengrau, im reflectirten Lichte röthlich und irisirend wie Eisenglanz, dem sie auch in Farbe und Härte gleichen, sie ritzen das Glas und schneiden es sogar wie Diamant. Die Krystalle gehören dem regulären Octaëder an, zuweilen finden sich solche rundum ausgebildete Krystalle (*Decloizeaux*<sup>1)</sup>, häufiger finden sich als sechsseitige Prismen erscheinende Aggregate von Tetraëdern und Octaëdern, die in der Richtung einer hexaëdrischen Achse aneinandergereiht sind, an den Enden durch ein Tetraëder von  $70^{\circ}32'$  Kantenwinkel begrenzt (*Senarmont*<sup>2)</sup>).

Silicium ist in geschmolzenem Zink wie in Aluminium löslich, und scheidet sich beim Erstarren desselben fast vollständig wieder ab; man kann daher zur Darstellung von krystallisirtem Kiesel statt Aluminium auch Zink anwenden. Man trägt ein inniges Gemenge von 3 Thln. Fluorsiliciumkalium mit 1 Thl. fein zerschnittenem Natrium und 1 Thl. gekörntem Zink in einen glühenden Tiegel, und erhitzt nach erfolgter Reduction zum Rothglühen, bis die Schlacke vollständig geschmolzen ist; die Hitze darf aber nicht so weit steigen, dass Zink verdampft. Man lässt langsam erkalten, und findet dann nach dem Zerschlagen in dem oberen Theile der Zinkmasse lange Nadeln (in der Richtung einer octaëdrischen Axe aneinander gereichte Octaëder); man kocht zuerst mit Salzsäure, dann mit Salpetersäure aus, wobei das Silicium zurückbleibt (*Deville und Caron*<sup>3)</sup>).

Wenn man ganz reines Silicium haben will, muss man mit ganz reinen Materialien arbeiten, namentlich ganz reines und besonders eisenfreies Aluminium verwenden, was oft schwierig so ganz rein zu erhalten ist; ein Gehalt an Silicium ist natürlich nicht hinderlich. Man kann noch das Silicium von den beigemengten fremden Substanzen reinigen durch aufeinander folgende Behandlung mit kochendem Königswasser, Erhitzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali bis etwas über den Schmelzpunkt desselben, und Ausziehen mit heisser Flusssäure.

Um krystallisirtes Silicium durch Schmelzen darzustellen, reducirt man Siliciumchlorid mittelst Natrium (s. S. 972) in eisenfreien Porcellanschiffchen; das dabei erhaltene Gemenge von Chlornatrium und Silicium wird mit den Theilen der Porcellanschiffchen, welche durch das Natrium stark angegriffen und theilweise zu Silicium wurden, in einem Tiegel aus dichter Gaskohle, der in einem anderen Tiegel aus Aetzkalk steht, in einem Gebläsefeuer erhitzt, und zwar so stark, dass das Chlornatrium verdampft; das Porcellan wird dabei zu einer glasartigen Masse geschmolzen, auf der sich das Silicium in stahlgrünen glänzenden, spröden Kügelchen findet (bei Verarbeitung von 25 bis 30 Grm. Natrium wurden Kügelchen von 7 bis 8 Millim. Durchmesser gefunden), die Glas ritzen und selbst schneiden; sie zeigen keine Spaltbarkeit, aber die Streifung beweist die krystallinische Beschaffenheit.

<sup>1)</sup> Institut 1856, p. 81. — <sup>2)</sup> Compt. rend. T. XLII, p. 52; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 264 u. Bd. LXVIII, S. 544; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 351. — <sup>3)</sup> Compt. rend. T. XLV, p. 163; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 222; Chem. Centralbl. 1857, S. 637; Jahresber. 1857, S. 160.

Wird nicht stark genug erhitzt, so findet man zwischen den Siliciumkügelchen noch Chlornatrium, und zuweilen finden sich darin deutliche nadelförmige Krystalle von Silicium.

Man kann auch geschmolzenes Silicium darstellen, indem man gepulvertes ganz eisenfreies Glas (aus 98 Kieselerde, 27 isländischem Doppelspath und 21 reinem kohlen-sauren Kalk in einem Platintiegel zusammengeschmolzen) mit einer nur zur Zersetzung der Hälfte hinreichenden Menge klein geschnittenen Natriums in einer Röhre bis zum Rothglühen erhitzt; die Reduction findet hier ohne lebhaftere Wärmeentwicklung statt; die dabei erhaltene schwarze Masse wird in einem Kohlentiegel, der in einem gewöhnlichen Thontiegel eingeschlossen ist, im Gebläseofen einer heftigen Hitze ausgesetzt; in der geschmolzenen obsidianartigen Masse findet sich Silicium in kleinen, stahlgrauen, spröden Kügelchen. Fe.

**Siliciumbromide, Kieselbromide.** Von Verbindungen zwischen Brom und Kiesel sind zwei bekannt, das der Kieselsäure entsprechende Bromid, und das dem Siliciumoxyd analoge Bromür.

#### Siliciumperbromid.

**Siliciumbromid, Kieselbromid, Bromkiesel.** Formel:  $\text{SiBr}_3$ . Von Serullas entdeckt. Es bildet sich bei Einwirkung von Bromdampf auf Silicium oder auf ein Gemenge von Kieselerde und Kohle. Man stellt ein inniges Gemenge von Kieselerde mit Kohle dar, indem man ein Gemenge von Kieselerde, Kienruss mit Oel, Theer u. dergl. anmacht, und in einem bedeckten Tiegel gut ausglüht. Dies Gemenge, welches hinreichend Kohle enthalten muss, wird in kleinen Stücken in ein Porcellanrohr gebracht, in dessen einem Ende eine Retorte mit Brom angebracht ist, während das andere Ende durch einen Vorstoss mit einer in Eis stehenden Kühlvorrichtung, am besten einer U-förmigen Röhre in Verbindung steht. Nachdem das Porcellanrohr zum Glühen erhitzt ist, leitet man allmählig Bromdampf darüber; Brom haltendes Bromsilicium sammelt sich dann in der abgekühlten Vorlage, während Kohlenoxyd gas entweicht. Um das Bromsilicium zu reinigen, wird es mit Quecksilber geschüttelt, welches das freie Brom aufnimmt und Bromquecksilber bildet, von dem man das reine Brom abdestillirt. Es ist dann eine farblose Flüssigkeit, sein specif. Gewicht = 2,813, es riecht scharf (zugleich oft etwas ätherartig, nach Serullas von beigemengtem Bromkohlenstoff), es erstarrt bei  $-12^\circ$  bis  $-15^\circ \text{C.}$  zu einer undurchsichtigen weissen schwach perlmutterglänzenden Masse, sein Ausdehnungscoëfficient beträgt zwischen  $0^\circ$  und  $149,5^\circ \text{C.}$

$$= 0,00095257 t + 0,00000075674 t^2 + 0,0000000002921 t^3.$$

Es siedet bei  $153,4^\circ \text{C.}$  (bei 762 Millim. Druck); es raucht sehr stark an feuchter Luft, mit Wasser in Berührung zerfällt es sogleich, und unter Erhitzung in Kieselgallerte und Bromwasserstoff; mit Kalium erwärmt zersetzt es sich unter Detonation.

#### Siliciumbromid.

**Silicium- oder Kieselbromür.** Die dem Siliciumoxyd entsprechende Bromverbindung ist für sich nicht bekant; sondern nur in Verbindung mit Bromwasserstoff. Der Siliciumbromid-Brom-

wasserstoff,  $\text{Si}_2\text{Br}_3 + 2\text{HBr}$ , ist von Buff und Wöhler<sup>1)</sup> zuerst dargestellt. Er wird erhalten, indem man Bromwasserstoff über glühendes krystallinisches Silicium und die sich entwickelnden Gase durch ein U-förmiges, in einer Mischung von Kochsalz und Eis abgekühltes Rohr leitet, in gleicher Weise wie die entsprechende Chlorverbindung erhalten wird (s. unten). Das Product ist durch freies Brom gelb gefärbt und wird deshalb mit Quecksilber behandelt. Es ist dann ein farbloses Liquidum von ungefähr 2,5 specif. Gewicht; es raucht an der Luft stark, in Wasser gebracht, wird es augenblicklich zersetzt, es bildet sich zunächst auf der Oberfläche eine Hülle von Siliciumoxydhydrat, die das noch eingeschlossene Brom für einige Zeit vor Zersetzung schützt.

Fe.

**Siliciumchloride.** Bis jetzt kennen wir bestimmt nur zwei Verbindungen zwischen Silicium und Chlor, das Siliciumperchlorid oder Kieselchlorid, der Kieselsäure proportional zusammengesetzt, und das Siliciumchlorid, dem Siliciumoxyd proportional. Die erstere Verbindung,  $\text{SiCl}_4$ , ist früher als Kieselchlorid (Bd. IV, S. 322) beschrieben.

### Siliciumchlorid.

Silicium- oder Kieselchlorür, das dem Oxyd entsprechende Chlorid,  $\text{Si}_2\text{Cl}_3$ , ist bis jetzt nur in Verbindung mit Chlorwasserstoff bekannt, als Siliciumchlorid-Chlorwasserstoff,  $2\text{Si}_2\text{Cl}_3 + \text{HCl}$ ; es ist zuerst von Buff und Wöhler<sup>2)</sup> (1857) dargestellt und wird durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf krystallisirtes Silicium erhalten. Man bringt das Silicium in eine lange Glasröhre, die man bis nicht zum sichtbaren Glühen erhitzt, während man einen Strom von trockenem Chlorwasserstoff durchleitet. Die sich bildenden gasförmigen Producte leitet man durch ein U-förmiges, in einer Mischung von Salz und Eis abgekühltes Rohr, wo sich der Siliciumchlorid-Chlorwasserstoff verdichtet, während Wasserstoff entweicht, den man zum Abscheiden der noch beigemengten Chlorverbindung mittelst einer vorn sehr weiten Glasröhre durch Wasser leitet, welches fortwährend auf 0° abgekühlt wird, wo sich dann Siliciumoxydhydrat (s. d. Art., S. 983) als weisse Substanz abscheidet. Es ist wichtig, das Silicium nur sehr schwach zu erhitzen, weil sonst das Chlorür sich zersetzt und gewöhnliches Siliciumperchlorid entsteht.

Die in dem U-förmigen Rohre condensirte Flüssigkeit ist ein Gemenge verschiedener Verbindungen; man unterwirft sie am besten aus dem Verdichtungsapparat selbst durch Eintauchen in warmes Wasser einer fractionirten Rectification; das Sieden beginnt gewöhnlich bei 28° bis 30° C., der Siedepunkt steigt rasch auf 40° bis 43° C., bei welcher Temperatur das meiste übergeht; zuletzt steigt der Siedepunkt auf 60° C. und selbst höher (ein Mal sogar auf 92° C.).

