

Einäschern oder durch Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat zu zerstören (S. 205) und das Kupfer im Rückstande durch die angegebenen Reaktionen nachzuweisen. Die Verwendung von Kupferfarben zur Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln ist gesetzlich untersagt.

Die quantitative Bestimmung des Kupfers geschieht entweder, indem es durch Natronlauge als Hydroxyd gefällt und durch Kochen in Kupferoxyd übergeführt wird, das nach dem Glühen gewogen wird, oder man fällt es aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Kupfersulfid und erhitzt dieses im Wasserstoffstrom im Rose'schen Tiegel, wobei es zu Kupfersulfür, Cu_2S , reduziert wird, das zur Wägung gelangt. Auch auf elektrolytischem Wege läßt sich das Kupfer sehr gut bestimmen, indem man durch die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Kupfersalzes einen elektrischen Strom schiebt, der am besten von einem Akkumulator geliefert wird. Auf der aus einem Platinblech bestehenden Kathode schlägt sich das Kupfer nieder und die Gewichtszunahme des Platinblechs gibt die Kupfermenge an.

Silber, Ag.

Atomgewicht 107,88.

Das Silber findet sich auf der Erdoberfläche in ziemlich großer Verbreitung. Es gehört zu den Edelmetallen, zu denen man außer dem Silber noch das Gold und die Metalle der Platingruppe rechnet. Auch das Quecksilber gehört nach vielen seiner Eigenschaften zu ihnen. Die Edelmetalle sind durch starken Metallglanz, hohes spezifisches Gewicht, und ein hohes Leitvermögen für Wärme und Elektrizität ausgezeichnet, sie besitzen eine kleine spezifische Wärme, oxydieren sich nicht an der Luft und werden leicht aus ihren Verbindungen in metallischem Zustande abgeschieden. Infolge ihrer geringen Neigung, Verbindungen einzugehen, finden sie sich meistens gediegen in der Natur.

Das Silber bildet in gediegenem Zustande in Erzgängen haar- und drahtförmige Gebilde oder es findet sich kristallisiert in Würfeln und Oktaedern. Von seinen Erzen sind die wichtigsten, die zur Verhüttung gelangen, der Silberglanz, Ag_2S , das Hornsilber, AgCl , und eine Anzahl Doppelverbindungen des Silbersulfids mit den Sulfiden anderer Elemente, wie Silberkupferglanz, $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$, ferner lichtet und dunkles Rotgiltigerz, $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ und $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$. Auch bildet das Silber einen steten Begleiter des Bleiglanzes, PbS , aus dem es in erheblichen Mengen gewonnen wird.

Die Hauptmenge des Silbers wird heute durch den Treibprozeß erhalten, dem das Werkblei unterworfen wird. Werkblei ist silberhaltiges Blei, das durch Reduktion silberhaltiger Bleierze oder dadurch gewonnen wird, daß Silbererze in geschmolzenes Blei eingetragen werden. Bei der Treibarbeit wird das Werkblei bei reichlicher Luftzufuhr in einem Herde aus Kalkmergel geschmolzen, wobei es zu Bleiglätte verbrennt, die aus dem Herde abfließt und auf Blei verarbeitet wird (S. 366). Das Ende der Reaktion wird daran erkannt, daß das Silber, das sich auf der Herdsohle angesammelt hat, mit starkem Glanze, dem „Silberblick“, aus der Bleiglätte hervortritt.

