

Einige Bemerkungen über die Bereitung und Zusammensetzung des Brugnatellischen und Howard'schen Knallsilbers.

(Vom Herrn Liebig, der Chemie Beflissenen aus Darmstadt *).

Es scheint vielleicht überflüssig, zu den vielen Vorschriften und Bereitungsarten dieses merkwürdigen Salzes noch eine neue hinzuzufügen; allein die älteren Angaben sind mehr oder weniger unbestimmt und unsicher, so, daß wenn man darnach arbeitet, ohne besondere Uebung das Präparat meistens mißlingt. Schon seit 2 Jahren verfertige ich nach der unten gegebenen Vorschrift eine

*) Die Leser mögen diese erste Probe des experimentellen Fleißes eines jungen Chemikers mit Nachsicht aufnehmen. Der Hr. Verf. widmete sich der Chemie bereits in Bonn mit achtungswerthem Eifer und setzte hier seine Studien in gleichem Geiste fort. K a s t n e r.

grofse Menge Knallsilbers, ohne dafs es mir einmal misrathen wäre.

Descotils löste Silber in Salpetersäure auf und gofs, während die Auflösung vor sich gieng, Alkohol hinzu. Die Auflösung des Silbers in der Säure wird hiebei ausserordentlich verlangsamt, und giefst man zuviel Alkohol hinzu, ganz verhindert; die Menge des hiernach zu erhaltenden Knallsilbers ist sehr gering, und da weder die Menge noch die Concentration der Säure und des Alkohols bestimmt wird, so ist die Bereitung sehr unsicher.

Nach Wagenmann wird zu einer Auflösung von einer Drachme Silber in einer Unze Salpetersäure von 1,180 Eigengewicht, eine Unze Alkohol von 0,850 Eigengew. gegossen und dann zu der Mischung eine halbe Unze rauchende Salpetersäure von 1,480 getröpfelt.

Die Erhitzung ist so stark, dafs die Bildung des Salzes meistentheils verhindert, und wenn schon etwas sich erzeugt hat, dieses zum Theil wieder zersetzt wird, auch ist

die Menge des Alkohols im Verhältniß zur Säure zu gering.

Cruikshank wandte 40 Theile Silber, 60 Th. Salpetersäure, mit gleichviel Wasser verdünnt, und 60 Th. Alkohol an.

Die Menge der Salpetersäure, so wie die Menge des Alkohols ist im Verhältniß zum Silber zu gering, um eine einigermaßen entsprechende Menge Knallsilber zu erhalten.

Mehrere dergleichen unvollständige Angaben fanden sich in den meisten Lehr- und Wörterbüchern der Chemie; auch ist bei einigen Vorschriften der Zusatz von Terpentinöl zu dem Weingeiste, so wie auch die Anwendung des geschmolzenen salpetersauren Silbers mit rauchender Salpetersäure und Alkohol, wie es mir scheint, nichts weniger als zweckmäfsig.

Ich kehre nun zur Bereitung dieses Salzes zurück und werde alle Umstände berücksichtigen, bei welchen das Gelingen des Präparates möglich ist, und mir ein paar Bemerkungen über die Natur desselben hinzuzufügen erlauben.

Man gießt in ein gewöhnliches Trinkglas von nicht zu dickem Boden, das wenigstens die doppelte Menge der Flüssigkeit zu fassen vermag, 10 Theile reine Salpetersäure von 1,250 Eigengewicht, und löst darin (auf einer Sandkapelle, unter mässiger Erwärmung) 1 Theil feines Silber auf, erhitzt darauf die Auflösung etwas stärker, doch nicht bis zum Sieden, und gießt sie dann in ein anderes Glas, welches 16 Theil erwärmten Alkohol von 0,825 Eigengewicht enthält. Man setzt nun dieses Glas, welches den Alkohol und die salpetersaure Silberauflösung enthält, wieder auf die Sandkapelle, umschüttet es, so weit die Flüssigkeit reicht, mit Sand, und erhitzt es, bis sich auf der Flüssigkeit weisse Blasen zeigen und bis man deutlich den Geruch nach Salpeteräther bemerkt; man hüte sich in die Nähe des Glases ein brennendes Licht zu bringen, weil sich der Aetherdampf leicht entzündet und deshalb die Zersprengung des Glases nach sich ziehen kann. Man vermindert nun das Feuer, oder zieht das Glas aus dem warmen Sande heraus, ohne es von der

Kapelle zu entfernen. Das Gemisch siedet fort, so lange noch die Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol dauert; es entwickelt sich dabei eine große Menge Salpetheräther *).

