

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, Brünn.

(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 Beispiele sein. Die gewöhnlich zu diesem Zwecke praktizierten Methoden, welche auf der verschiedenen Zersetzungsfähigkeit 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. Anderseits 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 1880¹⁾ 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 Ausscheidung 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 Ausscheidung 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

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

warmer verdünnter Natronlauge gereinigt sind, in möglichst wenig Salpetersäure, versetzt mit reinem empyreumafreiem 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 Auftröpfen 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 Kalisalpeters 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.