Das bei 40° bis 43° C. Uebergegangene ist Siliciumchlorür-Chlorwasserstoff; es ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von reizendem Geruch und ungefähr 1,65 specif. Gewicht; sie siedet bei

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 99; Jahresber. v. Kopp u. Will. 1857, S. 169. — <sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 94; Chem. Centrallbl. 1857, S. 776; Jahresber. v. Kopp u. Will. 1857, S. 168.

etwa 42° C., raucht an der Luft stark unter Bildung weisser Nebel; der Dampf ist so leicht entzündlich wie Aetherdampf und brennt mit schwach leuchtender grünlicher Flamme; mit Sauerstoff gemengt verpufft der Dampf beim Durchschlagen des elektrischen Funkens leicht, und verbrennt unter heftiger Explosion mit weissem Feuer, wobei sich die Wand des Verpuffungsrohrs mit Kieselsäure bedeckt; die Hälfte des Siliciums bleibt aber mit allem Chlor verbunden als Siliciumperchlorid zurück.

Wird der Dampf des Chlorürs durch ein glühendes Rohr geleitet, so zerfällt es leicht in amorphes Silicium, welches als brauner Spiegel das Rohr überzieht, in Siliciumperchlorid und Chlorwasserstoff.

Mit Wasser zersetzt sich das Siliciumchlorür sogleich und unter starker Erhitzung, es bildet sich Salzsäure und weisses nicht gelatinöses Siliciumoxydhydrat. Absoluter Alkohol und Aether absorbiren das vergaste Chlorür in grosser Menge und ohne Abscheidung von Oxyd; die so erhaltenen Lösungen rauchen an der Luft, und hinterlassen beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure und Kalkhydrat ein theils weisses erdiges, theils durchscheinendes Oxyd, welches eine Aethylverbindung zu enthalten scheint. Die alkoholische Lösung des Chlorürs wird beim Stehen nach einiger Zeit zu einer durchscheinenden Gallerte.

Wird das Siliciumchlorid in Dampfform über schmelzendes Aluminium geleitet, so wird es leicht zersetzt, es entweicht Wasserstoffgas und Aluminiumchlorid sublimirt, während das übrige Aluminium sich mit einer schwarzen krystallinischen Rinde von Silicium bedeckt; zugleich scheidet sich in der Röhre etwas dunkelbraunes amorphes Silicium ab.

#### A n h a n g.

Siliciumchloride von unbekannter Zusammensetzung. Ausser den beiden vorstehend besprochenen Siliciumchloriden bilden sich, wie es scheint, auch ein oder vielleicht mehrere Chloride bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Silicium, Chlorverbindungen die sich von dem Siliciumchlorid-Chlorwasserstoff durch grössere oder geringere Flüchtigkeit unterscheiden.

Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf krystallisirtes Silicium entsteht neben dem bei 42° C. siedenden Product eine viel flüchtigere Verbindung, die sich zum Theil bei — 15° C. mit den weniger flüchtigen Producten verdichtet (weshalb die Flüssigkeit schon bei 28° C. anfängt zu sieden), theils mit den entweichenden Gasen fortgeht und sich in Berührung mit Wasser zersetzt, wobei sich Salzsäure und ein Siliciumoxyd bildet. Dieses flüchtige Chlorür scheint sich namentlich in grösserer Menge zu bilden beim Erhitzen von amorphem Silicium in Chlorwasserstoff; die Zersetzung erfolgt hier sehr rasch, es verdichtet sich höchstens eine geringe Menge bei — 15° C. condensirbarer Producte, während der entweichende Wasserstoff, durch Wasser geleitet, grosse Mengen von Oxyd absetzt, welches vielleicht das Hydrat eines Oxyds von der Zusammensetzung  $Si_3 O_4$  ist, d. i. einer Verbindung von Si O mit  $Si_2 O_3$ .

Es ist oben (S. 977) erwähnt, dass bei der Rectification des rohen Siliciumchlorür-Chlorwasserstoffs (aus krystallisirtem Silicium und Chlorwasserstoff) der Siedepunkt des Rückstandes weit über 42° C. steige, und selbst auf 92° C.; die bei dieser Temperatur siedende Flüssigkeit, in einem

Glase in Dampfform mit Luft in Berührung gebracht, verbrannte augenblicklich mit rothem Feuer und unter heftiger Explosion, unter Abscheidung von braunem Silicium; in einem offenen Schälchen zum Verdampfen erhitzt, entzündete sich die Verbindung und brannte mit rother funkelnder Flamme von selbst fort unter Verbreitung von sauren Dämpfen. Bei gewöhnlicher Temperatur raucht diese Verbindung an der Luft und bildet dichtere Nebel als das Siliciumchlorür-Chlorwasserstoff. Die Zusammensetzung der Verbindung ist nicht bekannt, ob sie vielleicht Siliciumwasserstoff enthält, oder ob dieses sich beim Sieden der Flüssigkeit bildet.

Fe.

**Siliciumfluorid.** Die der Kieselsäure entsprechende Fluorverbindung, das Siliciumperfluorid, ist früher (Bd. IV, S. 324) ausführlich beschrieben. In neuerer Zeit haben Marignac und Knop noch verschiedene Verbindungen von Siliciumperfluorid dargestellt.

Marignac<sup>1)</sup> hat gefunden, dass die Fluorsilicate von Calcium, Nickel, Strontium, Silber und Zink die den analogen Fluorstannaten entsprechende Zusammensetzung, und gleiche Krystallform mit ihnen haben, woraus er schliesst, dass die Kieselsäure  $\text{SiO}_2$  analog der Zinnsäure  $\text{SnO}_2$  ist.

Knop<sup>2)</sup> hat gezeigt, dass Fluorsiliciumgas sich leicht und vollständig in absolutem Alkohol löst, welche Lösung ihrem Verhalten nach wie eine concentrirte Säure erscheint und die Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 \cdot \text{SiF}_3$  giebt; sie enthält, nach ihm, kieselsaures Aethyloxyd neben Fluorsilicium-Aethyl und Wasser. Diese Lösung wird beim Erhitzen zersetzt, es entweicht reichlich Fluorsilicium und es bleibt ein bei  $79,7^\circ\text{C}$ . siedendes Product.

Wird die Lösung von Fluorsilicium in absolutem Alkohol erst mit Wasser und dann mit Ammoniak versetzt, so scheidet sich Kieselsäuregallerte ab; wird die Lösung mit absolutem Alkohol verdünnt und dann mit wenig Ammoniak versetzt, so scheidet sich ein Fluorsilicium-Ammonium,  $5\text{NH}_4\text{F} \cdot 4\text{SiF}_3$ , ab.

Wird die Lösung von Fluorsilicium in Alkohol mit absolutem Alkohol und Anilin versetzt, so bildet sich ein feiner weisser Niederschlag von Fluorsiliciumwasserstoff-Anilin,  $3(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HF}) + 2\text{SiF}_3$ . Wird die alkoholische Lösung des Fluorsiliciums mit Harnstoff versetzt, so bildet sich je nach der Menge derselben  $3(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HF}) + 2\text{SiF}_3$  oder  $3(2\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HF}) + 2\text{SiF}_3$ ; beide Salze sind weiss und krystallinisch; sie sind schwer löslich, beim Erhitzen zersetzen sie sich; es verflüchtigt sich Fluorsilicium-Ammonium, und im Rückstand findet sich Cyanursäure.

Knop glaubt, dass die Lösung des Fluorsilicium in absolutem Alkohol als Reagens angewendet werden dürfte, indem es mit einigen Alkaloiden Niederschläge giebt, wie mit Chinin und Morphin, andere aber nicht fällt, wie Cinchonin und Narkotin.

Eine dem Siliciumoxyd entsprechende Fluorverbindung ist noch nicht dargestellt; Deville<sup>3)</sup> giebt an, dass beim Erhitzen von Aluminium in Fluorsiliciumgas in Porcellanröhren bei Kirschrothglühhitze

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. XLVI. p. 854; Journ. f. prakt. Chem. LXXIV, S. 161.

<sup>2)</sup> Chem. Centralbl. 1858, S. 388 u. 404. — <sup>3)</sup> Annal. de chim. et de phys. [8.] T. XLIX, p. 76.

sich im Anfang eine sehr geringe Menge einer sehr flüchtigen Verbindung gebildet hat, die nach seiner Vermuthung Siliciumfluorür ist.

Ob eine dem Chlorsilicium-Chlorwasserstoff analoge Fluorverbindung in ähnlicher Weise sich erhalten lässt wie jene, ist nicht versucht, aber an und für sich nicht unwahrscheinlich. *Fz.*

**Siliciumjodide.** Ein der Kieselsäure entsprechendes Jodid hat bis jetzt nicht dargestellt werden können; glühendes Silicium verbindet sich nicht mit Jod. Dagegen zersetzt erhitztes krystallisirtes Silicium das Jodwasserstoffgas und es bildet sich

Siliciumjodid-Jodwasserstoff oder Siliciumjodür-Jodwasserstoff,  $\text{Si}_2\text{I}_3 + 2\text{HI}$ . Diese von Buff und Wöhler<sup>1)</sup> entdeckte Verbindung wird erhalten, wenn man Jodwasserstoffgas über erhitztes krystallisirtes Silicium leitet, in gleicher Weise wie bei der Darstellung der entsprechenden Chlorverbindung (S. 977); das Jodür verdichtet sich ohne stärkere Abkühlung in dem kälteren Ende des hinreichend langen Glasrohrs. Es ist eine dunkelrothe spröde Masse, sie ist leicht schmelzbar und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; stärker erhitzt siedet die Verbindung und destillirt ohne Zersetzung über. Dieses Jodür raucht an der Luft stark und wird dann zuerst lebhaft zinnberroth, zuletzt schneeweiss. In Wasser färbt es sich sogleich zinnberroth, wird aber nur langsam davon zersetzt. In Schwefelkohlenstoff löst es sich in grosser Menge mit blutrother Farbe; aus der in einer Retorte concentrirten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in dunkelrothen Krystallen; in Natronlauge löst es sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas. *Fz.*

**Siliciummetalle, Kieselmetalle** (s. Bd. IV, S. 333). Nachdem die Forschungen der neuesten Zeit noch weiter die Aehnlichkeit zwischen Kohle und Silicium bestätigt haben, haben Deville und Caron verschiedene Versuche über Verbindungen von Silicium mit Metallen angestellt. Es verbindet sich leicht mit Aluminium, Zink, Platin, namentlich auch mit Eisen (s. d. Art.) und anderen Metallen, dagegen scheint es sich nicht mit Blei zu verbinden, und auch nicht mit Natrium, wahrscheinlich auch nicht mit Kalium; Berzelius hatte angegeben, dass das aus Fluorsiliciumkalium mit Kalium dargestellte amorphe Silicium auch Siliciumkalium beigemischt enthalte, nach Deville enthält es etwas Kalium aber nur mechanisch eingemischt. Gegenüber dem Aluminium und Zink verhält sich das Silicium wie die Kohle zum Gusseisen, es löst sich beim Erhitzen in diesen geschmolzenen Metallen, scheidet sich beim Erkalten grösstentheils wieder ab, und zwar in krystallinischer Form, ein Verhalten, worauf die Darstellung des diamantartigen Siliciums beruht (s. oben S. 974). Wöhler hat endlich gezeigt, dass einige Siliciummetalle noch durch Einwirkung von Siliciumwasserstoff auf Lösungen der Metallsalze entstehen.