Nach Verlauf von einiger Zeit bildet sich eine kleine weiße Wolke, meistens am Boden des Gefäßes; die Flüssigkeit wird trübe, und gleich darauf entstehen weiße Flocken, welche, vermöge ihres größeren Eigengewichts, leicht zu Boden fallen. Die Bildung des Knallsilbers dauert nun fort, so lange noch die Flüssigkeit siedet; wenn sich die Menge des am Boden liegenden Knallsilbers nicht mehr vermehrt, so gießt man die oben stehende klare Flüssigkeit ab (welche, wenn sie etwas Kupfer enthält, schön blau gefärbt erscheint), süßt das fertige Knallsilber mit

*) Anm. Bei Anwendung einer Tubulatretörte, statt des offenen Glases, würde dieser Aether, oder vielmehr diese Salpeternaphta nicht verloren gehen. K.

destillirtem Wasser aus, schüttet es auf ein Filter und trocknet es am Schatten, unter leichter Bedeckung. Man bekommt gewöhnlich die Hälfte mehr, als das angewandte Silber betrug.

Es besteht getrocknet aus schneeweissen, stark glänzenden, undurchsichtigen, $\frac{1}{2}$ bis 1 Linie langen prismatischen Nadeln, und ist schwerlöslich, beinahe unauflöslich im Wasser. Der Geschmack ist gering, etwas bitterlich metallisch; nur dann, wenn es nicht gehörig ausgesüfst worden und eben deshalb noch salpetersaures Silber mechanisch adhärirt, ist derselbe ätzend metallisch.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird es, wie alle Oxalate, in seine Bestandtheile zerlegt, und zwar unter heftiger Detonation; dem blauen Lichte, so wie dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird es nach einiger Zeit schwarz, entwickelt Stickgas, Kohlensäure, Wasserdunst und es bleibt schwarzes Suboxyd, nebst noch wenigem unzerlegten Silbersalze zurück. Ein halber Gran auf einer Eisenplatte, einem Stein oder Amboss mit der Spitze eines Messers

oder sonstigen Instrumentes gestossen, detonirt sehr stark, mit einem dem Ohre höchst empfindlichen Knalle; es wird bläulich-röthliches Licht entbunden, welches besonders im Dunkeln sehr bemerkbar wird, und nach der Explosion bemerkt man einen sichtbaren grauen Rauch, von einem eigenthümlichen elektrischen Geruche. Die Eisenplatte ist an der Stelle, wo es explodirte, mit braunem Oxyde überzogen. Mit Schiefspulver gemengt, entzündet es dieses nicht, sondern letzteres wird weit umhergeschleudert. Werden 4 Gran mit frisch bereitetem Kalkwasser übergossen, so färben sich die Krystalle braun, verschwinden endlich ganz, und am Boden zeigt sich ein bräunliches Pulver, von dem sich ein kleiner, in der alkalischen Lauge herumschwimmender, äusserst fein zertheilter Theil, mit der Lauge zur bräunlich gefärbten Flüssigkeit zu verbinden scheint; setzt man nun etwas concentrirte Salpetersäure zu, so wird die Flüssigkeit augenblicklich weiss, und es sondern sich käsige nicht krystallinische Flocken ab, welche sich als wiederhergestell-

tes Knallsilber zeigen *). Uebrigens stimmt es im Verhalten gegen Säuren größtentheils mit dem von Cruikshank angegebenen überein. (Man sehe Klaproth's und Wolf's chem. Wörterbuch u. dessen Supplemente d. Artikel Knallsilber.)

