

Silber.

Das Silber gehört zu den am frühesten bekannten Metallen; Moses erwähnt bereits desselben. In mehreren der älteren Sprachen deutet die Bezeichnung dieses Metalls auf seine Farbe hin; so namentlich in der griechischen (*ἄργυρος* Silber; *ἄργός*, weiß). Daß für ein so lange bekanntes Metall der Entdecker nicht anzugeben ist, versteht sich von selbst, und wenn von den Alten in dieser Hinsicht bestimmte Namen genannt werden, so mögen sich diese auf Entdeckung des Vorkommens, nicht aber des Metalls selbst, beziehen (so sagt Plinius: *argentum invenit Erichthonius Atheniensis; ut alii, Aeacus*). — Den Alten scheint bereits bekannt gewesen zu sein, daß das reine Silber nach dem Schmelzen an der Luft bei dem Erkalten eine blasenförmig erhobene Oberfläche annimmt; nur so läßt es sich erklären, daß bei Suetonius das reine Silber als *argentum pustulatum* bezeichnet wird.

Die Alten gewannen das Silber aus seinen Erzen, indem sie es mit Blei auszogen, und dann von diesem schieden; nähere Angaben hierüber habe ich im II. Theile, Seite 38 f., mitgetheilt. Diese Methode war lange die alleinig angewandte (der Ausdruck Saigern kommt bei Basilius Valentinus vor). — Der Amalgamationsproceß scheint in der Metallurgie zunächst auf die Gewinnung des Goldes Anwendung gefunden zu haben; es mußten dazu die Erfahrungen, welche schon die Alten gemacht hatten (vergl. Seite 195 f.), Anlaß geben, auch erwähnt Agricola in seiner Schrift *de re metallica* des Amalgamationsprocesses nur in dieser Beziehung. Doch sagt schon Biringuccio in seiner *Pirotechnia* (1540), man könne aus gold- oder silberhaltigen Erzen oder Schlacken, oder aus dem Abfall bei anderen Arbeiten, welcher diese Körper enthalte, beide Metalle mit Quecksilber ausziehen, wenn man sie mit Quecksilber und Essig oder Wasser, in welchem Sublimat, Grünspan und Kupfer aufgelöst sei, anhaltend reibe, und das gebildete Amalgam zerlege. — Zur Ausbringung des Silbers wandte man diesen Proceß am frühesten in Mexico an, und zwar wurde dies zuerst 1557 von einem gewissen Bartholomäus von Medina versucht, und seit 1566 im Großen ausgeführt. Pedro Fernandez de Velasco erbot sich 1571, das neue Verfahren in Peru, zu Potosi, einzuführen, was 1574 statthatte. Die dabei befolgte Methode (das Silbererz in kupfernen Gefäßen mit Kochsalz und Quecksilber zu behandeln und das abgeschiedene Amalgam durch Ausdrücken und Erhitzen zu zerlegen) beschrieb zuerst der Jesuit Joseph Acosta in seiner

Historia natural y moral de las Indias (1590). — Der Zusatz von Schwefelsaurem Kupfer und Eisen (geröstetem Kies, Magistral) während der Amalgamation scheint schon bei dem ältesten mexicanischen Verfahren stattgefunden zu haben; Eisen zuzusetzen, wodurch einem größeren Verlust an Quecksilber vorgebeugt werde, rieth zuerst ein peruvianischer Bergmann, Carlos Corso de Leca, 1586. In Europa wurde das Amalgamationsverfahren zuerst durch den österreichischen Bergrath von Born eingeführt; die ersten Versuche stellte er 1780 bis 1785 zu Schemnitz in Ungarn an. — Ueber die verschiedenen Vorschläge, aus Chlor Silber reines Silber darzustellen, vergl. unten die Geschichte des ersteren Körpers.

Silber.

