

In der bereits erwähnten Tabelle 1 bedeutet die Größe C

$$C = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y}$$

C müßte konstant sein, wenn das „gewöhnliche“ Massenwirkungsgesetz gültig wäre. Aber C ändert sich, wie die Tabelle zeigt von 110 bis herab auf 11, also um das Zehnfache des Betrages. Von einer „Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes“ ist also hier nicht die Rede. Hingegen zeigt sich die nach dem neuen Gesetz berechnete Größe K (bzw.  $\log^{10} K$ ) als vollkommen befriedigend konstant. Wenn man bedenkt, daß geschmolzene Salze Flüssigkeiten sind, in denen die Konzentration (die Anzahl der Mole im Liter) 15–30fach normal sind, so dürfte es gerechtfertigt sein, der neuen Formel eine in der Tat bedeutende Leistungsfähigkeit zuzuschreiben. [A. 199.]

## Darstellung reinen Silbers aus Kupfer-Silberlegierungen.

Von Prof. E. DONATH, Brunn.

(Eingeg. 24./9. 1925.)

Wenn man nicht Elektrolytsilber zur Verfügung hat, so stellt man, wie dies noch häufiger der Fall sein kann, reines Silber aus Abfällen von Kupfer-Silberlegierungen her; auch kann dies die Aufgabe eines zweckmäßigen präparativen Beispiels sein. Die gewöhnlich zu diesem Zwecke praktizierten Methoden, welche auf der verschiedenen Zersetzlichkeit der Nitrate von Kupfer und Silber bei höheren Temperaturen oder auf der Ausfällung des Kupferoxydes durch Silberoxyd beruhen, haben den, wenn auch nicht sehr bedeutenden Nachteil, daß in den Kupferrückständen fast stets gewisse Mengen von Silber zurückbleiben, die eine Aufarbeitung derselben schließlich nötig machen. Andererseits ist die Abscheidung des Silbers als Chlorsilber und die Umsetzung desselben auf trockenem oder nassem Wege in metallisches Silber notwendig.

Folgendes Verfahren gestattet auf raschem direkten Wege die geradezu analytisch vollständige Abscheidung des Silbers in reinem Zustande. Es beruht darauf, daß aus einer mit Kalk oder Natronlauge versetzten ammoniakalischen Lösung beider Metalle durch Glycerin in der Wärme bloß Silber aber nicht Kupfer reduziert wird.

Auf dieses Verhalten habe ich schon 1880<sup>1)</sup> eine Methode der Bestimmung des Silbers neben Blei begründet, welche an Genauigkeit und sicherer Ausführung den Resultaten nach von keiner der mir bekannten Methoden auf nassem Wege übertroffen wird.

Enthält z. B. eine Flüssigkeitsmenge von 60 ccm nur 1 mg Silber, so ist in derselben in gleich zu beschreibender Weise dieses Milligramm Silber ganz deutlich zur Abscheidung zu bringen, welches abfiltriert und gewogen werden kann. Versetzt man aber eine Silberlösung, die in dem gleichen Volum von 60 ccm ebenfalls 1 mg Silber enthält, mit einem Tröpfchen verdünnter Salzsäure, so ist zwar noch ein deutliches Opalisieren der Flüssigkeit zu bemerken, allein es gelingt selbst bei längerem Digerieren in der Wärme schwer oder gar nicht, eine völlige Abscheidung des Chlorsilbers und Klärung der Flüssigkeit zu bewirken. Zur Darstellung des Silbers auf diesem Wege verfährt man auf folgende Weise:

Man löst die betreffenden Materialien, Münzen oder Abfälle von der Silberwarenerzeugung, nachdem sie mit

warmer verdünnter Natronlauge gereinigt sind, in möglichst wenig Salpetersäure, versetzt mit reinem empyreumafreien Ammoniak im Überschuß und filtriert, wobei etwa vorhandene geringe Mengen verschiedener Metalloxyde, Blei und Wismutoxyd, ungelöst am Filter bleiben. Die Flüssigkeit wird nun zuerst mit reinem Glycerin, ungefähr 30–40 Teile Glycerin auf ein Teil der Legierung, nachher mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Natronlauge versetzt, in einem geräumigen Kolben, am besten Erlenmeyerkolben, bis fast zum Kochen der Flüssigkeit erhitzt, nun bei dieser Temperatur unter häufigem Umschwenken durch eine Viertelstunde erhalten und schließlich einige Zeit stehengelassen. Das reduzierte Silber scheidet sich hierbei als matt lichtgraues Pulver ab, zum kleinen Teil sich spiegelnd an die Kolbenwände anlegend. Ein Ausfallen des Kupfers in irgendeiner Form ist durchaus nicht zu befürchten, da ammoniakalische Kupferlösung durch reines Glycerin selbst beim anhaltenden Kochen nicht reduziert wird, für Kupferoxyd selbst aber bekanntlich Glycerin-Natron ein äußerst kräftiges Lösungsmittel ist. Das ausgeschiedene Silber wird abfiltriert, wobei das an den Wänden angelegte durch Reiben mit einem gebogenen kautschukbelegten Stab leicht zu entfernen ist, mit heißem Wasser unter zeitweiligem Auftropfen von Ammoniak vollständig ausgewaschen und getrocknet. Es ist unmittelbar zur Darstellung von Silbernitrat geeignet. [A. 179.]

## Salpetergewinnung in Deutschland vor 200 Jahren.

Ein Beitrag zur Geschichte der Chemie.

Von Dr.-Ing. FRITZ HILDEBRANDT, Hannover.

(Eingeg. 28./9. 1925.)

Wie in diesem Kriege, so hat auch schon in früheren Zeiten von dem Augenblick der Erfindung des Schießpulvers an das Stickstoffproblem für die Landesverteidigung eine große Rolle gespielt. Damals war es der Stickstoff in Gestalt von Kalisalpeter, der mit Kohle und Schwefel zusammen das alte Schwarzpulver ergab. Vor der Herstellung des Kalisalpers aus Chilesalpeter nach dem Konvertverfahren, das erst im vorigen Jahrhundert aufkam, war man in Deutschland, wenn man von der geringen Einfuhr absieht, fast ausschließlich auf die Gewinnung von Salpeter in sogenannten Salpeterplantagen angewiesen.

Von Friedrich dem Großen ist bekannt, daß er in Schlesien Salpeterplantagen anlegen ließ, aber auch schon sein Vater, der Soldatenkönig Friedrich Wilhelm I., hat sich mit der Salpetergewinnung für die Landesverteidigung befaßt, wie aus einem Generalsalpeter-Edikt hervorgeht, das vom Verfasser dieser Zeilen gelegentlich der Durchsicht des Archivs einer Kleinstadt in der Nähe von Halberstadt gefunden wurde. Aus diesem Edikt geht hervor, daß schon im Jahre 1685, also noch unter der Regierung des Großen Kurfürsten, der Staat an der Salpetergewinnung interessiert war. Das Edikt läßt weiter erkennen, daß es damals eine Art Zunft der Salpetersieder gegeben hat, und daß gleichsam in jenen Zeiten eine chemische Klein- oder Hausindustrie bestanden hat.

Leider war es nicht möglich, alle in dem Edikt erwähnten übrigen Verordnungen zu beschaffen.

Seines originellen Inhaltes wegen, der ein vortreffliches Bild jener Zeit entwirft und in die damalige Salpetergewinnung einen Einblick gibt, soll das Edikt im folgenden gekürzt wiedergegeben werden, da es seines historisch-chemischen Inhaltes wegen von Interesse ist.

<sup>1)</sup> In dem 82. Bande der Sitzungsber. der k. Akademie der Wissenschaften in Wien, II. Abteilung, Oktoberheft, Jahrgang 1880.