Mit Eisen giebt Silicium dem Gusseisen oder dem Stahl ähnliche Massen.

**Kaliumsilicium.** Berzelius nahm an, dass sich bei Darstellung von amorphem Silicium durch Einwirkung von Kalium auf Fluorsiliciumkalium auch Siliciumkalium bilde, welches sich beim Hinzu-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 99; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 169.



bringen von Wasser zerlegt; nach Deville ist dem Silicium etwas Kalium nur beigemischt, wenn es in Ueberschuss genommen war.

Mit Kupfer bildet Silicium sehr harte Legierungen, welche man deshalb als Kupferstahl bezeichnen kann. Ein weisses sehr hartes der Feile widerstehendes Kupfersilicium bildet sich bei der Darstellung von Silicium aus Chlorsilicium und Natrium in Kupferschiffchen. Diese Legierungen enthalten das Silicium gleichmässig vertheilt, sie geben durch Saigern nichts ab; mit dem Gehalt an Silicium nimmt die Härte zu, aber die Dehnbarkeit ab. Ein Kupfersilicium von 12 Thln. Silicium auf 88 Thle. Kupfer wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 3 Thln. Fluorsiliciumkalium<sup>1)</sup>, 1 Thl. Natrium und 1 Thl. Kupferdrehspänen bei so hoher Temperatur, dass auf dem geschmolzenen Metall eine dünnflüssige Schlacke<sup>2)</sup> schwimmt. Diese Legirung ist weiss hart und spröde, sie schmilzt leichter als Silber.

Durch Zusammenschmelzen mit mehr Kupfer erhält man eine 4,8 Proc. Silicium haltende schön hell-bronzeartige Legirung, welche die gleiche Schmelzbarkeit hat wie gewöhnliche Bronze, etwas weniger hart ist als Eisen, sich wie dieses Metall bearbeiten lässt, sehr dehnbar ist und sich zu Draht ausziehen lässt, der mindestens die gleiche Festigkeit hat wie Eisendraht.

Durch Fällen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Siliciumwasserstoff wird Siliciumkupfer als eine dunkel kupferfarbene, in dünnen Schichten braungelb durchscheinende Haut erhalten; dieses so dargestellte Siliciummetall ist sehr leicht oxydirbar; an der Luft verwandelt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch in citrongelbes kiesel-saures Kupferoxydul; mit verdünnter Salpetersäure zersetzt es sich sogleich unter Abscheidung von metallischem Kupfer; Salzsäure löst es unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Abscheidung von Siliciumoxyd. In Kalilauge gebracht entwickelt es lebhaft Wasserstoffgas unter Abscheidung von siliciumfreiem Kupfer; auch mit Ammoniak in Berührung entwickelt es sogleich Wasserstoffgas.

Magnesiumsilicium. Die zur Darstellung von Siliciumwasserstoff durch Zusammenschmelzen von Chlormagnesium, Chlornatrium, Fluorsiliciumnatrium mit Natrium erhaltene Masse enthält neben freiem Silicium Siliciummagnesium, und zwar zwei verschiedene Verbindungen, eine welche bei Einwirkung von Salmiaklösung oder von Salzsäure Siliciumwasserstoffgas entwickelt, und eine welche mit Salzsäure übergossen freies Wasserstoffgas und Siliciumoxyd giebt.

Das Siliciummagnesium findet sich in der Schlacke, welche zur Entwicklung von Siliciumwasserstoff (s. S. 986) dient, in kleinen metallglänzenden schwarzen Kügelchen, die mit Salmiaklösung zur Entfernung von reinem Magnesium behandelt eine Verbindung  $Mg_2Si$  in kleinen bleigrauen regulären Octaëdern zurückliessen; diese Verbindung löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Siliciumwasserstoffgas und festem Siliciumoxyd (Wöhler).

<sup>1)</sup> Man kann statt dieses Salzes ein Gemenge von Sand und Kochsalz nehmen, die Reduction geht aber dann weniger leicht vor sich.

<sup>2)</sup> Die Schlacke besteht aus zwei Schichten, die eine ist leichtflüssig und durchscheinend, die andere teigig und schwarz; die letztere giebt mit Kupfer bei sehr hoher Temperatur geschmolzen weisses Siliciummetall.

Mangan und Silicium verbinden sich auch leicht; Wöhler <sup>1)</sup> zeigte, dass das von Brunner <sup>2)</sup> dargestellte Mangan Silicium enthalte, und Brunner fand in verschiedenen Proben 1,6 bis 6,8 Proc. Kiesel; wird das Metall mit Kochsalz und Kieselerde umgeschmolzen, so steigt der Gehalt an Silicium auf 9,8 Proc.

Durch Schmelzen von Fluormangan, Wasserglas, Kryolith und Natrium, oder von Manganchlorür mit Wasserglas, Kochsalz, Flussspath und Natrium erhielt Wöhler Mangansilicium, welches 11,4 bis 13,0 Proc. Silicium enthielt.

Das Kieselmangan ist auf dem Bruch blättrig-krystallinisch, es ist hart und spröde, ritzt Glas, nimmt eine schöne Politur an, oxydirt sich nicht merkbar an der Luft, löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Siliciumwasserstoffgas und Bildung von Siliciumoxyd, was sich auf den einzelnen Stücken absetzt und dadurch die Auflösung verlangsamt.

Wird das Siliciummangan zerstoßen mit seinem doppelten Gewicht Chlornatrium, dem 1 Proc. chlorsaures Kali zugesetzt ist, gemengt und nach dem Schmelzen 8 bis 10 Minuten auf Weissgluth erhitzt, so wird ein Mangan erhalten, welches nur etwa  $\frac{1}{1000}$  Silicium enthält, dennoch hinsichtlich Farbe, Härte und Glanz die gleichen Eigenschaften zeigt wie die kieselreicheren Legirungen.

Platin verbindet sich leicht mit Silicium und bildet eine sehr schmelzbare Legirung; wenn man daher Silicium in einem mit Kalk ausgefülltem Platintiegel schmilzt, so wird, wenn der Kalk nicht dicht genug ist, Silicium an das Platin kommen, worauf dieses dann sogleich schmilzt <sup>3)</sup>.

Fe.

**Siliciumoxyde.** Kieseloxye. Nachdem bisher nur ein einziges Oxyd des Siliciums, die Kieselsäure,  $\text{SiO}_2$ , bekannt war, entdeckten Wöhler und Buff (1857) noch ein zweites Oxyd, das Siliciumoxyd =  $\text{Si}_2\text{O}_3$ , welches also halb so viel Sauerstoff wie die Kieselsäure enthält.

Die Kieselsäure ist früher (Bd. IV, S. 334) ausführlich beschrieben; dass die Formel in dieser Säure in neuester Zeit auch =  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Si}_2\text{O}_4$  genommen wird, ist in den vorhergehenden Artikeln (S. 970 u. 979) erwähnt. Rose <sup>4)</sup> hat darauf aufmerksam gemacht, dass die gewöhnliche krystallisirte oder dichte Kieselsäure ein specif. Gewicht von 2,6 habe, dass dagegen die amorphe Kieselsäure, die natürliche wie die aus den kiesel-sauren Salzen ab-geschiedene, ein specif. Gewicht von 2,2 bis 2,3 habe; dasselbe specifische Gewicht hat auch die geschmolzene Kieselerde. Rose ist daher der Ansicht, dass die krystallisirte Kieselsäure nicht durch Schmelzung, sondern auf nassem Wege entstanden sei; Sénarmont <sup>5)</sup> hat auch durch Erhitzen einer wässrigen Lösung von Kieselsäurehydrat auf 200° bis 300° C. Krystalle von wasserfreier Kieselsäure (Quarz) erhalten.

Jenzsch <sup>6)</sup> fand, dass die Kieselsäure nicht nur hexagonal als

<sup>1)</sup> Nachr. d. Ges. d. Wissenschaften z. Göttingen 1858, S. 59; Chem. Centralbl. 1858, S. 266; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 54. — <sup>2)</sup> Pogg. Annal. Bd. CIII, S. 139; Chem. Centralbl. 1858, S. 161. — <sup>3)</sup> Compt. rend. T. XLV, p. 163; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 232; Chem. Centralbl. 1857, S. 637; Jahresber. v. Kopp u. Will, 1857, S. 161. — <sup>4)</sup> Pogg. Annal. Bd. CVIII, S. 1. — <sup>5)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXII, p. 142. — <sup>6)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 382; Pogg. Annal. Bd. CV, S. 320.

Bergkrystall oder Quarz krystallisirt sei, sondern auch triklinometrisch als Vestan (s. d. Art.).

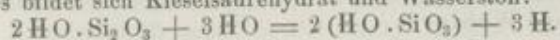
## Siliciumoxyd.

Kieseloxyd. Diese Verbindung ist  $\text{Si}_2\text{O}_3$ , wenn  $\text{Si} = 21$  ist; wird  $\text{Si} = 14$  genommen, so ist die Formel  $\text{SiO}$  (die Kieselsäure dann  $\text{SiO}_2$ ). Dieses Oxyd, von Buff und Wöhler<sup>1)</sup> (1857) entdeckt, ist bis jetzt nur als Hydrat bekannt,  $2\text{HO} \cdot \text{Si}_2\text{O}_3$ . Es bildet sich durch Zersetzung der entsprechenden Chlor- und Bromverbindung mit Wasser und findet sich in dem beim Auflösen von Roheisen oder von Kieselmangan in Salzsäure bleibenden Rückstand (Wöhler).

Man erhält das Siliciumoxydhydrat, wenn man die bei Darstellung von Siliciumchlorür (s. S. 977) durch Leiten von Chlorwasserstoff über Silicium erhaltenen und in der Kältemischung nicht condensirten Gase in Wasser von  $0^\circ$  leitet; das Siliciumchlorür zerlegt sich hier, es bildet sich Salzsäure und Siliciumoxydhydrat, welches letztere sich abscheidet. Es ist wesentlich, dass das in Wasser tauchende Rohr vorn sehr erweitert ist, damit es sich nicht verstopft, und dass das Wasser auf  $0^\circ$  erhalten werde, weil es sich sonst mit dem Siliciumoxyd weiter zersetzt. Man filtrirt das Hydrat ab, wäscht es mit eiskaltem Wasser aus, presst es zwischen Fliesspapier und trocknet über Schwefelsäure.