Der Vorgang bei der Bildung des Knallsilbers scheint folgender zu seyn. Während der Auflösung des Silbers in Salpetersäure, wird neben salpetersaurem Silber auch salpetersaures Ammoniak erzeugt; wird nun Alkohol hinzugebracht, so ist noch freie Säure genug zugegen, um auf den Alkohol zerlegend zu wirken. Der Sauerstoff der Säure wirkt oxydirend auf einen Theil des Alkohols, es bildet sich neben Oxalsäure wenig Aepfel- und Essigsäure; ein Antheil durch die Zerlegung der Säure entstandene salpetrichte Säure oder Salpetergas, verbindet sich mit einem

*) Anm. Ein Verhalten, welches sowohl hinsichtlich des angegebenen Ammoniakgehalts, als auch rücksichtlich der Oxalsäure weitere Prüfung verdient. K.

andern Antheile Alkohol zu Salpeteräther, und die gebildete Oxalsäure vereinigt sich mit dem Ammonium und Silberoxyde zu einem dreifachen Salze, oder das Silberoxyd tritt mit der Oxalsäure zusammen, eine Doppelsäure bildend, gegen welche das Ammoniak als Base erscheint. Wenn man die Flüssigkeit (dieselbe vom Feuer nehmend) schüttelt, so bekommt man bloß ein weißes Pulver von undeutlicher Krystallgestalt. Bei sehr großer Sorgfalt habe ich schon 2 Linien lange Krystalle erhalten, jedoch sehr selten, indem vielleicht fremde Umstände zufällig mitwirkten.

Läßt man die Flüssigkeit länger auf der Sandkapelle kochen, so zersetzt sich ein Theil des Salzes wieder, es entstehen von dem Boden des Glases ausgehende Explosionen, welche oft das schon gebildete Knallsilber bis über den Rand des Glases schleudern, und die Menge, welche man nun bekommt, ist merklich geringer. Erhitzt man die Auflösung nicht bis zum Kochen, oder überhaupt Anfangs zu gelinde, so entsteht kein Knallsilber, und die Flüssigkeit bleibt

klar; um diesem Uebelstande zu begegnen, dampft man das Ganze bis auf eine Unze ab, und behandelt dieses wiederum, unter Zusatz von etwas Silber, mit der oben angegebenen Menge Säure und Alkohol. Betrachtet man mit einer Lupe das im krystallisiren begriffene Salz, so läßt sich hier sehr schön die Richtungsentgegengesetztheit des werdenden Krystalls beobachten. Deutlich sieht man, wie sich die Krystalltheilchen, andere anziehend oder abstossend, vergrößern; (man sehe Kastner's Einleitung 1814. S. 279. ff., Dessen Grundzüge der Phys. u. Chem. St 52. ff., System d. Chemie den Artikel Magnetismus, und Grundriß der Physik, 2te Aufl. Iten Bds. IVtes u. IIten Bds. XIItes Kap.). Wenn sich in der Flüssigkeit ein Stäubchen oder Fäserchen befindet, so bilden sich an diesem die ersten Krystalle, dasselbe sternförmig umgebend. Ist die Bildung des Salzes beendet, so setzt es sich ohngefähr einen halben Zoll hoch von dem Boden in dem Glase an, und man bemerkt in der sich niedergesetzten Masse viele, ohngefähr erbsengroße, bis an

den Boden des Glases gehende Oeffnungen, aus welchen sich fortwährend Gasblasen entbinden. Die überstehende Flüssigkeit ist noch sehr silberhaltig, man kann dasselbe durch Kupfer fällen, oder die Flüssigkeit zu sonstigen Zwecken benutzen. Die Bereitungsart des Howard'schen Knallquecksilbers beruht auf denselben Gründen.

Weitere Versuche, welche ich mir für die Folge bei grösserer Muse vorbehalte, werden die Natur und Menge der in dem Salze sich befindenden Bestandtheile, die Art seines chemischen Bestandes und die Reaction anderer Substanzen gegen diese merkwürdige Verbindung zeigen.

N a c h t r a g.