Durch diesen Treibprozeß wird das Silber seit den ältesten Zeiten gewonnen, später ging man dazu über, das Blei durch Schmelzen und langsames Erkalten an Silber anzureichern. Dabei kristallisiert zuerst das reine Lösungsmittel, das Blei, während sich das Silber in den am längsten flüssig bleibenden Anteilen des Bleis ansammelt. Hierauf beruht das Pattinsonieren. Neuerdings ist das Pattinsonieren durch ein Ausschüttelungsverfahren, den Parkprozeß, ersetzt worden, der davon Gebrauch macht, daß sich Zink und Blei in geschmolzenem Zustande nicht mischen, während das Silber in geschmolzenem Zink viel leichter löslich ist als in Blei. Man kann daher dem geschmolzenen Blei das Silber durch Zink entziehen. Bei der Abkühlung schwimmt die zuerst erstarrende Silber-Zinklegierung auf dem noch flüssigen Blei. Vom Zink wird das Silber durch Erhitzen in eisernen Röhren getrennt, wobei das Zink abdestilliert. Auch das Rohkupfer enthält häufig Silber, das durch Elektrolyse von ihm getrennt wird. Das reine Kupfer scheidet sich hierbei an der Kathode ab, während das Silber mit andern Beimengungen als Anodenschlamm zu Boden fällt (S. 430). Die andern Prozesse der Silbergewinnung haben geringere Bedeutung. In Mexiko wird Silber durch den Amalgamationsprozeß gewonnen. Das silbersulfidhaltige Erz wird mit Kupfersulfat und Kochsalz innig gemischt, wobei Chlorsilber und Kupfersulfid entstehen: $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuSO}_4 + 2\text{NaCl} = 2\text{AgCl} + \text{CuS} + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Durch Mischen mit Quecksilber wird das Silberchlorid reduziert: $2\text{AgCl} + 2\text{Hg} = 2\text{Ag} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$, und das Silber amalgamiert sich mit dem überschüssigen Quecksilber. Aus dem Amalgam wird das Quecksilber durch Destillation entfernt. Nach dem Verfahren von ZIERVOGEL entsteht bei geschickt geleitetem oxydierendem Rösten von silbersulfidhaltigen Erzen Silbersulfat, das durch Wasser ausgelaugt werden kann. Aus der Lösung wird das Silber durch Kupfer niedergeschlagen.

Die Hauptmengen des Silbers stammen aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika und aus Mexiko, sodann aus Deutschland, Bolivia und Australien. In Deutschland kommt namentlich der Mansfelder Bezirk und der Harz in Betracht. Der Wert des Silbers war bis zum Jahre 1902 infolge des Übergangs der meisten Staaten zur Goldwährung in beständigem Sinken begriffen, seitdem ist er wieder gestiegen. Das Wertverhältnis zwischen Silber und Gold beträgt etwa 1:40, ist aber immerwährenden Schwankungen unterworfen.

Metallisches Silber. Das Silber kristallisiert im regulären System, ist von starkem Metallglanz und in sehr dünner Schicht in durchfallendem Lichte blau. In sehr feiner Verteilung, wie es durch Reduktion aus seinen Salzen erhalten wird, stellt es ein graues bis schwarzes Pulver dar. Es schmilzt bei 960° und kann bei der Temperatur des elektrischen Ofens destilliert werden. Sein spezifisches Gewicht beträgt 10,5. Es ist elastisch, sehr dehnbar, schweißbar, und hat von allen Metallen die größte Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität. In geschmolzenem Zustande löst es Sauerstoff auf, den es beim Abkühlen wieder abgibt, wodurch die Erscheinung des Spratzens hervorgerufen wird. Gegen die Einwirkung von Wasser und Luft ist das Silber widerstandsfähig, Schwefel und Schwefelwasserstoff schwärzen es unter Bildung von Schwefelsilber. Hierauf beruht das Anlaufen silberner Gegenstände an der Luft. Salpetersäure löst es auf, ebenso konzentrierte Schwefelsäure, beide Reaktionen dienen zur

Trennung des Silbers vom Gold. Auch Kaliumcyanidlösung löst Silber leicht, man benutzt sie daher zur Entfernung von Silberflecken. Salzsäure greift es in kompakten Stücken nicht an, Silber in feiner Verteilung führt sie in unlösliches Silberchlorid über. Auch von schmelzenden Alkalien wird es nicht angegriffen, man benutzt daher silberne Schalen und Tiegel zur Ausführung von Alkalischemelzen. Chlor, Brom und Jod verbinden sich direkt mit Silber, mit Quecksilber bildet es ein Amalgam.