Das trockene Siliciumoxydhydrat ist ein schneeweisser voluminöser leichter Körper, er schwimmt auf Wasser, sinkt aber in Aether unter. Das Hydrat ist ein wenig in Wasser löslich. Beim Erhitzen selbst bis  $300^\circ \text{C}$ . wird es nicht verändert und giebt noch nicht Wasser ab; wird es stärker erhitzt, so entzündet es sich und verglimmt lebhaft mit phosphorescirendem Licht, wobei sich Wasserstoff entwickelt, der sich mit Explosion entzündet. Bei Abschluss der Luft oder in Wasserstoffgas bis zum starken Glühen erhitzt, zersetzt das Siliciumoxydhydrat sich, bildet Kieselsäure, Wasserstoff und Siliciumwasserstoff, die letztere Verbindung zerfällt wegen der hohen Temperatur grösstentheils sogleich in Wasserstoffgas und amorphes Silicium, welches zum Theil die Kiesel-erde färbt, zum Theil sich in den anderen Theilen des Apparates absetzt. Das entweichende Gas verbrennt angezündet unter Abscheidung von Kieselerde.

In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt das Siliciumoxydhydrat mit glänzendem Licht. Säuren, selbst concentrirte Salpetersäure, wirken nicht darauf ein, nur Flusssäure löst es unter Wasserstoffentwicklung. Alkalien kaustische wie kohlen-saure lösen das Oxyd unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoff und bilden kieselsaures Alkali. Auch schon in Berührung mit Wasser zersetzt es sich, besonders in der Wärme, es bildet sich Kieselsäurehydrat und Wasserstoff:



Selbst das saure Wasser, welches bei der Darstellung von Siliciumoxyd abfiltrirt wird, entwickelt fortwährend Wasserstoffgas, noch lebhafter bei Zusatz von Ammoniak. Die Leichtigkeit, mit der das Oxydhydrat noch Sauerstoff aufnimmt, macht es zu einem kräftigen Reductionsmittel; übermangansaures Kali wird sogleich dadurch entfärbt, aus wässriger schwefliger Säure scheidet es weissen Schwefel ab, aus

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 101; Jahresber. v. Kopp u. Will, 1857, S. 169.

seleniger Säure rothes Selen, und aus in Salzsäure gelöster telluriger Säure graues Tellur. Die saure Lösung des Siliciumoxydhydrats zu Quecksilberchloridlösung gesetzt, giebt krystallinisch schimmerndes Quecksilberchlorür, das durch überschüssiges Siliciumoxyd zu Metall wird. Mit Kupferoxydsalz und Alkali gemischt, giebt die Kiesellösung Kupferoxydul, mit Goldchlorid metallisches Gold, das die Glaswandungen als ein Spiegel überzieht; mit Palladiumchlorürlösung giebt sie ein schwarzes Pulver, wahrscheinlich ein Gemenge von Metall und kiesel-saurem Palladiumoxydul.

Wird das Siliciumoxydhydrat mit gelöstem salpetersauren Silberoxyd zusammengebracht, so bildet sich ein brauner Körper, der, mit Ammoniak übergossen, schwarzes kiesel-saures Silberoxydul giebt, welches in Ammoniak unlöslich ist, durch Salpetersäure schwierig und unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt wird. Durch Glühen wird es grau und giebt dann mit Salpetersäure behandelt bräunlichgelbes kiesel-saures Silberoxyd, das selbst durch kochende Säure nicht verändert wird.

Bei der Zersetzung der aus Chlorwasserstoff und Silicium erhaltenen Chlorüre mit Wasser wurden von Wöhler und Buff zum Theil Oxydhydrate erhalten, die reicher an Silicium sind, als das eben beschriebene, die daher wahrscheinlich ein niedrigeres Oxyd enthalten, vielleicht  $\text{SiO} \cdot \text{Si}_2\text{O}_3 + 3\text{HO}$ ; dieses siliciumreichere Oxyd verbrennt beim Erhitzen an der Luft lebhafter und mit rother Flamme, und die nach dem Verbrennen selbst bei vollem Luftzutritt bleibende Kieselsäure ist immer noch durch amorphes Silicium braun gefärbt.

Fe.

Siliciumstickstoff, Kieselstickstoff, wird durch Einwirkung von Ammoniak auf Siliciumchlorür erhalten, und bildet sich auch direct beim Erhitzen von Silicium in Stickgas (atmosphärische Luft). Seine Zusammensetzung ist noch nicht bekannt.

Das Stickstoffsilicium ist ein weisser amorpher auch in den höchsten Hitzgraden unerschmelzbarer und unveränderlicher Körper, der selbst beim Glühen an der Luft sich nicht oxydirt; Säuren wirken nicht darauf ein, nur Flusssäure löst es unter Bildung von Fluorkieselammonium; in einem Strom von Wasserdampf und Kohlensäure stark geglüht, wird es zerlegt unter Bildung von kohlensaurem Ammoniak; das Stickstoffsilicium zersetzt sich übrigens langsam schon an feuchter Luft, wie der Geruch nach Ammoniak zeigt; wässrige Alkalien wirken nicht darauf ein; beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet es aber kiesel-saures Kali unter Freiwerden von Ammoniak. Mit kohlensaurem Kali geschmolzen, giebt es kiesel-saures und cyansaures Kali; bei überschüssigem Stickstoffsilicium bildet sich Cyankalium. Mit rothem Bleioxyd erhitzt wird unter Feuererscheinung Blei reducirt und salpetrige Säuren gebildet (Deville und Wöhler<sup>1)</sup>).

Fe.

Siliciumsulfid. Von den Verbindungen des Siliciums mit Schwefel ist bis jetzt nur das

#### Siliciumpersulfid,

die der Kieselsäure entsprechende Verbindung  $\text{SiS}_5$ , bekannt (s. Bd. IV, S. 351); sie bildet sich bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 256; Bd. CX, S. 248; Journ. f. prakt. Chem. LXXIII, S. 314; Bd. LXXVII, S. 499.

Kieselerde in hoher Temperatur; freie Kieselsäure wird hierbei leichter zersetzt als an Basen gebundene, und amorphe Säure leichter als krystallisirte. Ein Gemenge von Kieselsäure mit Kohle in einer Atmosphäre von Schwefelgas erhitzt, giebt höchstens eine Spur von Schwefelsilicium (Fremy<sup>1)</sup>). Man stellt sich innige Gemenge von gefällter Kieselsäure und Kienruss dar, die mit Oel zusammengeknetet, in Kugeln geformt und dann geglüht werden; man bringt diese in eine Porcellanröhre, auf Unterlage von Kohle liegend, zum hellen Glühen, und leitet Schwefelkohlenstoffdampf darüber. Das Schwefelsilicium setzt sich in den kälteren Theilen des Rohrs in langen weissen seideglänzenden biegsamen asbestartigen Nadeln ab; es lässt sich in einem Gasstrome verflüchtigen, in feuchter Luft zersetzt es sich rasch unter Bildung von Schwefelwasserstoff, das fortgeht, und wasserfreier amorpher Kieselsäure, die aber in der Form des Schwefelsiliciums zurückbleibt, und in Kalilauge sehr leicht löslich ist; die gleiche Zersetzung findet beim Erhitzen im Wasserdampf statt. In Wasser löst das Sulfid sich vollständig als Kieselsäurehydrat, während sich Schwefelwasserstoff unter Aufbrausen entwickelt; aus dieser Lösung scheidet sich beim Verdunsten an der Luft glasartige und durchsichtige Kieselsäure von der Zusammensetzung des Opals,  $\text{HO} \cdot 2\text{SiO}_3$ , ab. Alkohol und Aether wirken schon in der Kälte auf das Schwefelsilicium ein und bilden schwefelhaltende organische Verbindungen. In Wasserstoff wird es durch Erhitzen nicht reducirt. Salpetersäure zersetzt das Sulfid, es bildet sich freier Schwefel, Schwefelsäure und Kieselsäure (Fremy<sup>2</sup>).

Fe.

Siliciumwasserstoff, Kieselwasserstoff. Berzelius hatte bemerkt, dass amorphes Silicium beim Zusammenbringen mit Wasser Wasserstoffgas entwickle, und dass es, selbst wenn es zuerst im Vacuum bis nahe zum Glühen erhitzt ist, beim Erhitzen in Sauerstoffgas mit schwach bläulicher Flamme und unter Bildung von Wasser verbrennt; er schloss daraus, dass das Silicium etwas Siliciumwasserstoff enthalte. Deville nimmt wohl mit Recht an, dass die angegebenen Erscheinungen herrühren nicht von einer Verbindung des Wasserstoffs mit Silicium, sondern von geringen Quantitäten fremder Substanzen, deren vollständige Abscheidung nicht gelingt.

Die einzige Verbindung zwischen Silicium und Wasserstoff, die wir kennen, ist ein selbstentzündliches Gas, (1857) von Wöhler und Buff<sup>3)</sup> entdeckt und von Wöhler weiter untersucht. Es ist bis jetzt nur gemengt mit Wasserstoffgas erhalten, daher seine Zusammensetzung nicht bekannt, ob vielleicht  $\text{H}_2\text{Si}$  oder  $\text{HSi}$ . Der Siliciumwasserstoff bildet sich bei der Elektrolyse von Chlornatriumlösung unter Anwendung von Silicium haltendem Aluminium als positiven Pol; es entsteht dagegen nicht, wenn das Aluminium als negativer Pol dient. Es bildet sich ferner in geringer Menge beim Zerlegen einiger Siliciummetalle mittelst Salz-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 101; Jahresber. v. Kopp u. Will, 1857, S. 169. — <sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVIII, p. 314; Pharm. Centralbl. 1853, S. 113; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 326.

<sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 128; Bd. CIII, S. 218; Bd. CIV, S. 94; Bd. CVII, S. 112; Chem. Centralbl. 1857, S. 775; 1858, S. 548; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 179 u. 445; Bd. LXXV, S. 356; Jahresber. v. Kopp u. Will, 1857, S. 166; 1858, S. 142; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LII, p. 257.

säure und beim starken Erhitzen von Siliciumoxydhydrat (s. d. Art. S. 983).

Wird ein starker elektrischer Strom in eine Chlornatriumlösung geleitet, und dabei als positiver Pol siliciumhaltiges Aluminium benutzt, so entwickelt sich an jedem der Pole Wasserstoffgas, am positiven Pole zugleich Siliciumwasserstoff, aber immer gemengt mit freiem Wasserstoff; der Gehalt dieses Gemenges an Siliciumwasserstoffgas ist bei Anwendung von siliciumreicherem Aluminium grösser; steigt aber die Temperatur der Chlornatriumlösung im Verlaufe der Zersetzung, so wird das sich entwickelnde Gas wieder verhältnissmässig reicher an Wasserstoffgas.

Das Siliciumwasserstoffgas wird auch durch Uebergiessen mit Salzsäure aus einem Silicium haltenden Aluminium oder Mangan, am reichlichsten aus einer Magnesiumverbindung erhalten. Zur Darstellung dieses Siliciummagnesiums mischt man 40 Grm. Chlormagnesium, 35 Grm. Fluorkieselnatrium, 10 Grm. Chlornatrium; die wasserfreien Salze werden in einem heissen Mörser zerrieben und dann in einem erwärmten verschliessbaren Glase mit 20 Grm. klein geschnittenem Natrium gemischt<sup>1)</sup>. Dieses Gemenge wird in einem hell glühenden hessischen Tiegel geschüttet, der dann gut bedeckt und bis beendigter Reaction erhitzt wird; ist kein Geräusch mehr bemerkbar und erscheint keine Natronflamme mehr, so wird der Tiegel aus dem Feuer genommen und nach dem Erkalten zerschlagen.