**Generales Salpeter-Edikt im Herzogtum Magdeburg und Fürstentum Halberstadt, auch zu deren Hoheit gehörigen Graf- und Herrschaften.**

Wir Friedrich Wilhelm, von Gottes Gnaden, König in Preußen, Markgraf zu Brandenburg, fügen denenselben hiermit zu wissen, wasmaßen wir aus den von der Salpeteradministration eingesandten Berichten und Bereisungsprotokollen mißfällig vernommen, daß den wegen des Salpeterwesens von unseren in Gott ruhenden Vorfahren auch von uns ausgelassenen Edikten bisher nicht in allen Stücken gebührend nachgelebt, sondern denselben auf verschiedene Weise zuwidergehandelt worden, indem unter andern einige Untertanen die alten Wellerwände <sup>1)</sup> um ihre Höfe, Gärten und wo sonst dergleichen gestanden, umgerissen und an deren Statt Mauern, Zäune, Hecken oder Planken zum Schaden des Salpeterwesens aufgerichtet, auch die zu diesem Werke sehr nötige Grude- oder Strohasche in die zu solchem Behuf allerorten verfertigte Grudehäuser nicht gebracht, sondern in den Mist oder wohl gar ins Wasser geschüttet, daneben die Grudehäuser nach der vorgeschriebenen Art nicht gebauet, auch sonst auf andere Weise unserer zur Vermehrung des Salpeters führenden ernstlichen Intention höchst strafbar entgegen gelebt haben. Da wir nun des Salpeters und des daraus zu verfertigenden Pulvers für unsere Armee zur Beschützung unserer Lande und Untertanen stets benötigt sind, und daher durchaus wollen, daß die hierin gemachten Verordnungen und Anstalten in allen Stücken und bei Vermeidung harter Ahndung beobachtet werden: Also haben wir für nötig erachtet, die wegen des Salpeterwesens von uns und unseren Vorfahren gloriwürdigsten Andenkens von Zeit zu Zeit ergangenen Edikte hierdurch nicht allein zu erneuern und zu wiederholen, sondern wir haben auch, damit niemand mit der Unwissenheit, und daß solche Edikte in unseren Landen nicht mehr befindlich noch sonst zu bekommen wären, sich entschuldigen könne, dieselben in gegenwärtiges General-edikt abfassen, und nach den jetzigen Umständen des Salpeterwesens in ein und anderem zu unserem höchsten Interesse vermehren lassen. Setzen, ordnen und befehlen demnach allen eingangs erwähnten Vasallen, Schutzverwandten und Untertanen ohne Unterschied, keinen ausgeschlossen, und zwar was die Vermehrung des Salpeterwesens anbetrifft,

daß bei 50—100 Reichstalern fiskalischer, und wann der Übertreter nicht des Vermögens ist, nach dem Befinden bei Festungs- oder anderer Leibesstrafe sich niemand unterstehen soll, die Salpetersieder abzuhalten von Abkratzung oder Abholung der Salpetererde von den Wänden um den Höfen, Gärten, Wöhrten <sup>2)</sup> und Äckern, noch von Grabung derselben in den Scheunen, Schaf- und anderen Ställen, oder was sie sonst zum Salpeter aufzuräumen dienlich finden, auf den Straßen, alten Gebäuden und Kreuzgängen, jedoch es bei diesen letzteren am Gottesdienste keine Hindernis gebe; wie dann die Salpetersieder nicht schuldig sein sollen, alle dergleichen Örter, wo Salpeter befindlich ist, eher zu verlassen, bis selbige rein ausgegraben und abgekratzt worden, wogegen sich niemand widersetzlich bezeigen, sondern jedermann gehalten sein soll, zu diesem Ende alle etwa zugemachte