Das Silber findet als Münzmetall, ferner zu Tafelgeräten und Schmucksachen ausgedehnte Verwendung, doch enthält das hierzu verarbeitete Silber stets andere Metalle, namentlich Kupfer, wodurch es härter und leichter schmelzbar wird und die Eigenschaft des Spratzens verliert. Der „Feingehalt“ des Silbers wird in Tausendteilen angegeben. Die deutschen Silbermünzen enthalten 90% Silber und 10% Kupfer, besitzen also einen Feingehalt von 900. Gerätschaften können jeden beliebigen Silbergehalt aufweisen, aber als silberne Geräte mit Angabe des Feingehalts und der Firma werden sie nur gestempelt, wenn der Feingehalt wenigstens 800 beträgt, während Schmucksachen bei jedem Feingehalt gestempelt werden. Blattsilber, *Argentum foliatum*, ist das zwischen Goldschlägerhäutchen zu sehr dünnen Blättchen ausgeschlagene reine Silber. (Goldschlägerhäutchen heißen die aus der äußerst feinen Haut des Blinddarms des Rindes hergestellten Häutchen.) Das Blattsilber besitzt eine Dicke von $\frac{1}{4500}$ mm. (Über unechtes Blattsilber s. S. 257.)

Zur Bestimmung des Silbergehalts einer Legierung bediente man sich früher der Kupellation, die darin bestand, daß man eine geringe Menge der Legierung mit reinem Blei in einem porösen, aus Knochenasche gefertigten Schälchen (Kapelle) in einem Muffelofen schmolz. Die unedlen Metalle werden hierbei oxydiert, die Oxyde lösen sich in dem gleichzeitig entstehenden Bleioxyd und werden mit diesem von der porösen Gefäßwand aufgesogen, so daß nur das reine Silber zurückbleibt. Heute bestimmt man den Silbergehalt auf nassem Wege (s. unter Analytisches).

Die **Versilberung** metallener Gegenstände geschieht heute vorzugsweise auf galvanischem Wege. Hierbei benutzt man nicht eine gewöhnliche Silbersalzlösung, weil sich das Silber aus dieser schon freiwillig auf unedlen Metallen niederschlägt, aber nicht als zusammenhängender Überzug, sondern als graues Pulver. Man bedient sich daher der Auflösung eines Silbersalzes in Kaliumcyanidlösung, die das komplexe Kaliumsilbercyanid, $\text{KAg}(\text{CN})_2$, enthält, und in der sich daher keine Silberjonen, sondern Kaliumjonen und $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ -Jonen befinden. Der metallene Gegenstand wird in dem Bade mit dem negativen Pol, der Kathode, in Berührung gebracht und der Strom durch die Lösung geleitet. Die Kaliumjonen gehen nach der Kathode, doch scheidet sich dort kein Kalium ab, sondern dieses setzt sich sofort mit dem Kaliumsilbercyanid der Lösung unter Ausfällung von Silber um: $\text{K} + \text{KAg}(\text{CN})_2 = \text{Ag} + 2\text{KCN}$. Die $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ -Jonen wandern nach der aus einem Silberblech bestehenden Anode, geben ihre elektrische Ladung an den Stromkreis ab und setzen sich mit dem metallischen Silber zu Silbercyanid um: $\text{Ag} + \text{Ag}(\text{CN})_2 = 2\text{AgCN}$, das von dem Kaliumcyanid der Lösung wieder zu Kaliumsilbercyanid gelöst wird, so daß der Prozeß so lange fortgesetzt werden kann, bis das Silberblech an der Anode gelöst und alles Silber auf der Kathode niedergeschlagen ist.

Ältere Methoden der Versilberung sind die Feuer-Versilberung, die darin besteht, daß die Gegenstände mit Silberamalgam überzogen werden, worauf das Quecksilber durch Erhitzen verdampft wird, und die Versilberung auf kaltem und trockenem Wege, bei der das unedle Metall mit einem Gemisch von Silberchlorid, Kochsalz, Kreide und Pottasche gerieben wird.