Die geschmolzene grauschwarze schlackenartige Masse ist ein Gemenge verschiedener Substanzen, wie schon der Augenschein lehrt, denn sie ist erfüllt mit kleinen metallglänzenden Blättchen oder Kugeln (s. unter Siliciummagnesium S. 981). Nach Wöhler enthält die Masse zweierlei Verbindungen von Silicium mit Magnesium, die eine entwickelt mit Salzsäure oder Salmiaklösung Siliciumwasserstoff, eine andere giebt mit Salzsäure nur freies Wasserstoffgas und Siliciumoxydhydrat; ausserdem enthält sie freies Silicium oder Magnesium. Um das Gas darzustellen, bringt man die grob zerstossene Schmelze in eine kleine zweihalsige Flasche, deren einer Tubulus mit einem bis auf dem Boden reichenden Eingussrohr, der andere mit einem kurzen weiten Gasleitungsrohr versehen ist. Die Flasche wird ganz mit ausgekochtem Wasser gefüllt, und der ganze Apparat in der pneumatischen Wanne so unter Wasser getaucht, dass weder in der Flasche noch in dem Rohr eine Luftblase bleibt; man giesst dann concentrirte Salzsäure durch das Trichterrohr ein, mit der Vorsicht, dass nicht zugleich Luft hineinkommt; das Gas, welches sich mit grosser Heftigkeit unter Bildung eines starken Schaums entwickelt, wird in einer Glocke über ausgekochtem Wasser aufgefangen; der unvermeidlich mit übergerissene Schaum setzt sich bald ab, so dass sich dann das Gas rein in eine andere Glocke überfüllen und dabei sich auch durch Chlorealcium zugleich trocknen lässt, nur muss man hierbei die Gegenwart von Luft vermeiden.

Das mit Wasserstoff gemengte Siliciumwasserstoffgas ist farblos

<sup>1)</sup> Statt Chlormagnesium kann man ein Gemenge desselben mit Chlornatrium nehmen (dargestellt durch Auflösen von 4 Thln. *Magnesia alba* in Salzsäure, Zumischen von 1 Thl. Chlornatrium, Abdampfen, Trocknen und Schmelzen), und statt Fluorsiliciumnatrium ein Gemenge von Kryolith mit Wasserglas. Zuweilen wurden auch mit weniger als der angegebenen Menge Natrium gute Resultate erhalten.

und geruchlos, es ist unlöslich in reinem luftfreien Wasser wie in Salzlösung, über lufthaltendem Wasser wird es zersetzt, es bilden sich Nebel, und das Gas verliert bald seine Selbstentzündlichkeit; besonders merkwürdig ist die Eigenschaft des Gases, dass jede einzelne Gasblase sich an der Luft schnell entzündet und mit Explosion und weisser Flamme verbrennt; die dabei entstehende Kieselsäure bildet, ähnlich der Erscheinung beim Verbrennen von Phosphorwasserstoff, schöne ringförmige Nebel, die zu leichten, in der Luft umherfliegenden Flocken und Fäden zergehen und zuweilen von beigemengtem amorphen Silicium bräunlich gefärbt sind. Entzündet man das aus einer Röhre in die Luft ausströmende Gas, so brennt es mit weisser hellleuchtender Flamme; lässt man zu dem in einer Glasglocke befindlichen Siliciumwasserstoff eine Blase von reinem Sauerstoff treten, so tritt augenblicklich unter Feuererscheinung eine gefahrlose Explosion ein, und das Gas erfüllt sich mit Kieselsäurenebel, die sich dann zu einem weissen Mehl verdichten. Oeffnet man einen mit Gas gefüllten Cylinder an der Luft, so entzündet es sich, die Flamme senkt sich allmählig in den Cylinder hinab, und seine innere Wandung beschlägt dann mit braunem Silicium. Diese angegebenen Erscheinungen zeigt das mit wechselnden Mengen Wasserstoff gemengte Gas; nimmt die Menge des letzteren Gases über ein gewisses Maximum zu, so hört damit die leichte Entzündlichkeit des Gases auf.

Wird das Gas für sich erhitzt, so wird es zersetzt in abgeschiedenes amorphes Silicium und Wasserstoff, und zwar findet hierbei eine Volumsvermehrung statt, so dass also die Verbindung unter Verdichtung des Wasserstoffs stattgefunden hat. Bringt man in die Flamme von brennendem Siliciumwasserstoff ein Stück Porcellan, so beschlägt sich dieses mit braunem Silicium; leitet man das Gas durch ein schwach glühendes Glasrohr, so belegt sich dieses mit einem dunkelbraunen undurchsichtigen Spiegel. Mit Stickoxydul oder Stickoxyd lässt das Gas sich ohne Veränderung mischen. Mit Chlorgas zersetzt es sich noch leichter als mit Sauerstoffgas.

Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure verändern das Gas nicht, mit Aetzkalklösung geschüttelt, wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Volumszunahme zersetzt; Natronlauge und Ammoniak scheinen nicht darauf zu wirken.

Das Siliciumwasserstoffgas fällt die Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Silberoxyd und Palladiumchlorür; gegen essigsaures Bleioxyd und Platinchlorid zeigt es keine Wirkung.

Wird das Gas über einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gesammelt, so scheidet sich sogleich Siliciumkupfer (s. S. 981) als eine kupferfarbene in dünnen Lagen braungelb durchscheinende Haut aus, unter der sich Wasserstoffgas sammelt.

Aus Silberlösung fällt der Siliciumwasserstoff neben grauem metallischen Silber eine schwarze Substanz, wahrscheinlich Siliciumsilber.

Palladiumchlorürlösung wird durch das Gas reducirt, es scheidet sich schwarzgraues siliciumfreies Palladium ab. Fe.

*Siliqua dulcis*, das sogenannte Johannisbrod, die Schoten von *Ceratonia Siliqua* L., einem im südlichen Europa und in der Levante einheimischen Baum. Die Schoten enthalten ein die Kerne ein-

hüllendes süßes Mark. Dieses ist von Reinsch<sup>1)</sup> und von Mercer<sup>2)</sup> untersucht; sie fanden in 100 Theilen:

	Reinsch.	Mercer.
Traubenzucker . . . . .	41,2 . . . . .	47,5
Eiweiss . . . . .	20,8 . . . . .	3,2
Schleim . . . . .	— . . . . .	4,7
Gummi . . . . .	10,4 . . . . .	—
Pectin . . . . .	7,2 . . . . .	—
Gerbstoff . . . . .	2,0 . . . . .	—
Faserstoff . . . . .	6,2 . . . . .	und Stärke 21,5
Wasser . . . . .	12,0 . . . . .	21,0
Chlorophyll, Oel, Stärkmehl } . . . . .	2,0 . . . . .	2,0
Asche . . . . .		

Durch Gährung der Hülsen erhielt Mercer  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichts in Branntwein. Redtenbacher fand in den Hülsen Buttersäure (s. d. Bd. II, 2, S. 561). Reinsch fand in 100 Thln. Kerne 8 Stärkmehl, 2 Zucker, 1,5 fettes Oel, ausserdem Eiweiss, Farbstoff, Wachs, Faser und andere Substanzen.

Fe.

**Sillimanit**, prismatischer Disthenspath, vorkommend auf Gängen im Gneiss von Saybrook in Connecticut in Nordamerika, ist dem Disthen nahe verwandt, nur liessen seine meist dünnen linearen Krystalle nicht vollkommen die Uebereinstimmung bestätigen, so dass dieses Mineral noch immer als eigene Species festgehalten wird. Die nach Dana anorthischen Krystalle sind gewöhnlich undeutlich, stänglig bis faserig, einzeln oder büschlig gruppirt, gerade oder gebogen, und nach der Querfläche spaltbar, braun, gelblich, grau bis farblos, wachsartig, auf den Spaltungsflächen glasartig glänzend, durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, spröde, Härte = 6,0 bis 7,0; spezifisches Gewicht = 3,2 bis 3,3. Vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar, in Säuren unlöslich, und die Analysen von Bowen<sup>3)</sup>, Connel<sup>4)</sup>, Ch. Staaf<sup>5)</sup>, Norton<sup>6)</sup>, Th. Thomson<sup>7)</sup>, und B. Silliman jun.<sup>8)</sup> haben trotz ihrer Abweichungen, wahrscheinlich in Folge des fest verwachsenen Quarzes, gezeigt, dass die Zusammensetzung am besten durch die Formel des Disthens,  $3 Al_2 O_3 \cdot 2 Si O_2$ , ausgedrückt wird. K.

### Silvinsäure s. Sylvinsäure.

**Simaruba**. Die Rinde von *Simaruba officinalis* Dec. (*Quassia Simaruba* L.) ist seit längerer Zeit officinell; sie enthält einen Bitterstoff, ähnlich dem in der Quassiarinde enthaltenen, und eine Spur ätherisches Oel. Nach Buchner wirkt das weingeistige Extract giftig und in ähnlicher Weise wie das Extract der Quassiarinde; 2 Gran des Extracts tödteten ein Kaninchen in 24 Stunden ohne besondere Erscheinungen von Entzündung oder Schmerz.

<sup>1)</sup> Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. V, S. 401. — <sup>2)</sup> Pharm. Journ. Transact. March 1857, p. 459. — <sup>3)</sup> Journ. of the Acad. of Science of Philadelphia, T. III, p. 375. — <sup>4)</sup> Edinb. philos. Journ. T. XXXI, p. 232. — <sup>5)</sup> Oeuvres af K. Vet. Akad. Förh. 1844, T. V, p. 91. — <sup>6)</sup> Erdm. Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 382. — <sup>7)</sup> Berz. Jahresber. Bd. XXVI, S. 362. — <sup>8)</sup> Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 736.



**Similor** ist der veraltete Name für eine kupferreiche Zinklegirung, welche 6 bis 9 Thle. Kupfer auf 1 Thl. Zink enthält. Manheimer Gold, Prinzmetall, Pinehbeck sind andere veraltete Namen für dieselben Compositionen.

**Sinamin.** Eine schwefelfreie Base aus Senföl dargestellt (s. unter Allylrhodanür, 2. Aufl. Bd. I. S. 580).

**Sinapin**, von v. Babo<sup>1)</sup>, eine im weissen Senfsamen enthaltene organische Base. Formel:  $C_{32}H_{24}NO_{16}$ . Diese Base ist von v. Babo zuerst aus dem von Henry und Garot<sup>2)</sup> im weissen Senf entdeckten Sulfosinapisin abgeschieden, das Sulfosinapisin von ihm aber als die Rhodanwasserstoffverbindung dieser Base (s. S. 990) erkannt. Das Sinapin enthält die Elemente von wasserfreier Sinapinsäure und Sinkalin (s. S. 993); seine rationelle Formel ist nicht bekannt; Babo hatte ihm die Formel  $C_{32}H_{24}NO_{16}$  gegeben, Gerhardt nimmt die oben angegebene Formel, die auch hinreichend mit den Analysen übereinsimmt, wegen der geraden Zahl von Wasserstoff + Stickstoff als wahrscheinlicher.