oder verschlossene Örter ohne die geringste Widerrede zu eröffnen. Es müssen aber die Salpetersieder von den Wänden nicht über zwei Zoll tief abkratzen, und in den Scheunen, Schaf- und anderen Ställen, alten Gebäuden oder sonst nicht tiefer als sechs Zoll die Erde ausgraben; ingleichen werden sie bei Vermeidung harter Leibesstrafe angewiesen, von denjenigen Wänden, darauf Wohnhäuser oder andere Gebäude stehen, gar keine Salpetererde abzukratzen, sondern selbige gänzlich zu verschonen; auch müssen sie innerhalb von Gebäuden, darin Salpetererde gegraben wird, den Füllmunden und Schwellen nicht zu nahe kommen, und dadurch den Gebäuden Schaden verursachen, widrigenfalls sie auf des halb erweißlich angebrachte Klage durch die Administration und den dabei befindlichen Fiskal angehalten werden sollen, den Schaden aus ihren eigenen Mitteln zu ersetzen. Ferner soll keinem Untertanen erlaubt sein, so wenig die Erde von den alten Wellerwänden, wann gleich selbige umgefallen, oder zu Verhütung eines Schadens von ihnen umgerissen sind, als die Erde aus ihren Höfen, Scheunen oder Ställen und anderen Orten in ihrem eigenen Nutzen zu verwenden, ihre oder andere Äcker damit zu düngen, oder gar zu verkaufen, sondern es soll dergleichen Erde, wovon nicht eine neue Wellerwand mit Zusatz anderer rohen Erden wiedergemacht wird, den Salpetersiedern ohne einzige Widerrede abgefolgt werden. Ingleichen wird allen Untertanen bei obiger Strafe verboten, in Sonderheit die Scheunen, Schaf- und andere Ställe mit Steinen, Schutt, Schlacken von Erz und dergleichen auszuflastern oder auszufüllen, noch weniger die Flure und Wellerwände mit Kalk- oder anderem Wasser zur Verderbung des Salpeters zu begießen, noch selbige mit Steinen und Knochen zu unterfahren, oder schichtweise damit aufzuwelnern.

Damit auch die Salpetersieder hierunter keinem nachsehen, viel weniger selbst noch durch die Ihrigen Geld oder sonst etwas nehmen und sich bestechen lassen mögen, jemand zur Machung verbotener Mauern, Zäune, Hecken, Planken und dergleichen Anlaß zu geben, oder einige mit Abkratzung und Ausgrabung der Erde zu verschonen, hingegen andern, die ihnen kein Geld oder sonst etwas geben wollen, durch gar zu harte Abkratzung, als wodurch die Blume des Salpeters weggenommen wird, auch allzu tiefe und nicht zugelassene Ausgrabungen der Erde Schaden zu verursachen: So wollen wir unserer Administration auch dem zeitigen Fiskal und Justitiar Grosch, welche in Magdeburg beständig sich aufhalten, hiermit ein für allemal allergnädigsten Befehl erteilen, daß solche Salpetersieder, welche auf gemeldete oder andere Art wider unser Verbot und ihren Eid gehandelt zu haben bei geschehender Untersuchung überführt werden, ohne weitere Anfrage zu zweimonatlicher Festungsarbeit in der Zitadelle zu Magdeburg angehalten werden sollen, weshalb auch eine besondere Order an dasiges Gouvernement ergehen soll: Diejenigen aber, welche den Salpetersiedern Geld, Korn, Viktualien oder sonst etwas geben, um dadurch verschont zu werden, wollen wir jedesmal, so oft sie dergleichen getan zu haben überführt werden, in 20 Reichstaler Strafe, und daß sie durch Schlagung einer Wellerwand auch sonst alles wieder in vorigen Stand setzen, hiermit kondemnieren.

2.

Gleichwie wir nun die Wellerwände solchergestalt vermehrt und konserviert, auch nach der rechten Art gefestigt wissen wollen, so ist daher unser allergnädigster Wille, daß ohne Ausnahme um die Höfe, Gärten, Wöhrten oder wo sie sonst stehen können, künftig keine andere

<sup>1)</sup> Wellerwände oder Lehmstakenwände sind Wände aus Weiden- oder Rohrflechtwerk, die mit Lehm beworfen sind. Man findet sie heute noch zum Teil als Fachfüllung in alten Scheunen.