Von den in Wasser löslichen Silber Salzen wurde früher hauptsächlich das salpetersaure beachtet. Die im 15. Jahrhundert von Paul *Et* geschriebene *Clavis philosophorum* erwähnt bereits der baumförmigen Auswüchse, welche sich zeigen, wenn Quecksilber mit salpetersaurer Silberlösung zusammen ist; derselben Erscheinung, welche nachher als *arbor Dianae*, Silberbaum, bezeichnet wurde, gedenkt *Porta* in seiner *Magia naturalis* (1587). Diese Präcipitation des Silbers mit Quecksilber kannte auch *Boyle* (nach seiner Abhandlung of the mechanical causes of chemical precipitation, 1675, und mehreren seiner anderen Schriften) sehr gut, ebenso die mit Kupfer, deren schon *Vasilius Valentinus* (vergl. Theil II, Seite 292) und als einer bekannten Sache *Kunkel* (in seinem *Laboratorio chymico*) erwähnt. — Ueber die Reaction zwischen Silberlösung und Salzsäure vergl. unten bei Chlor Silber. — Daß flüchtiges Alkali den Niederschlag, welchen es mit Silberlösung giebt, wieder auflöst, erwähnt *Glauber* mehrmals in seinen *Furnis novis philosophicis* (1648); er kannte auch bereits die Krystalle, welche aus der mit flüchtigem Alkali übersättigten Lösung des Silbers in Salpetersäure anschießen (das salpetersaure und Silberoxyd-Ammoniak), und die er als ein *vitriolum lunae* (silberhaltiges Metallsalz) bezeichnete. Auf die Löslichkeit des durch flüchtiges Alkali in einer Silberlösung entstehenden Niederschlages in einem Ueberschuß des Fällungsmittels machte später (1745) wieder *Marggraf* aufmerksam. — Der Letztere sagte auch (1746), daß das Silber mit vegetabilischen Säuren verbunden werden könne, woran man bisher, wegen der Unlöslichkeit des Silbers in solchen Säuren, vielfach gezweifelt hatte (noch 1732 hatte *Boerhave* als unterscheidendes Kennzeichen der vegetabilischen und der mineralischen Säuren angegeben, daß nur die letzteren sich mit Gold, Silber und Queck-

Silbersalze. Reactionen derselben

silber direct verbinden); Marggraf's Vorschrift war, den Niederschlag aus Silberresolution durch Alkali mit den Pflanzensäuren zusammenzubringen.

Salpetersaures  
Silberoxyd.

Das salpetersaure Silberoxyd im krystallisirten Zustande darzustellen, lehrte schon Geber; er sagt in seiner Schrift *de inventione veritatis*: *Dissolve Lunam (Silber) calcinatam in aqua dissolutiva (Salpetersäure, vergl. Theil III, Seite 228), quo facto, coque eam in phiala cum longo collo, non obturato ori per diem solum, usque quo consumetur ad ejus tertiam partem aquae, quo peracto pone in loco frigido, et devenient lapilli ad modum cristalli fusibiles.* — Albertus Magnus, in seiner Schrift *Compositum de compositis*, wußte, daß die Auflösung des Silbers in Salpetersäure die Haut dauernd schwarz färbt (*tingit cutem hominis nigro colore et difficulter mobili*). Unter den Jatrochemikern lenkte die Aufmerksamkeit auf das salpetersaure Silber zuerst, gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts, Angelus Sala, in seiner *Septem planetarum terrestrium spagyrica recensio*; dieses Salz heißt bei ihm *Crystalli Dianae* oder *magisterium argenti*, und er lehrte bereits durch Schmelzen den sogenannten Hölstenstein daraus bereiten. Oft auch wurde dieses Salz im krystallisirten Zustande als Silbervitriol bezeichnet (*Crystaux d'argent appelez Vitriol de Lune* heißt es bei M. Lémery, *Vitriolum argenti* bei Boerhave).

Schwefelsaures  
Silberoxyd.