Descotil's (von Figuier jedoch nicht bestätigten) Versuchen zufolge, wird das Howard'sche Knallsilber durch wässriges Kali zersetzt und seines Verpuffungsvermögens beraubt, indem sich schwarzes Silberoxyd ausscheidet und Ammoniak entwickelt; dieser Beobachtung scheint jene des Herrn Liebig

entgegenzustehen, welcher zu Folge das Knallsilber in wässrigen Alkalien sich unzersetzt auflöst; um hierüber ins Reine zu kommen, unterwarf ich einen Theil des von Herrn L. gefertigten Präparats folgenden Gegenwirkungen, und erhielt nachstehende Ergebnisse:

- 1) Zehnwöchentliches Stehen des Präparats in einer mäßig und nie von direct einfallendem Sonnenlichte erleuchteten Kammer, hatte an demselben eine ins blaspurpurne spielende Farbenänderung hervorgerufen, ohne daß dadurch sein Verpuffungsvermögen im mindesten geschwächt worden war;
- 2) Mit wässrigen Aetzkali begossen, wandelte sich die krystallinische Masse in ein bräunlich violettes (nicht schwarzes) Gemenge um; die überstehende Flüssigkeit durch Filtration gesondert, war vollkommen farblos und reagirte basisch;
- 3) Bei der eben erwähnten Extraction entwickelte sich keine merkbare Menge Ammoniak, wohl aber ein der Salpeterminphtha

ähnlich riechendes Gas, jedoch nur in sehr geringer Menge;

- 4) Die basische (Fernambuckpapier ins Violette treibende, geröthetes Lakmuspapier bläuende) Auflösung schmeckte bitterlich metallisch scharf, bildete mit schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak einen schwarzen Niederschlag, trübte, zuvor neutralisirt; neutralen salzsauren Kalk, und wurde sowohl von Salzsäure, als auch von (chemisch - reiner) Essigsäure, Salpetersäure etc. augenblicklich unter Abscheidung eines feinen weissen Niederschlags zersetzt. Dieser nahm, ausgesüßt, beim Trocknen im Sonnenlichte eine kaum merklich ins Violette spielende, gelblich weisse Farbe an, und verpuffte genau so stark, als das Knallsilber, vor der Behandlung mit wässrigem Kali;
- 5) Der bei 2) erhaltene Rückstand verpuffte eben so stark als der bei 4) erhaltene weisse; wiederholt mit Kalilauge begossen, gewährte er stets die bereits beschriebenen Erscheinungen.

- 6) Kalkwasser verhielt sich zu dem Knallsilber ähnlich dem tropfbaren Kalihydrat; jedoch wurde (basisch reagirende) Kalk haltige Auflösung wohl durch (reine) Salpetersäure, aber nicht durch Essigsäure gefällt; Salzsäure erzeugte augenblickliche, weisse Trübung. Nach einigen Stunden wurde der bis dahin zu Boden gefallene Niederschlag auf Fließpapier gesammelt, getrocknet und an einer Kerzenflamme erhitzt; er explodirte, verlor aber diese Eigenschaft, unter Gasentbindung in Chlorsilber übergehend, als ich ihn mit überschüssiger Salzsäure erwärmte.
- 7) Ein Theil des bei (2) erhaltenen Rückstandes mit Kalkwasser geschüttelt; löste sich zur farblosen Flüssigkeit auf; diese einem Zinkkupferplatten-Paare preisgegeben, gab an der Zinkplatte kleine spiefsige Krystalle, die jedoch, der höchst geringen Menge wegen, durch Fließpapier kaum getrennt werden konnten; das Papier getrocknet und erhitzt verbrannte unter schwachem, kaum hörbarem Geräusch, von dem es zweifelhaft bleibt, ob es kleinen Detonatio-

nen zugeschrieben werden darf; eine galvanische Säule würde entscheidendere Phänomene dargeboten haben.

Hiernach scheint das Howard'sche Knallsilber eine Säure zu seyn, welche etwas Ammoniak (?) und ätherischen Kohlenwasserstoff enthält, die aber zum Verpuffen nicht merklich beitragen, da die Säure, auch von ihnen getrennt, ihr Detonationsvermögen ungeschwächt beibehält; die Bestandtheile dieser metallischen Säure dürften seyn: Silber, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff, oder, als Doppelsäure betrachtet: Silbersäure (Silberoxyd) und weinige salpेत्रichte Säure?

Kastner.

5.

Bemerkung über die Rectification des Bernsteinöls (und über Bremergrün).
Vom Hrn. Apotheker F. Baldenius
in Dessau.

(Aus einem Briefe an Prof. Buchner.)

Hr. Theodor Martius stellt in diesem Repert. Bd. XI. S. 362. die Frage auf, über