<sup>2)</sup> Wöhr oder Woort ist eine alte Bezeichnung für eine Hofstelle.

Wellerwände, als welche mit der Mistgrepe<sup>3)</sup> von Stroh und Erde naß durchwellert und geflochten, nicht aber von trockener Erde zwischen Brettern geschlagen, auch dabei dergestalt gemacht werden sollen, daß darunter die Füllmunde oder Füße zum Fundament der Wände, wie bei den von alters her gestandenen Wellerwänden beobachtet worden, ganz in der Erde und nichts davon über der Erde gemauert, sodann die Wände auf solches Fundament zu desto besserer Anblühung des Salpeters gesetzt werden; indessen steht einem jeden frei, die Wellerwände auch ohne gemauertes Fundament zu setzen. Solche Wände müssen zu mehrer Dauerhaftigkeit und Verwahrung der Höfe und Gärten zwei Fuß breit und wenigstens sechs bis sieben Fuß hoch sein, anbei mit einem Hute oder Dache von Stroh oder Rohr versehen, durchaus aber nicht ferner mit Lehm oder Dreck überzogen, noch die Erde zu einer Wellerwand mit Lehm, Ton, Kalk oder anderer schädlichen Erde und Materie untermenget werden.

## 8.

Weil der Mangel des Holzes und der meisten Salpetersieder Unvermögen, solches beizeiten anzuschaffen und zum Austrocknen liegen zu lassen, das Sieden gar oft behindert, so werden diejenigen, welche Holz verkaufen, dahin angewiesen, solches allerorten den Salpetersiedern vor anderen auf ihr Verlangen gegen einen billigen Preis zu überlassen; unseren Forstbedienten aber wird hierdurch befohlen, denselben auf Vorzeigung eines von der Administration unterschriebenen und mit dem Salpetersiegel bedruckten Scheins alleinal so viel Holz, als der Schein besagt, zur rechten Zeit abfolgen zu lassen, wofür das Geld den Siedern bei der Lieferung abgezogen, und vor Schließung der Forstrechnung an die Forstbedienten sofort bezahlt, auch dieserwegen an die Kriegs- und Domänenkammern besondere Ordre gestellt werden soll.

## 10.

Zu den ferner neu anzulegenden Salpeterhütten, auch wann etwa Hütten ohne Verschulden der Sieder wider Verhoffen abbrennen, soll das benötigte freie Bauholz, und zwar auf jeden dergleichen Salpetersieder zur Hütte zehn Stück starke Eichen unentgeltlich geschenkt werden, welche die Kriegs- und Domänenkammern auf der Administration und des zeitigen Fiskals Attest ohne fernere Anfrage, woselbst aber dergleichen Holz nicht vorhanden, anstatt der zehn Eichen 20 Stück Fichten oder Tannen anzuweisen haben. Jedoch hat die Administration und der Fiskal dahin zu sehen, daß die Salpetersieder dieses Holz zur wirklichen Aufbauung der neuen und abgebrannten Hütten verwenden, und nicht etwa verkaufen, widrigenfalls wir die Verantwortung von der Administration fordern wollen.

## 11.

Alle Salpetersieder und deren Kinder sollen nach ihrer in dem Protokoll geschehenen Angelobung und kraft dieses verbunden sein, auf den Hütten beständig zu verbleiben, selbige keineswegs zu verlassen, noch in fremder Herren Dienst sich zu begeben, und wie sie daher auch ihre Kinder nur zur Erlernung des Salpetersiedens erziehen und treulich unterweisen müssen, also soll ihnen auch, wenn sie einen Sohn oder Knecht hierzu tüchtig angelernt haben, welche eine Hütte in unserem Lande antreten würden, wofür jedesmal 10 Reichstaler zum Recompens und dem neuen Anfänger, wenn er sich sonst außer diesem helfen kann, ebensoviel aus der Salpeterkasse erreicht werden.