Berzelius nannte das Sulfosinapisin von Henry und Garot Sinapin; dadurch, dass Babo die darin mit Rhodanwasserstoff verbundene Base auch Sinapin nennt, ist eine Verwirrung veranlasst, indem der Name Sinapin jetzt für die freie Base und ihre Rhodanverbindung gebraucht wird; hier soll der Name nur für die Base selbst gebraucht werden.

Das Sinapin wird in Lösung erhalten durch Zersetzung von schwefelsaurem Sinapin mit so viel Barytwasser, als zum vollständigen Fällen der Säure gerade nöthig ist; bei Ueberschuss von Baryt würde sogleich eine Zersetzung der Base selbst stattfinden, da sie sehr leicht in Sinapinsäure und Sinkalin zerfällt, so dass sie aus der Lösung sich auch nicht im trockenen Zustande darstellen lässt. Die wässerige Lösung des Sinapins ist intensiv gelb, reagirt deutlich alkalisch, sie wird weder durch Alkohol noch Aether gefällt; beim Abdampfen bräunt sie sich stark und lässt eine ganz amorphe Masse zurück, hierin verhält sie sich wie die sinapinsauren Salze. Das wässerige Sinapin fällt viele Metallsalze, die Kupferoxydsalze grün, die Quecksilberoxydsalze und die Silberoxydsalze braun; beim Stehen oder beim Erwärmen werden die Metalle aber verdünnt, Goldchlorid wird sogleich reducirt.

Die Salze von Sinapin sind farblos und weniger leicht veränderlich als die freie Base.

Chlorwasserstoff-Sinapin wird durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit Chlorbarium erhalten, es krystallisirt in Nadeln, ist aber sehr leicht in Wasser löslich. Wird die Lösung mit Platinchlorid versetzt, so bildet sich ein harzartiger Niederschlag, der beim schwachen Erwärmen selbst sogleich sich bräunt.

Salpetersaures Sinapin lässt sich durch doppelte Zersetzung aus dem schwefelsauren Salz mit Chlorbarium oder aus der Rhodanwasserstoffverbindung mit salpetersaurem Silber erhalten; es krystallisirt in Nadeln und ist sehr leicht löslich.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 10; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 283; Pharm. Centralbl. 1852, S. 916; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 662. — <sup>2)</sup> Journ. de pharm. T. XVII, 1, p. 276; Berzelius' Jahresber. Bd. XII, S. 263.

Schwefelsaures Sinapin. 1) Neutrales Salz wird durch Neutralisiren des sauren Salzes mit Barytwasser und Eindampfen des Filtrats als eine krystallinische leicht lösliche Masse erhalten.

2) Saures Salz:  $C_{32}H_{23}NO_{10}, HO.SO_3 + HO.SO_3 + 4aq$ . Dieses Salz wird aus dem Rhodanwasserstoff-Sinapin erhalten, indem man die heisse concentrirte Lösung desselben in 90grädigem Alkohol mit etwas concentrirter Schwefelsäure versetzt; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in reichlicher Menge ab, so dass die Flüssigkeit fast ganz davon erfüllt ist; sie bildet rechteckige Blättchen, die man durch Abwaschen mit absolutem Alkohol von der anhängenden Schwefelblausäure und freien Schwefelsäure befreit, und dann aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Das Salz reagirt stark sauer, es ist leicht löslich in Wasser und in kochendem Alkohol, fast unlöslich in Aether; bei 100° C. verlieren die Krystalle 4 Aeq. Krystallwasser.

Schwefelcyanwasserstoff-Sinapin, Sinapin von Berzelius, Sulfosinapisin,  $C_{34}H_{24}N_2S_2O_{10} = C_{32}H_{23}NO_{10} \cdot HCyS_2$ , findet sich fertig gebildet im weissen Senf, sowie, nach Henry und Garot, auch im schwarzen Senf und im Samen von *Turritis glabra*. Diese Verbindung ward zuerst von Henry und Garot im weissen Senfsamen aufgefunden; sie hielten sie für sauer und nannten sie Sulfosinapinsäure; später fanden sie, dass der reine Körper neutral sei und nannten ihn Sulfosinapisin, für welchen Namen Berzelius den Namen Sinapin wählte. Dieser Körper ist weiter noch von Pelouze, Fremy, Robiquet und Boutron-Charlard<sup>1)</sup>, Simon u. A. mit sehr weit auseinandergehenden Resultaten untersucht, am genauesten zuletzt von v. Babo, zum Theil in Gemeinschaft mit Hirschbrunn; diese Chemiker zeigten zuerst, dass das Sulfosinapisin eine Rhodanwasserstoffverbindung eines basischen Körpers sei, für den sie den Namen Sinapin beibehielten. Die Darstellung des reinen Rhodanwasserstoff-Sinapins bietet mancherlei Schwierigkeiten, wie es scheint weil der Körper sich auch leicht zersetzt und daher ihm leicht Zersetzungsproducte beigemengt bleiben.

Nach Henry und Garot wird der Same von *Sinapis alba*, *S. nigra* oder *Turritis glabra* mit seinem 5- bis 6fachen Gewicht Wasser ausgekocht, die Masse ausgepresst, die wässrige Flüssigkeit filtrirt und dann im Wasserbad zur Honigsconsistenz abgedampft, der Rückstand mit seinem 6- bis 8fachen Volumen Alkohol ausgezogen, der Alkohol vom Filtrat abdestillirt und der Rückstand hingestellt, wobei nach längerer Zeit das Sulfosinapisin krystallisirt, worauf es durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Winckler<sup>2)</sup> presst den Senfsamen (8 Theile) zweckmässig zuerst aus zur Entfernung des fetten Oels, entfernt die letzten Antheile von Oel durch Ausziehen mit Aether, worauf er den Samenkuchen mit 90procentigem Alkohol (24 Theile) durch Maceriren auszieht; die dunkelgelbe Lösung wird abdestillirt und der Rückstand (1 Theil etwa) mit dem gleichen Volumen Wasser gemischt, worauf nach 8 bis 14 Tagen das Salz krystallisirt.

Zur Darstellung von Sinapin aus kleineren Quantitäten (1 oder 2

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. T. XVII, p. 279; Berzelius' Jahresber. Bd. XIII, S. 266.

<sup>2)</sup> Buchner's Repert. Bd. XLI, S. 169; Berzelius' Jahresber. Bd. XIII, S. 317.

Pfund) Samen, behandeln Babo und Hirschbrunn den trockenen sehr fein gepulverten Samen von weissem Senf in einem Verdrängungsapparat mit Aether zur Entfernung alles fetten Oels; der ausgezogene Same wird dann in der Wärme getrocknet zur Entfernung des Aethers, und darauf in der Kälte mit absolutem Alkohol ausgezogen, bis dieser sich nur noch hellgelb färbt, wodurch eine durch Aether fällbare Schwefelverbindung entfernt wird, deren Gegenwart die Krystallisation des reinen Salzes erschwert; zugleich löst sich aber auch eine Sinapinverbindung, die, mit Rhodankalium versetzt, Rhodanwasserstoff-Sinapin abscheidet. Der kalt mit absolutem Alkohol ausgezogene Rückstand wird dann mit 90procentigem Alkohol ausgekocht und abgepresst, worauf man diese Operation wiederholt, um den Samen vollständig zu extrahiren. Die heiss filtrirten alkoholischen Auszüge werden dann abdestillirt, beim Erkalten des Rückstandes krystallisirt nun das Sulfo-sinapin; aus 1000 Grm. Senfsamen erhält man etwa 1 Grm. Salz. Aus der Mutterlauge kann durch Zusatz von etwas Rhodankalium zuweilen noch etwas von dem Salz erhalten werden.

Bei der Behandlung grösserer Quantitäten Senfsamen (20 bis 30 Pfund) ist das Ausziehen mit Aether nicht passend (vielleicht mit Schwefelkohlenstoff vortheilhafter). v. Babo und Hirschbrunn pressten hier den sehr fein gemahlten Senfsamen kalt aus zur Entfernung der grösseren Menge des fetten Oels; der Oelkuchen wird dann zuerst mit kaltem darauf mit kochendem 85grädigen Alkohol erschöpft; man mischt beide Flüssigkeiten und destillirt im Kochsalzbade etwa drei Viertheile des Alkohols oder so weit ab, bis eine Probe der rückständigen Flüssigkeit sich beim Erkalten in zwei etwa gleich starke Schichten theilt, die obere ist Oel, das man mit der Pipette abnimmt; die untere Schicht ist eine syrupartige Lösung von Schwefeleysinapin, das beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt; man kann der Lösung zuerst auch noch etwas Rhodankalium zusetzen, wodurch oft eine grössere Ausbeute erzielt wird. Es ist wesentlich, beim Abdestilliren des Alkohols den Concentrationspunkt richtig zu treffen, so zwar dass beide Schichten etwa gleich sind; war zu wenig abgedampft, so hält das fette Oel Alkohol und damit Sinapinsalz zurück, was dann schwierig krystallisirt zu erhalten ist. Wird zu weit abgedampft, so zersetzt sich ein Theil Rhodanwasserstoff-Sinapin, es findet sich im Destillat Rhodanwasserstoff, und im Rückstande sind Zersetzungsproducte, welche die Krystallisation des unzersetzten Salzes erschweren oder verhindern. Die bei richtiger Concentration erhaltene, von dem fetten Oel getrennte weingeistige Schicht erstarrt häufig rasch zu einem gelbbraunen Krystallbrei, zuweilen erfolgt die Krystallisation bald auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser, gewöhnlich aber erst beim langsamen Verdunsten der concentrirten vom Oel getrennten Lösung im Laufe von etwa 8 Tagen. Die Flüssigkeit wird hierbei oft so dickflüssig, dass die Mutterlauge sich nicht durch Filtriren von den Krystallen abscheiden lässt; man verdünnt dann die Masse mit etwas Weingeist und presst ab; hierbei löst sich aber wieder Sinapinsalz; es ist daher zweckmässiger und man hat weniger Verlust, wenn man die dicke Masse auf einem Leinwandfilter in einer Centrifugmaschine ausschleudert; die zurückbleibende Krystallmasse wird mit etwas Weingeist versetzt (der jetzt nach Entfernung der Mutterlauge weniger Sinapinsalz löst), und dann nochmals in die Centrifugmaschine gebracht; man presst die Masse dann noch

zwischen Fliesspapier aus, um etwas anhängendes Oel zu entfernen, wobei das unreine Salz als eine klebrige gelbe Masse bleibt.

Die Mutterlauge der Krystallmasse enthält noch Rhodanwasserstoff-Sinapin, welches sich aber durch Abdampfen nicht erhalten lässt, weil es sich dabei unter Entwicklung von Schwefelblausäure zersetzt; dagegen erhält man aus der Mutterlauge durch Zusatz einer weingeistigen Lösung von Rhodankalium meistens noch merkbare Mengen von Sinapinsalz.

