Die Asparaginsäure ist nach den vorliegenden Untersuchungen als ein allen Proteinstoffen gemeinsames Zersetzungsproduct zu bezeichnen, stellt sich also neben Tyrosin und Leucin.

Chemische Veränderungen am Hildesheimer Silberfunde;

von

A. Schertel.

An den antiken Silbergefäßen, welche im October 1868 bei Hildesheim aufgefunden worden sind, konnte man eine sehr weit gehende Veränderung des Metalles beobachten. Jede Spur von Dehnbarkeit oder Zähigkeit war verschwunden; leicht konnte man die kleinsten Stücke abbrechen und die Bruchflächen hatten nicht mehr das sehnige Ansehen eines getriebenen Metalles, sondern zeigten sich meist körnig. — Da durch Gefälligkeit einige Gramme kleiner Bruchstücke in meinen Besitz gekommen waren, so stellte ich einige Versuche an, um die Ursachen dieser Veränderung aufzuklären.

Die Aussenseite der Gefäße, wo sie von den Thonschichten, zwischen welchen sie eingebettet waren, berührt wurden, bedeckte eine Kruste Chlorsilber von wechselnder Stärke. Diese Schichte zeigte sich bei genauerer Betrachtung ungleichartig. Man unterscheidet zunächst auf dem Silber eine meist sehr dünne, fast schwarze Schichte, welche sich mit dem Messer nicht schneiden lässt, sondern zerbröckelt. Die Analyse ergab 87 p.C. Silber und 12,8 p.C. Chlor; — das Halbchlorsilber enthält 85,89 p.C. Silber und 14,11 p.C. Chlor. — Auf dieser Schichte liegt eine stärkere, an Farbe hellere, mit dem Messer schneidbare, welche sich schon durch ihr Ansehen als Hornsilber bekennt; — die Analyse wies 75,43 p.C. Silber und

318 Schertel: Chemische Veränderungen

24,51 p.C. Chlor nach. — Zwischen dem Silberchlorür und dem noch unangegriffenen Metalle bemerkt man eine geringe Menge eines dunklen, wenig glänzenden Pulvers, welches in Königswasser sich löst und dann mit Oxalsäure einen purpurfarbigen Niederschlag giebt, also aus Gold besteht. Eines der Stückchen wog mit dem anhaftenden Chlorsilber 1,665 Grm.; ohne dasselbe 1,150 Grm.; es waren also stellenweise über 25 p.C. des Metalles in die Chlorverbindung übergegangen. Im Folgenden theile ich unter I. und II. die beiden Analysen mit, welche ich von zwei, verschiedenen Gefässen angehörenden, Stückchen des Metalles ausführte; die unter III. angeführte Analyse ist einer aus dem Laboratorium zu Göttingen veröffentlichten Notiz entnommen:

	I.	II.	III.
Silber	94,00	98,20	94,78
Gold	2,70	Spur	3,18
Kupfer	3,26	1,56	1,92

Aus dem geringen Kupfergehalte kann man wohl folgern, dass man eine mehr zufällige als absichtliche Legirung vor sich hat. Immerhin aber darf in dem Kupfergehalte die erste Ursache der Veränderung, welche das Metall erlitt, gesucht werden. Die Schichte Silberchlorür weist deutlich darauf hin, dass die Chloride enthaltenden, den Thon durchsickernden Wässer zuerst das Kupfer in Kupferchlorid umwandelten und dass hierauf das Kupferchlorid mit dem Silber Silberchlorür und Kupferchlorür bildete. Wenn das Kupferchlorür wieder zu Chlorid werden konnte, so vermochte es aufs Neue den Angriff auf das Silber zu unternehmen. Der aufliegende Thon liess die Flüssigkeiten in langer Berührung mit dem Metalle und so konnte mit wenig Kupfer eine grosse Menge Silbers in die Chlorverbindung übergeführt werden. Da der Thon ferner wie ein Filter das Chlorsilber zurückhielt, so bedingte er auch die starke Incrustation der Gefässe. Der langsame Fortgang des Processes ermöglichte ferner, dass das Gold, nachdem die mit ihm ver-

bundenen Silber- und Kupfertheilchen in Chlorüre verwandelt waren, als feines Pulver sich auf das noch unangegriffene Metall setzte.

Ich habe ein Frankenstück zu dünnem Bleche gewalzt und einen Theil desselben sechs Monate in einer mässig starken Lösung von Kochsalz aufbewahrt. Als ich es heraus nahm, zeigte es sich, besonders an den dünneren Stellen, brüchig. 0,830 Grm. hatten 0,027 Grm. an Gewicht verloren. Der grüne Niederschlag am Boden des Gefässes löste sich in Salpetersäure unter Gasentbindung; die Lösung bleibt weisslich getrübt. Nach dem Filtriren wurden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff 0,023 Grm. Kupfer ausgefällt. Die Legirung hatte also 27,7 p.C. ihres gesammten Kupfergehaltes abgegeben. Da das Kupfer in stärkerem Verhältnisse aus der Legirung herausgefressen wird, so muss der innige Zusammenhang der Theilchen aufgehoben sein. Hieraus erklärt sich auch die Brüchigkeit der Gefässe und man könnte von einer schlechthin „molecularen Veränderung“ Abstand nehmen. Die Praxis der Goldschmiede bietet eine hierfür beweisende Erfahrung. Sie bedienen sich, um Goldwaaren zu färben, unter anderen einer Mischung von 4 Theilen Kalisalpeter, 2 Theilen Kochsalz und 3 Theilen Salzsäure. Die beiden ersteren Bestandtheile werden mit wenig Wasser angemacht und so lange gekocht, bis die Masse fast dick ist; hierauf wird die Salzsäure zugegeben und die zu färbenden Gegenstände werden kurze Zeit in die Mischung getaucht. Dauert die Einwirkung nur um Weniges zu lange, oder ist, was vor Allem Gefahr bringt, die Mischung zu dünnflüssig, so werden die Gegenstände brüchig. Diese Erscheinung ist wohl nur durch den ungleichen Angriff zu erklären, welchem das Gold und das Kupfer der Legirung ausgesetzt sind.