Zur Versilberung von Glasplatten zur Herstellung von Spiegeln übergießt man sie mit einer ammoniakalischen Silberlösung, die mit einem organischen Reduktionsmittel, wie Traubenzucker oder Formaldehyd, versetzt worden ist. Aus einer solchen Lösung scheidet sich das Silber langsam aus und bedeckt das Glas in zu

sammenhängender Schicht als glänzender Spiegel. Diese Silberspiegel haben die früher üblich gewesenen Quecksilberspiegel verdrängt.

Bei der Darstellung von reinem Silber aus seinen Legierungen oder aus den Silberrückständen, die sich im Laboratorium ansammeln, geht man zunächst auf die Darstellung von Silberchlorid aus, das durch seine Unlöslichkeit geeignet ist, das Silber von andern Metallen zu trennen. Man löst die betreffende Legierung in Salpetersäure und fällt das Silber durch Salzsäure, Silberrückstände werden mit Königswasser behandelt und ihr Silber dadurch in Chlorid übergeführt. Das ausgewaschene Silberchlorid bringt man noch feucht in eine Porzellanschale, versetzt es mit etwas verdünnter Salzsäure und legt einige Zinkstangen hinein. Das Silberchlorid wird durch das Zink reduziert, man unterstützt die Reaktion durch mäßiges Erwärmen und sammelt schließlich das ausgeschiedene grauweiße Silber auf dem Filter. Man kann das Silber auch als kompakten Regulus erhalten, wenn man das Silberchlorid mit 1—2 T. Kaliumnatriumkarbonat in einem unglasierten Porzellantiegel schmilzt.

Auch in kolloidem Zustande ist das Silber bekannt, und zwar entsteht das Silberhydrosol (S. 213) durch elektrische Zerstäubung, indem man zwischen zwei Silberdrähten unter Wasser einen elektrischen Lichtbogen herstellt. Man erhält dann eine braune Flüssigkeit, die das kolloid gelöste Silber enthält. Aus dieser Lösung kann das Silber als Gel durch manche Zusätze, z. B. durch Alkohol, gefällt werden. Nach der Filtration löst sich das Gel in reinem Wasser wieder auf. Auch durch Reduktion des Silbers aus seiner Salzlösung kann man es in kolloidem Zustande gewinnen. Ein solches Silbergel ist das Collargol oder Argentum Credé, das namentlich in Salbenform zur antiseptischen Wundbehandlung dient und aus bläulich-schwarzen, glänzenden Lamellen besteht, die sich in 20 T. Wasser mit dunkelbrauner Farbe lösen. Durch Elektrolyte wird es aus der Lösung gefällt. Eiweißstoffe, die ebenfalls Kolloidnatur besitzen, wirken als Schutzkolloide, d. h. sie schützen das kolloide Silber vor der Ausfällung. Beim Altern der Lösungen tritt häufig von selbst Ausfällung ein, die durch das Licht sehr beschleunigt wird.

Das Collargol enthält 90 Prozent metallisches Silber und einen Eiweißzusatz, der seine Haltbarkeit erhöht. Ein Argentum colloidal, das sich nur in 50 T. Wasser löst, erhält man auf folgendem Wege. 500 ccm einer 30 proz. Ferrosulfatlösung werden mit einer Lösung von 280 g Natriumcitrat in 500 ccm Wasser gemischt. Diese Mischung gießt man unter Umrühren in 500 ccm einer 10 proz. Silbernitratlösung. Der durch wiederholtes Dekantieren mit verdünnter Natriumcitratlösung ausgewaschene Niederschlag wird in Wasser gelöst und durch absoluten Alkohol wieder gefällt.