Schwefelsaures Silberoxyd in Auflösung stellte Glauber dar; in seinen *Furnis novis philosophicis* (1648) sagt er: „*Solvire Rasuram Lunae* mit einem rectificirten *Oleo vitrioli*, mit Zuthun Wassers, doch nicht so viel als bei dem Marte und Venere geschehen. Oder, welches noch besser ist, *solviare* einen *Calcem Lunae*, welche aus dem *Aqua forti* entwedder mit Kupfer oder mit Salzwasser *praecipitiret* ist.“ Boyle, nach seinen *Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms*, wußte, daß das Vitriolöl mit Silberresolution einen Niederschlag giebt, welchen er, seiner Schmelzbarkeit wegen, mit dem Hornsilber verglich. Kunkel zeigte in seinem *Laboratorio chymico*, daß zur Auflösung des Silbers in Vitriolöl Hitze angewandt werden muß; von dem Niederschlage, welchen Vitriolöl mit salpetersaurer Silberresolution hervorbringt, meinte er, es sei eigentlich keine Präcipitation, sondern eine Coagulation, denn der entstehende Körper löse sich in Wasser.

Vorgänge, bei welchen sich Chlor Silber bildet, waren bereits den Alten bekannt; so z. B. mußte dieser Körper bei der Cementation silberhaltigen Goldes (vergl. Theil II, Seite 39) entstehen, und auf die Bildung von sich schwärzendem Chlor Silber scheint auch Plinius' Angabe über die Färbung des Silbers zu gehen: *Argentum medicatis aquis* (Schwefelwasser sind wohl gemeint) *inficitur, atque etiam afflatu salso, sicut in mediterraneis Hispaniae*. Eine Wahrnehmung der Bildung von violettem Chlor Silber liegt auch vielleicht dem Ausspruche zu Grunde, welchen Geber in seiner *Summa perfectionis magisterii* thut, wo er von dem Silber handelt: *Super fumum autem acutum, sicut aceti, salis armoniaci et agrestae, fit caelestinus color mirabilis*. Mit Gewisheit möchte ich auch nicht darüber entscheiden, ob folgende Stelle aus des Raymund Lull *Experimentis* auf die Bildung von Chlor Silber geht; er spricht von der Bereitung der Salpetersäure aus rohem Salpeter, und giebt den Rath: *Sed prius dictae aquae debent purgari a suo phlegmate, cum aliquanto argenti, ut pinguedo salis nitri recedat* \*). Ausdrücklich sagt aber Basilius

\* Sollte das, was von Raymund Lull hier *pinguedo salis nitri* genannt wird, Chlor Silber gewesen sein, so ist die angeführte Stelle die älteste, welche ich in Beziehung auf die Reinigung der Salpetersäure von Salzsäure kenne. Im 16. Jahrhundert war diese Reinigung gebräuchlich; Agricola giebt in seiner Schrift *de re metallica*, wo er von der Salpetersäurebereitung handelt, eine Vorschrift, nach welcher man zwar salzsäurefreies, aber dafür silberhaltiges, Scheidewasser erhält. Von dem Scheidewasser, welches man bei der Destillation von Salpeter und Bitriol erhält, soll man einen Theil in eine kleinere Flasche thun, atque in eandem injiciatur *dimidia argenti drachma, quod dissolutum aquam turbidam efficit liquidam; quae in ampullam, omnem reliquam aquam (valentem, Scheidewasser) continentem, infundatur, et quam primum feces in fundo resederint, aquis effusis auferantur, aquae vero ad usum reserventur*. Eine ähnliche Vorschrift enthalten auch des Paracelsus *Archidoxa*. Diese Operation nannte man *clarificatio per argentum*. Mehrere Schriftsteller um 1600 geben auch schon an, die so gereinigte Säure greife das Gold nicht an; aber eine annähernd richtige Angabe, auf was eigentlich diese *clarificatio* beruht, findet sich erst um 1700 etwa. Kunkel, welcher 1702 starb, sagt in seinem (erst 1716 publicirten) *Laboratorio chymico*: »Ich muß vermelden, daß wann man einen reinen sauberen Spiritum Nitri destilliren will, daß man den ersten Schuß« (die erste Krystallisation) »und schönste Krystallen« (vom Salpeter) »nehmen muß, denn der andere Schuß, wann das Wasser vom Nitro weiter eingekocht wird, hat zum östern schon ein wenig von dem Sale communi. — Der Spiritus Nitri, wie auch das Aqua fort, sind zu probiren, wenn

Chlor Silber.