<sup>3)</sup> Mistgrepe = Mistgabel.

## 13.

Aller und jeder fallender Salpeter soll tüchtig und rein geläutert von den Siedern sogleich nach Vollendung eines Suds um den gesetzten Preis, jedoch nach Abzug des uns davon zustehenden Zehnten und der gewöhnlichen Provision, an unser Magazin in Magdeburg und die darüber bestellte Administration von den Salpetersiedern aber im Mansfeldischen und Saalkreise an unsere Faktorei in Könnern allezeit richtig geliefert werden. Damit nun so wenig von unseren Salpetersiedern selbst, als auch anderen dieserhalb Unterschleife geschehen mögen, so wird insonderheit den Doktoribus medicinae, Apothekern, Materialisten, dem Waisenhaus in Halle, auch sämtlichen Kaufleuten hiermit bei 200 Reichstalern fiskalischer Strafe untersagt, weder Salpeter noch starke Lauge von den in unseren Landen befindlichen Salpetersiedern zu kaufen. Wie wir dann den Magistraten, Zoll- und Accise-Bedienten, Torschreibern, Visitatoren, Polizei- und Landreutern<sup>4)</sup>, absonderlich aber unseren zu diesem Werke spezialiter bestellten Hüttenbereutern und überhaupt allen unseren Untertanen ernstlich anbefehlen, genau acht zu haben, daß weder Salpeter noch starke Lauge in die Tore praktiziert, noch von unseren Hütten weggeholt werden. Zu solchem Ende sollen aller einpassierenden auch unserer eigenen Salpetersieder Körbe, Säcke, Fässer, Bouteillen, Legel oder andere verdächtige Gefäße, ingleichen Wagen, Karren, Mantel- oder Quersäcke auf Pferden wohl visitiert, auch auf den Landstraßen bei verdächtig scheinenden Fuhrleuten und Fußgängern dergleichen Visitationen vorgenommen und auf dem Betretungsfall sofort unserer Administration und dem zeitigen Fiskal angezeigt werden; da dann alles verbotene konfisziert, ein Drittel davon dem Anmelder, die andern beiden Dritteile nach Abzug der Quartae vor dem Fiskal zur Berechnung und Verwendung auf unser Salpeterwerk gegeben, unsere Salpetersieder aber, wenn von ihnen die Unterschleife herühren, ohne alle Gnade mit dreimonatlicher Festungsarbeit bestraft werden sollen; gestalt wir zu Annehmung sowohl dieser als anderer, welche durch Übertretung unserer Befehle dergleichen Strafe verdient haben, hinlängliche Ordres stellen wollen.

So geschehen und gegeben zu Berlin den 30. Martii 1729.

F. Wilhelm.

[A. 177.]

## Über das chemische Laboratorium der ehemaligen Nürnbergischen Universität in Altdorf<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr. F. HENRICH, Erlangen.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Geschichte der Chemie auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Nürnberg.

(Eingeg. am 11. 9. 25.)

Es unterliegt heutzutage keinem Zweifel mehr, daß die Art wie J. Liebig den chemischen Unterricht in Deutschland organisierte und handhabte, das wesentlichste zu dem großen Erfolge beitrug, den die deutsche Chemie seit Anfang des vorigen Jahrhunderts errungen hat. Darnach werden die jungen Chemiker gleich nach ihrer theoretischen und praktischen Ausbildung an eine Forschungsaufgabe gestellt. Diese letztere Neuerung hat zu der Ansicht geführt, daß der praktische Unterricht in

<sup>4)</sup> Landreuter = Landjäger.

<sup>1)</sup> Zugleich ein Beitrag zum Verständnis der Öfen und Apparate des alchemistischen Laboratoriums im Germanischen Museum in Nürnberg.