Das Argentum colloidal erhält zur Erhöhung der Haltbarkeit einen Eiweißzusatz, doch soll der Silbergehalt wenigstens 70% betragen. Die wässrige Lösung ist undurchsichtig und erscheint im auffallenden Licht trübe. Mineralsäuren fällen das kolloide Silber aus der Lösung aus, bei der Neutralisation mit Alkalien geht es wieder in Lösung. Durch verdünnte Kochsalzlösung wird es nicht gefällt, wohl aber durch Sättigung der Lösung mit Kochsalz. Zur Gehaltsbestimmung wird 0,1 g Argentum colloidal im Porzellantiegel langsam verascht, wobei die verbrennenden Eiweißstoffe den Geruch nach verbrannten Haaren verbreiten. Der Rückstand wird mit 20 ccm Salpetersäure erwärmt, nach erfolgter Lösung (nach dem Aufhören der Entwicklung brauner Dämpfe) in ein Becherglas gespült und mit Wasser auf etwa 100 ccm verdünnt. Nach Zusatz von 5 ccm gesättigter Ferriammoniumsulfatlösung als Indikator titriert man mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniumrhodanidlösung bis zur beginnenden Rotfärbung. Da 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniumrhodanidlösung 0,01079 g Silber entspricht, so müssen wenigstens 6,5 ccm verbraucht werden, was 0,07 g Silber oder einem Silbergehalt des Argentum colloidal von 70% entspricht. (Vgl. über die Titration unter Analytisches, S. 449).

Protargol oder Argentum proteinicum ist ein in Wasser leicht lösliches Eiweißpräparat mit etwa 8% Silber. Ein kolloides Silbereiweißpräparat ist auch das Lysargin, das gegen 80 % Silber enthält. Es wird mit Hilfe der Spaltprodukte dargestellt, die aus dem Eiweiß durch Alkalien entstehen, die als Schutzkolloide wirken, so daß das kolloide Silber auch in Konzentrationen in Lösung gehalten wird, in denen es ohne Schutzstoffe ausfallen würde. Auch die Ausfällung des Silbers durch Salze wird durch die Schutzkolloide verhindert.

Das Atomgewicht des Silbers ist von besonderer Bedeutung, weil man aus dem Verhältnis, in dem sich Silber mit den Halogenen verbindet, das Atomgewicht dieser Elemente abgeleitet hat, das wieder zur Bestimmung des Atomgewichts anderer Elemente, z. B. der Alkali-metalle diente (S. 300). Die Genauigkeit aller dieser Bestimmungen hängt also von der des Silberatomgewichts ab. Man hat das Verhältnis, in dem sich Silber mit Sauerstoff verbindet, nicht direkt durch Analyse der Verbindung Ag_2O ermittelt, die bisher genaueste Feststellung erfolgte vielmehr auf folgendem Wege. Eine bestimmte Gewichtsmenge reines Silber wurde in Silbernitrat übergeführt. Hierbei ergab sich, daß 100 Gewichtsteile Ag 157,479 Gewichtsteile AgNO_3 liefern. Das auf $\text{O} = 16$ bezogene Atomgewicht des Stickstoffs ist sehr genau festgestellt und beträgt 14,010, mithin ist $\text{NO}_3 = 62,010$. Da nun das Silbernitrat 100 T. Ag und 57,479 T. NO_3 enthält, so ergibt sich das Atomgewicht des Silbers aus der Gleichung: $57,479 : 62,01 = 100 : x$, d. h. es beträgt 107,883.

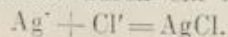
Verbindungen des Silbers.

Das Silber bildet ein einwertiges, farbloses Ion Ag^+ . In der Spannungsreihe steht das Silber zwischen Quecksilber und Platin, es besitzt daher eine geringere Neigung, in den Jonenzustand überzugehen, als die meisten andern Metalle und wird durch sie aus seinen Salzlösungen metallisch abgeschieden (S. 433). Diese Eigenschaft, leicht den Jonenzustand zu verlieren, ist ein Kennzeichen der Edelmetalle. Dieser geringen Elektroaffinität entspricht die Neigung zur Bildung komplexer Salze (S. 438). Das Silber zeigt hierin große Ähnlichkeit mit dem Kupfer, indem es sowohl mit Ammoniak, als mit Cyan komplexe Ionen bildet. Von allen Verbindungen des Silbers ist das Silbersulfid, Ag_2S , die am wenigsten lösliche, in Wasser praktisch unlöslich sind ferner das Chlorid, Bromid, Jodid, Cyanid und Rhodanid, doch gibt es für alle diese Verbindungen Lösungsmittel, die sie in komplexe Verbindungen überführen. Die meisten Silbersalze werden durch das Licht zersetzt, wobei sie sich schwärzen, da sich metallisches Silber in sehr feiner Verteilung ausscheidet.