Das unreine gelbe Sinapinsalz wird aus 90grädigem Weingeist umkrystallisirt, darauf in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt und filtrirt; beim Erkalten scheidet sich das Salz in feinen farblosen oder schwach gelblichen büschelförmig vereinigten Nadeln ab, sie bilden eine leichte lockere Krystallmasse, dem schwefelsauren Chinin ähnlich; man presst sie zwischen Papier, um die Mutterlauge zu entfernen, und trocknet sie dann an der Luft oder über Schwefelsäure. Das Salz ist in der Kälte in Wasser oder Alkohol schwer löslich, beim Erhitzen löst es sich leicht darin, in Aether ist es fast unlöslich. Die kalten Lösungen des Sulfozinapins sind immer schwach gelblich gefärbt, sie werden auf Zusatz von etwas Säure farblos; die heiss gesättigten Lösungen erstarren beim Erkalten krystallinisch.

Das Rhodanwasserstoff-Sinapin lässt sich gegen 130° C. erhitzen, ohne eine Veränderung zu erleiden; bei dieser Temperatur schmilzt es zu einer gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer amorphen glasartigen Masse erstarrt; stärker erhitzt, wird das Salz unter Braunwerden zersetzt, es entwickeln sich Dämpfe, die sehr unangenehm riechen, aber weder nach Schwefelkohlenstoff, noch Schwefelwasserstoff oder Schwefelblausäure; bei steigender Temperatur kommen basisch reagirende Dämpfe (vielleicht Methylamin), dann brenzliche Oele und Gase, die mit leuchtender Flamme und unter Entwicklung von schwefeliger Säure brennen.

Der Sulfozinapin verbindet sich nicht mit anderen Körpern, aus einer Lösung in verdünnter Salzsäure krystallisirt es grösstentheils unverändert; in concentrirter Salzsäure löst es sich unter Entwicklung von Rhodanwasserstoff, beim vorsichtigen Abdampfen bleibt Chlorwasserstoff-Sinapin als krystallinischer Rückstand. Verdünnte Schwefelsäure löst die Rhodanverbindung, beim Abdampfen entweicht Schwefelblausäure und die erkaltete Lösung bildet dann eine gallertartige Masse, in der beim längeren Stehen sich Krystalle bilden. Concentrirte Schwefelsäure löst das Sulfozinapin leicht, beim Erwärmen entwickelt sich Schwefelblausäure, zugleich findet Verkohlung statt. Wird das Salz in Alkohol von 90 Proc. gelöst und mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle von saurem schwefelsauren Sinapin ab (s. S. 990). Salpetersäure färbt das Salz roth, beim Erhitzen wird die Lösung gelb und enthält dann Schwefelsäure.

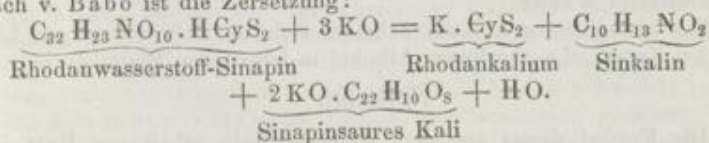
Die Alkalien und alkalischen Erden lösen das Sinapinsalz mit intensiv gelber Farbe; auch auf Zusatz von kohlensaurem Alkali oder Erdalkali, von reinem Bleioxyd oder Bleiessig tritt diese Färbung ein; die geringste Menge des Salzes genügt, um die gelbe Farbe hervorzurufen, so dass das Rhodanwasserstoff-Sinapin ein sehr empfindliches Reagens auf Alkalien ist, die aber bei fortgesetzter Einwirkung es bald zersetzen (s. unten).

Wird die Lösung des Rhodanwasserstoff-Sinapins mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so scheidet sich Rhodansilber ab; bei überschüssigem Silbersalpeter findet leicht Reduction und Abscheidung von metallischem Silber statt.

Bleioxyd bildet mit Schwefelcyan-Sinapin eine gelatinöse Masse, es gelingt aber nicht, dem Salze das Rhodan dadurch zu entziehen und Sinapin abzuscheiden.

Gegen Eisenoxydsalze zeigt das Rhodanwasserstoff-Sinapin nicht immer die gleiche Reaction; manches Sulfocyan-Sinapin röthet nämlich die Eisenoxydsalze in Berührung damit sogleich (Modification a), ein anderes thut dies erst beim Erwärmen (Modification b). Die beiden Modificationen zeigen im Uebrigen die gleichen Reactionen; Näheres ist nicht darüber bekannt; v. Babo erhielt durch Auskochen von Senf mit Alkohol, nachdem er zuerst mit Aether ausgezogen war, durch Krystallisiren zuerst Krystalle der Modification b, während beim weiteren Abdampfen der Mutterlauge für sich so wie auf Zusatz von Rhodankalium die Modification a erhalten wird.

Welche Veränderung das Rhodanwasserstoff-Sinapin bei Einwirkung von Emulsin oder Synaptase erleidet, in welcher Beziehung es zum Senföl (Rhodan-Allyl) steht, darüber fehlen durchaus zuverlässige Resultate. Nach v. Babo wäre in dem gelben Senf wahrscheinlich neben dem Sulfosinapisin eine noch schwefelreichere Verbindung, welche leichter zerlegbar ist, und bei der Bildung des scharfen Stoffs im Senf wie des Senföls besonders in Betracht komme. Das reine Rhodanwasserstoff-Sinapin wird selbst längere Zeit mit Emulsin in Berührung kaum zersetzt, so dass es fast vollständig wieder erhalten werden kann. Nach Fremy und Boutron wird das Sulfosinapisin durch Myrosin zersetzt, es soll sich aber nicht Senföl, sondern ein bitteres scharfes Princip und wahrscheinlich Schwefelsäure bilden. Wird Rhodansinapin in Kali gelöst, so scheidet sich, wenn man sogleich mit Säure übersättigt, bei hinreichender Concentration das Schwefelcyanwasserstoff-Sinapin unverändert ab; wird aber das Salz mit Alkali, Kali oder Baryt gekocht, so wird nun kein Sinapinsalz mehr erhalten, die Rhodanwasserstoffsäure ist entzogen, und das reine Sinapin ist unter Aufnahme der Elemente des Wassers zerfallen in Sinapinsäure und Sinkalin, nach v. Babo ist die Zersetzung:



### Sinapinsäure.

Formel des Hydrats:  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_{10}$  oder  $2\text{HO} \cdot \text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_8$ . Diese Säure wird dargestellt durch Kochen von Sulfosinapisin mit kaustischem Kali und Uebersättigen mit Salzsäure; der dabei entstehende krystallinische Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandeln mit Thierkohle gereinigt, doch darf die Lösung hierbei nicht zu lange der Luft ausgesetzt bleiben, weil sie sich sonst färbt. Sinapinsäure bildet sich auch beim Kochen von Sulfocyan-Sinapin mit Barytwasser; es fällt hierbei unlöslicher sinapinsaurer Baryt nieder, aus dem sich die Säure abscheiden lässt.

Die Sinapinsäure krystallisirt in kleinen Prismen, sie löst sich wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, wenig in kaltem aber leicht in heissem Alkohol, in Aether ist sie unlöslich.

Die Sinapinsäure ist in den meisten anderen Säuren kaum löslich, in Salpetersäure löst sie sich mit rother Farbe, indem sich, wie es scheint, Oxalsäure und eine Nitroverbindung bilden. Chlorwasser färbt die Säure, ohne sie zu lösen, zuerst rosenroth dann purpurroth.

Die Sinapinsäure schmilzt zwischen 150° und 200° C., beim Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch; bei der trockenen Destillation färbt die Säure sich braun, und es destillirt ein farbloses Oel über, das wie auch der Rückstand mit Ammoniakgas einen in Wasser schwer löslichen gelben Körper giebt.

Die Sinapinsäure verbindet sich mit den Basen, sie bildet mit den Alkalien leicht lösliche krystallisirbare Verbindungen, mit den Erden und schweren Metalloxyden schwer lösliche Salze; diese Verbindungen, mit Ausnahme des Barytsalzes, zersetzen sich sehr leicht.

Die Lösung von Sinapinsäure in Kali- oder Natronlauge färbt sich an der Luft schnell roth bald grün und braun; die Lösung in Ammoniak wird rothbraun.

Eine neutrale Lösung von sinapinsaurem Alkali fällt die Lösungen von Chlorbarium oder Chlorcalcium und Alaun weiss, der Niederschlag wird bei Zusatz von Chlorwasser zuerst roth, dann schmutzig violett. Mit Eisenchlorid entsteht ein rother Niederschlag, während sich zugleich Eisenoxydul bildet, das in Lösung bleibt. Die mit Kupfer- und Bleioxydsalzen erhaltenen Niederschläge färben sich an der Luft rasch unter Oxydation. Mit Quecksilberoxyd- und Silberoxydsalzen werden weisse Niederschläge erhalten, aus denen sich besonders bei überschüssigem Alkali schnell Metall abscheidet; Goldchlorid wird sogleich reducirt. Die Sinapinsäure wirkt also unter Einfluss von Alkali sehr rasch und leicht reducirend.

Sinapinsaurer Baryt,  $2 \text{BaO} \cdot \text{C}_{22} \text{H}_{10} \text{O}_8$ , wird durch Fällen von neutralem sinapinsaurem Ammoniak mit Chlorbarium erhalten (ein Ueberschuss des letzteren würde etwas von dem Niederschlag wieder lösen), oder durch Kochen von Rhodanwasserstoff-Sinapin mit Barytwasser bei abgehaltener Luft. Man wäscht den Niederschlag mit kohlenstoffsaurem Wasser.

Das sinapinsaure Kali scheidet sich aus der wässrigen Lösung bei Zusatz von absolutem Alkohol in irisirenden Blättchen ab.