Valentinus in seinen »Handgriffen«: »gemein Salz schlägt nieder das  $\text{D}$ « (Silber; vergl. die vollständige Stelle im II. Theile, Seite 292). In derselben Schrift spricht er von einem »reinen geschiedenen Silberkalk, der mit reinem Salz niedergeschlagen, und wieder wohl ausgefüßet, auch ganz trucken worden sei«; auch von einem Körper, welcher aus Silber, Salpetersäure und Kochsalz, das mit Kalk geglüht worden, erlangt werden soll, und welchen man so erhitzen soll, »daß die materia im Glas wohl fließt; dann nimms aus, so ist die Luna schön, durchsichtig und blaulecht, wie eine ultramarin«. — Deutlich handelt über den Niederschlag, welchen Kochsalzwasser mit Silberlösung hervorbringt, Libavius in seiner Alchymia (1595): *Solutio (argenti) descenditur in hunc modum; sextuplum aquae calidae, in qua momentum salis sit solutum, in vas cupreum pinguedine non infectum inmitte. Affunde aquam solutionis argenti; commisce cum ligneo bacillo, et aqua vesiculas seu bullas ejicit, argentum vero descendit instar vermiculorum casei minorum. Sine quiescere per diem medium, aut amplius, et colligitur argentum coloris coerulei, instar seri lactis. — — Calcem argenti (ita enim vocant e consueto) lava aqua dulci tepida aliquoties, ut abscedat acrimonia: sicca in levi concha; ea est calx lunae. — — Nota quod solet etiam circa fundum haerere illa calx instar nubeculae, vel pelliculae, quam possis eximere cochleari. — Sonst hieß diese Substanz damals auch lac argenti, Silbermilch; ihrer Schmelzbarkeit erwähnt Porta in seiner Magia naturalis (1567). Als Luna cornea, Hornsilber, wurde das geschmolzene Chlor Silber zuerst von Eroll in dessen Basilica chymica (1608) bezeichnet. Seiner Löslichkeit in Ammoniak erwähnt Glauber in seinen Furnis novis philosophicis (1648): »Man kann dieselbe« (Silberlösung) »mit Salzwasser niederschlagen, abfüßen und trucknen, giebt einen calcem, welcher mit gelindem Feuer schmelzet, einer sonderbahren Eigenschaft, der sich in spiritu urinae, salis armoniaci, cornu cervi, succini, fuliginis et capillorum gern auf-solviren und in gute Medicamenta bereiten läßt«. — In der eben genannten Schrift sagt er, man könne diesen Niederschlag reduciren, wenn man ihn mit lixivio salis tartari kochet, abdunste und*

---

man ein wenig  $\text{D}$ « (Silber) »darinnen solviret, als zum Exempel: ein halbes oder ganz Quentlein in einer Unzen Wasser, so kann man sehen, welches am meisten vom weißen Kalk fallen läßt, dasselbe hat am meisten Salz«.

schmelze; in seiner Pharmacopoea spagyrica (1657) rãth er aber ausdrück-  
lich, die Silbermisch, wenn man sie reduciren wolle, nicht wie einen ge-  
wöhnlichen Silberkalk zu behandeln, weil sie dann fast gãnzlich in Rauch  
aufgehen würde, sondern mit Weinstein Salz oder mit Salpeter, Weinstein  
und Schwefel zu schmelzen, und weil doch auch da etwas im Rauch davon  
geht, diesen aufzufangen. — Boyle beobachtete die Schwãrzung des Chlor-  
silbers, betrachtete aber in seinen Experimentis et considerationibus de  
coloribus (1663) als die Ursache dieser Veränderung nicht das Licht, son-  
dern die Luft. — N. Lemery rieth in seinem Cours de chymie (1675),  
das Hornsilber mittelst schwarzen Flusses (durch Erhizen von Salpeter,  
Wãnstein und Kohle erhalten) zu reduciren, Kunkel in seinem (erst 1716  
publicirten) Laboratorio chymico, Potasche zu diesem Zwecke anzuwenden,  
Marggraf 1749, das Hornsilber mit Ammoniak und Quecksilber zu be-  
handeln, und das sich bildende Amalgam zu zerlegen. — Die Zerlegung  
des Chlor Silbers durch Eisen beobachtete zuerst (1776) Sage.

Libavius, in der eben angeführten Schrift, gab an, der bei der Fãl-  
lung von Silber mit Kochsalz entstehende Niederschlag wiege weniger, als  
das angewandte Silber (solet aliquid detrimenti, ut unius drachmae in  
marca, sentiri). Daß schon Boyle das Gegentheil behauptete, und daß  
Marggraf bereits die Gewichtszunahme sehr annãhernd richtig bestimmte,  
wurde im II. Theil, Seite 69 f., erwähnt \*).

Zu dem, was ich schon oben 'Seite 199, über das Verhalten der Silber-  
salze zu Ammoniak angeführt, ist hier noch Folgendes nachzutragen. Silberoxyd + Am-  
moniak.  
Das detonirende Silberoxyd-Ammoniak scheint schon Kunkel gekannt zu  
haben; er sagt in seinem Laboratorio chymico, wo er von der Niederschla-  
gung des Silbers durch flüchtiges Laugensalz handelt: »Man soll aber wissen,  
daß: zwischen diesem jetzt gemeldten« (flüchtigem Laugensalz, welches im festen

\*) Recht genau in quantitativer Beziehung, aber irrig in qualitativer, äußerte  
sich über die Bildung des Hornsilbers schon Kunkel. In seinem Labora-  
torio chymico sagt er: »Solches« (daß manche Verbindungen schwer zu tren-  
nen sind) »sieht man bei der ☾ (Luna) »cornea, da 12 Loth ☽, 4 Loth  
Terra und Salz aus dem gemeinen Salz bei sich behãlt, welches durch Ab-  
laugen unmöglich davon zu bringen«. 12 Loth Silber nehmen aber bei  
der Verwandlung in Hornsilber um 3,93, also fast genau 4 Loth, an Ge-  
wicht zu.

Zustande, als *sal volatile urinae*, erhalten werden könne, also kohlensaures war) »und zwischen demselben, den man mit *calce viva* oder Asche macht, noch ein großer Unterschied sei, denn dieser letztere kann das Silber zum Fulmen praecipitiren, wenn es nemlich in rechter proportion bei einander ist, sonst hat es keine Noth, und geschicht selten, doch hat man sich davor zu hüten«. — Berthollet lehrte später (1788) die Darstellung des nach ihm benannten Knallsilbers kennen, und Higgins entdeckte (1795), daß sich aus der Lösung des Silberoxyds in Ammoniak Krystalle absetzen, welche er als das reine Knallsilber betrachtete.

Rothgültigerz.