### Sinkalin.

Die Formel dieser aus dem Rhodansinapin erhaltenen Base ist  $\text{C}_{10} \text{H}_{12} \text{NO}_2$  nach Gerhardt; v. Babo nimmt sie weniger wahrscheinlich zu  $\text{C}_{10} \text{H}_{14} \text{NO}_2$ . Das Sinkalin bildet sich beim Zersetzen von Sulfoeyan-Sinapin mit Alkalien und bleibt hier nach Abscheidung der Sinapinsäure in Lösung. Am besten stellt man es aus dem Rhodanwasserstoff-Sinapin dar durch Kochen desselben mit Barytwasser, bis sich alle Sinapinsäure als Barytsalz abgeschieden hat; die abfiltrirte Lösung enthält dann neben Sinkalin Rhodanbarium und überschüssigen Baryt; man säuert die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, setzt gelösten Kupfervitriol und Eisenvitriol zu, um das Rhodan abzuscheiden, fällt dann die Schwefelsäure und die Metalloxyde durch Barytwasser und behandelt das Filtrat mit Kohlensäure, um den überschüssigen

Baryt abzuschneiden, und dampft die klare Flüssigkeit nun auf dem Wasserbade ein. Es bleibt hier kohlen saures Sinkalin als eine krystallinische farblose sehr zerfliessliche Masse. Um die reine Base abzuschneiden, sättigt man das kohlen saure Salz mit Salzsäure, digerirt die Lösung mit Silberoxyd und dampft das Filtrat im Wasserbade oder im Vacuum über Schwefelsäure ein. Das reine Sinkalin bildet dann eine farblose, häufig bräunlich gefärbte Krystallmasse, welche nicht flüchtig ist und beim Erhitzen sich zersetzt, es bleibt Kohle zurück, die entweichenden Dämpfe riechen nach Methylamin. Die Base reagirt stark kaustisch, zieht an der Luft sogleich Wasser an, erwärmt sich dabei und zerfliesst; bei Gegenwart von Kohlensäure zieht sie diese so begierig an wie Kalihydrat, dem sie sich in vieler Beziehung auch ähnlich verhält. Das Sinkalin löst Schwefel auf, Säuren entwickeln aus dieser Lösung Schwefelwasserstoff und fällen Schwefelmilch; das Sinkalin fällt alle Metalloxyde, auch Baryt, Kalk und Quecksilberoxyd; Thonerde und Chromoxyd lösen sich im Ueberschuss der Base, beim Kochen der Lösung fällt das Chromoxyd wieder nieder.

Die Verbindungen des Sinkalins mit Kohlensäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoff sind sehr zerfliesslich.

Wird gelöstes Chlorwasserstoff-Sinkalin mit Platinchlorid versetzt, so bilden sich beim Verdampfen der Lösung orangefarbige prismatische Krystalle oder bei langsamem Verdunsten sechsseitige Tafeln von Chlorwasserstoff-Sinkalin-Platinchlorid  $C_{10}H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot PtCl_2 + 2aq.$ ; das Salz verliert bei  $100^\circ C.$  2 Aeq. Wasser.

Das Chlorwasserstoff-Sinkalin-Goldchlorid,  $C_{10}H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , fällt beim Mischen der nicht zu verdünnten Salzlösungen als gelbes Krystallpulver nieder; das Pulver löst sich in siedendem Wasser, und beim Erkalten krystallisirt das Salz in federförmig vereinigten Krystallnadeln.

Fe.

**Sinapinsäure.** Zersetzungsproduct von Sinapin (s. d. Art. S. 993).

**Sinapis s. Senf.**

**Sinapisin.** Nach E. Simon<sup>1)</sup> wird aus schwarzem Senfsamen durch Ausziehen mit 94procentigem Alkohol, Behandeln des Extracts mit Aether, Auswaschen des ätherischen Extractes mit etwas Wasser, Lösen des Rückstandes in kaltem Alkohol eine nach dem Behandeln mit Thierkohle ganz weisse schuppige krystallinische Substanz erhalten, welche er Sinapisin nennt; sie enthält keinen Schwefel, soll aber mit dem Schwefel haltenden Emulsin von Senfsamen gemischt, ätherisches Senföl geben; nach späteren Untersuchungen soll dieser Körper ein, den nicht verseifbaren Fetten verwandter Körper sein, der zur Bildung von ätherischem Senföl nichts beitrage.

Fe.

**Sinapolin.** Ein Zersetzungsproduct des Allylrhodanürs durch Einwirkung stärkerer Basen bei Gegenwart von Wasser; es ist Biallylharnstoff (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 583).

**Sinesinsäure** nennt Lewy<sup>2)</sup> eine durch Erhitzen von chine-

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. XLIII, S. 652; Bd. XLIV, S. 593; Bd. I, S. 379.

<sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIII, p. 446.

sischem Wachs mit Kali-Kalk erhaltene Fettsäure, nach ihm  $C_{48}H_{48}O_4$  (s. unter Wachs, chinesisches).

**Sinistrin** nennt Marquardt<sup>1)</sup> das durch Kochen mit Wasser aus Dahlienknollen dargestellte Inulin, weil es die Polarisationsebene nach links dreht; es bildet unter dem Mikroskop undurchsichtige weisse Kügelchen, zerfällt schnell in kaltem Wasser und löst sich bei 75° C. darin zu einer farblosen Flüssigkeit. Das durch Waschen mit kaltem Wasser aus den Knollen dargestellte Inulin nennt Marquardt Synantherin, es bildet unter dem Mikroskop durchsichtige Kügelchen; beim Kochen in Wasser löst es sich mit Zurücklassung feiner Häutchen. Im Uebrigen verhält sich das Sinistrin wie das Synantherin. *Fe.*

**Sinkalin.** Zersetzungsproduct von Sinapin (s. d. Art. S. 994).

**Sinnamin** s. Sinamin.

**Sinopit**, sinopische Erde, *Rubrica*, wird ein derb vorkommendes, im Bruche feinerdiges Mineral aus Cappadocien genannt, welches ziegelroth, weiss gefleckt, matt, undurchsichtig, zerreiblich ist, stark an der Zunge hängt und im Wasser sich in gröbliche Brocken zertheilt, ohne wie der Thon plastisch zu werden oder wie die Walkerde sandartig zu zerfallen. Dieses Mineral, im Alterthume als Malerfarbe geschätzt, wurde schon früh in Cappadocien gewonnen und über Sinope in den Handel gebracht. Nach Klaproth's Untersuchung<sup>2)</sup> enthält sie 32,0 Kieselsäure, 26,5 Thonerde, 21,0 Eisenoxyd, 17,0 Wasser, 1,5 Chlornatrium, brennt sich vor dem Löthrohre hart und schwarz. Der bedeutende Eisenoxydgehalt könnte eine Folge von Beimengung und das Mineral zum Thon zu rechnen sein, nur dass durch die Beimengung die Eigenschaft plastisch zu werden verloren geht. *K.*

**Sinter.** Wenn an Gesteinswänden herabträufelnde Wässer Mineralsubstanzen, wie z. B. den Kalkspath, absetzen, welche dann verschieden gestaltete Ueberzüge bilden, so nennt man solche zuweilen Sinter, wie z. B. Kalksinter. Auch überträgt man den Namen auf weitere Absätze aus Wasser von Quellen, und unterscheidet die verschiedenen Vorkommnisse durch beigefügte Namen, die auf die Species hinweisen: Kalksinter (von Kalkspath und Arragonit), Kieselsinter (von Quarz), Eisensinter (von Pitticit), Arsensinter (von Skorodit) u. s. w. *K.*

**Sinterkohlen** nennt man diejenigen Steinkohlen, bei denen beim Erhitzen die einzelnen Theile zusammenbacken und gefrittet erscheinen, sich aber nicht aufblähen, sondern im Gegentheil „zusammensintern“, daher der Name (s. unter Steinkohle).

**Sipirin**, Sipeerin oder Sepeerin. Organische Base in der Rinde von *Nectandra Rodiei* enthalten, einem in Demerara einheimischen Baum, der von den englischen Colonisten Sipeeri, von den holländischen Bebeeru genannt wird. MacLagan<sup>3)</sup> fand, dass das von Rodie daraus dargestellte Bebirin ein Gemenge von zwei Basen sei, einer Base, für die er den Namen Bebirin beibehielt, und eine zweite, die

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. X, S. 91. — <sup>2)</sup> Beitr. Bd. IV, S. 349.

<sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 106.



er Sipirin nannte. Man erhält von der Rinde durch Ausziehen, Fällen mit Ammoniak, Behandeln mit Kalk oder Bleioxyd und Alkohol und Abdampfen immer ein Gemenge beider Basen (s. 2te Aufl. Bd. II, Abthl. 1, S. 761); beim Behandeln des Basengemenges mit Aether bleibt das Sipirin zurück, durch Auflösen in Alkohol wird es gereinigt. Es bildet dann nach dem Verdunsten eine dunkelrothbraune durchsichtige harzartige Masse, welche sich in Schuppen ablöst. Das Sipirin löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, auch in Wasser haltendem; es ist unlöslich in Aether. Mit den Säuren bildet es Salze, die beim Verdunsten ihrer Lösungen als grünlich braune Massen zurückbleiben, welche vom Glase in so glänzenden Schuppen abspringen, dass sie leicht für Krystallfitter gehalten werden können.

Wenn das Sipirin eine eigenthümliche Base ist, so scheint es wenigstens noch nicht im reinen Zustande bekannt zu sein. Fe.

### Sipopira s. Sebipira.

Sismondin, bei St. Marcel in Piemont vorkommend, bildet grünlichschwarze grosse sich mannigfach durchkreuzende Blätter und blättrig krystallinische Massen im Chloritschiefer, die, in einer Richtung vollkommen spaltbar, dem klinorhombischen Systeme anzugehören scheinen; sie sind an den Kanten durchscheinend und glänzend; Härte = 5,5, spezifisches Gewicht = 3,5 bis 3,6. Strichpulver graulich grün. Im Kolben erhitzt giebt es Wasser, vor dem Löthrohre erhitzt ist es sehr schwer schmelzbar zu schwärzlichem Glase; nach heftigem Glühen wird es schwach magnetisch. In Salzsäure unlöslich, wird es von Schwefelsäure bei längerem Kochen doch etwas schwierig zersetzt. Dieses Mineral wurde nach der Untersuchung von Delesse<sup>1)</sup> für eine eigene Species gehalten, doch zeigte eine Analyse F. v. Kobell's<sup>2)</sup>, dass es mit dem Chloritoid übereinstimmt, der Formel  $3(\text{FeO} \cdot \text{HO}) + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3$  entsprechend, wobei auch etwas Magnesia neben dem Eisenoxydul vorkommt. K.

Sisserskit wurde von W. Haidinger<sup>3)</sup> als eigene Species das Vorkommen des Iridosmium genannt, welches zum Unterschiede vom Newjanskit mehr Osmium enthält als dieses. Ob diese Trennung in der That durchzuführen sei, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden, weil die beiderlei Vorkommnisse, durch mehr oder weniger Osmium neben Iridium verschieden, in der Krystallisation übereinzustimmen scheinen, was am meisten dafür spricht, dass Iridium und Osmium als isomorphe Metalle neben einander vorkommen und daher bei gleicher Form in verschiedenen Mengen vorhanden sein können. Der Sisserskit, nach dem Fundorte Sissersk am Ural benannt, soll der Formel  $\text{IrOs}_3$  oder  $\text{IrOs}_4$ , der Newjanskit, nach dem Fundorte Newjansk am Ural benannt, soll der Formel  $\text{IrOs}$  entsprechen, wie die Analysen von Berzelius<sup>4)</sup> diese Formeln berechnen lassen. K.

Sisymbrium. Eine nähere Untersuchung dieser zum Theil durch ihren scharfen Geschmack ausgezeichneten Pflanze fehlt; das

<sup>1)</sup> Annal. de chim. et de phys. [3.] T. IX, p. 388. — <sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 39. — <sup>3)</sup> Handbuch der bestimmenden Min. S. 588. — <sup>4)</sup> K. Vet. Acad. Handl. 1833, S. 317.