Es wurde im II. Theile, Seite 93, auf das Rothgültigerz (welches unter diesem Namen schon bei *Vasilius Valentinus* erwähnt wird) als ein Mineral hingewiesen, in Beziehung auf welches schon früh Beobachtungen gemacht wurden, daß bei gleichbleibender Krystallgestalt die chemische Zusammensetzung variiren kann; hier habe ich die näheren Angaben darüber nachzutragen. Wie schon *Henczel* und *Cronstedt* behauptet hatten, dieses Mineral enthalte stets Arsenik als einen wesentlichen Bestandtheil, so gab auch *Scopoli* (1772) Silber, Schwefel, Arsenik und Eisen als seine Zusammensetzung an. *Nichtiger* bestimmte *Bergman* als wesentliche Bestandtheile Silber, Arsenik und Schwefel. Diese Zusammensetzung wurde längere Zeit als die richtige angenommen, bis in dem letzten Decennium des vorigen Jahrhunderts sehr verschiedene Resultate darüber erlangt wurden, ob in dem Rothgültigerz neben Silber und Schwefel Arsenik oder Antimon enthalten sei; das letztere behaupteten *Westrumb* (1792), *Klaproth* (1795) und *Bauquelin* (1798), das erstere der österrreichische *Berggrath J. B. Heim* (1792), *Lowitz* (1794) und *Lampadius* (1796). *Prouß* machte zuerst (1804) darauf aufmerksam, daß es zwei verschiedene Species dieser Mineralgattung gebe, wovon die eine Antimon, die andere Arsenik enthalte; doch wurde jetzt von den Meisten Antimon, und nicht Arsenik für einen wesentlichen Bestandtheil gehalten. — *Klaproth* und *Bauquelin* glaubten, daß das Rothgültigerz Sauerstoff (Antimonoxyd) enthalte. *Bonsdorff* widerlegte dies 1821, und bestimmte es als aus Schwefelantimon und Schwefelsilber bestehend. *Werner* hatte schon das in Rede stehende Mineral nach seinen äußeren Kennzeichen in lichter und dunkler Rothgültigerz eingetheilt; 1827 machte *Fuchs* wieder auf den Arsengehalt mehrerer hierher gehöriger Mineralien aufmerksam, worauf *Breithaupt*

zeigte, daß der Urseugehalt dem lichten, der Antimongehalt dem dunklen Rothgültigerz zukommt.

Der Umstand, daß das Gold meist gediegen vorkommt, und der lebhafteste Glanz dieses Metalls mußten es früh bekannt werden lassen; seine Schönheit, und daß es so leicht bearbeitbar ist, mögen ihm zuerst den höchsten Werth verschafft haben, welcher ihm stets beigelegt wurde. In den ältesten Schriften der Israeliten, die auf uns gekommen sind, wird dieses Metalls und seiner Verarbeitung bereits erwähnt. Aller Grund ist vorhanden zu glauben, daß die Kenntniß des Goldes in entferntere Zeiten hinaufreicht, als die Geschichte, und nicht die Entdeckung des Goldes, sondern nur die eines Fundortes desselben, kann gemeint sein, wenn Plinius angiebt: *Auri metalla et congluturam Cadmus Phoenix (invenit) ad Pangaeum montem: ut alii, Thoas et Eaclis in Pancheia.* Sonst rühmt Plinius von dem Golde, daß es im Feuer unveränderlich ist, und seine Unveränderlichkeit an der Luft und gegen Säuren (*super cetera non rubigo ulla, non aerugo, non aliud ex ipso quod consumat bonitatem, minuatque pondus. Jam contra salis et aceti succos, domitores rerum, constantia*). Er weiß, daß sich das Gold gediegen findet, während den anderen Metallen die regulinische Gestalt erst durch metallurgische Prozesse gegeben werden muß (*quum cetera in metallis reperta igni perficiantur, hoc statim aurum est, consummatamque materiam protinus habet, quum illa invenitur*). Die außerordentliche Dehnbarkeit des Goldes war damals schon bekannt (*nec aliud laxius dilatatur, aut numerosius dividitur, ut polle cujus unciae in septingenas et quinquagenas, pluresque bracteas, quaternum utroque digitorum, spargantur*), und daß es sich in feine Fäden ziehen läßt (*superque omnia netur, ac textitur lanæ modo*). Aber Plinius unterschied bereits richtig die Ausdehnbarkeit (Ductilität) und die Weichheit (welche sich in der Nachgiebigkeit der Form bei dem Hämmern zeigt) als zwei verschiedene Eigenschaften; nach den angeführten Stellen betrachtete er das Gold als das ausdehnbarste Metall, aber er sagt auch, von Weichheit der Substanz (*facilitas materiae*) stehe es dem Blei nach (vergl. die vollständige Stelle unten, Seite 221). — Die Vergleichung römischer Maße und Gewichte mit den unserigen ist noch immer unsicher;