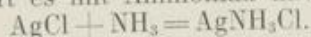
Die Verbindungen des Silbers spielen eine wichtige Rolle in der Photographie, ferner dienen sie zu medizinischen und kosmetischen Zwecken, Haarfärbemittel enthalten sehr häufig Silbersalze. Die löslichen Silbersalze fällen Eiweiß und wirken daher als Ätzmittel, auch besitzen sie stark antiseptische Wirkung. Bei innerer Darreichung sollen sie auch eine Wirkung auf das Zentralnervensystem ausüben. Bei lange andauernder Einnahme kleiner Mengen von Silberverbindungen wird metallisches Silber in feinsten Verteilung im Bindegewebe der Haut abgelagert, die dadurch eine nie mehr verschwindende schiefergraue Färbung annimmt (Argyrie).

Die Löslichkeit der Halogenverbindungen des Silbers nimmt mit zunehmendem Atomgewicht der Halogene, also in der Reihenfolge AgF , AgCl , AgBr , AgI ab. Das Silberfluorid ist leicht löslich, während es die drei andern Verbindungen so wenig sind, daß sie praktisch als unlöslich gelten, auch in Salpetersäure lösen sie sich nicht.

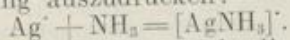
Silberchlorid. AgCl , wird als weißer, käsiger Niederschlag aus der Lösung eines Silbersalzes durch ein lösliches Chlorid gefällt:



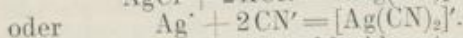
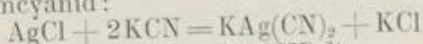
Wegen seiner Schwerlöslichkeit dient dieser Niederschlag sowohl zur Erkennung von Silberjonen, als auch von Chlorjonen. Das Silberchlorid kommt auch in festen Stücken in der Natur vor und führt dann den Namen Hornsilber. Es hat das spezifische Gewicht 5,5 und schmilzt bei 480°. In Wasser ist es nur in äußerst geringer Menge löslich, doch hängt die Löslichkeit von seinem Zustande ab, das frisch gefällte, käsiges Silberchlorid ist viel leichter löslich als das nach einiger Zeit daraus entstehende körnige. Starke Salzsäure und gesättigte Lösungen von Chloriden lösen es hingegen reichlich, wobei sich vermutlich komplexe Ionen bilden. Auch in Ammoniak, Kaliumcyanid und Natriumthiosulfat löst es sich leicht unter Bildung komplexer Verbindungen. So reagiert es mit Ammoniak nach der Gleichung:



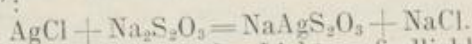
Die Auflösung erklärt sich dadurch, daß die sehr geringe Menge des Silberchlorids, das sich in Lösung befindet, in die Ionen Ag^+ und Cl^- dissoziiert ist; indem nun die Silberjonen mit Ammoniak zu dem komplexen Ion $[\text{AgNH}_2]^+$ zusammentreten, wird die Lösung für Silberchlorid ungesättigt, so daß ein neuer Anteil des Niederschlags in Lösung geht, der wieder in derselben Weise umgesetzt wird, bis schließlich der ganze Niederschlag in die lösliche komplexe Verbindung übergeführt ist (S. 126 und 152). Der Vorgang ist demnach durch die Ionengleichung auszudrücken:



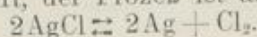
Durch dieselbe Überlegung erklärt sich die Auflösung des Silberchlorids in Kaliumcyanid:



Natriumthiosulfat löst das Silberchlorid unter Bildung des komplexen Anions $[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-$:



Das Chlorsilber besitzt starke Lichtempfindlichkeit, es wird im Licht lila, violett und schließlich schwarzgrau, wobei Chlor abgespalten wird. Andererseits wird fein verteiltes Silber durch Chlor in Chlorsilber übergeführt, der Prozeß ist also umkehrbar:



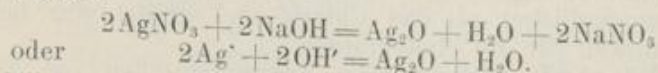
Silberbromid, AgBr, fällt aus den Lösungen der Silbersalze durch lösliche Bromide. Es unterscheidet sich von dem Chlorid durch seine gelbliche Farbe und die geringere Löslichkeit in Ammoniak. Gegen Kaliumcyanid und Natriumthiosulfat verhält es sich ebenso wie das Chlorid. In Wasser ist es noch weniger löslich als dieses, was zur Folge hat, daß man Chlorsilber durch Schütteln mit einer Lösung von Kaliumbromid in Bromsilber überführen kann. Es vollzieht sich hierbei die Reaktion $\text{AgCl} + \text{Br}^- = \text{AgBr} + \text{Cl}^-$. Silberbromid ist bei weitem lichtempfindlicher als das Chlorid und besitzt eine hervorragende Wichtigkeit für die Photographie.

Silberjodid, AgJ, entsteht beim Zusammentreffen von Silberjonen mit Jodjonen. Es ist gelb, in Ammoniak nicht und auch in Natriumthiosulfat nur wenig löslich, leicht löslich hingegen in konzentrierter Kaliumjodidlösung unter Bildung des komplexen Salzes KAgJ_2 und in Kaliumcyanidlösung. Da es das am wenigsten lösliche der Silberhalogenide ist, so kann man Chlor- und Bromsilber durch Schütteln mit Kaliumjodidlösung in Silberjodid überführen.

Photographie. Auf der Lichtempfindlichkeit der Silberhalogenverbindungen beruht die Photographie. Die lichtempfindlichste aller Silberverbindungen ist das Bromsilber, das in den Gelatinetrockenplatten und den Negativfilmen heute allgemein zur Bilderzeugung benutzt wird. Zur Herstellung der Negativtrockenplatten versetzt man eine Lösung von Kaliumbromid, in der man unter Erwärmen Gelatine aufgelöst hat, mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat, wobei Silberbromid in sehr feiner Verteilung entsteht, das in der Gelatinelösung emulgiert bleibt. Nach dem Erkalten und Erstarren wird die Masse in Streifen geschnitten und zur Entfernung des Kaliumnitrats ausgewaschen. Die gewaschene Emulsion wird geschmolzen und auf Glasplatten gegossen. Alle diese Operationen müssen im Dunkeln geschehen. Wird die Platte jetzt in der Kammer dem durch die Objektivlinse erzeugten Bild ausgesetzt, so wird das Bromsilber je nach der Intensität des Lichts an den einzelnen Stellen des Bildes mehr oder weniger reduziert. Die Exposition wird aber nicht so lange fortgesetzt, bis eine sichtbare Schwärzung der Platte eintritt, vielmehr erscheint sie nach der Belichtung scheinbar unverändert, sie trägt ein sogenanntes „latentes“ Bild. Man nimmt an, daß an den belichteten Stellen eine unvollständige Reduktion des Bromsilbers unter Bildung von Halbbromsilber (Silbersubbromid), Ag_2Br , stattgefunden hat, und daß dieses einer völligen Reduktion durch chemische Einflüsse viel leichter zugänglich ist als das unveränderte Silberbromid. Die Sichtbarmachung des Bildes, die „Entwicklung“, geschieht dadurch, daß man die exponierte Platte in die Lösung eines Reduktionsmittels bringt. Die Reduktion des Bromsilbers tritt jetzt an den Stellen zuerst ein, wo sie durch die Wirkung des Lichts schon begonnen hat, so daß das latente Bild in ein sichtbares verwandelt wird. Dieses Silberbild wird dadurch haltbar gemacht, daß an den noch vorhandene Rest von unverändertem Bromsilber durch Baden der Platte in einer Lösung von Natriumthiosulfat (Fixiersalz) aufgelöst wird. Als Reduktionsmittel zum Entwickeln des Bildes diente früher allgemein Kaliumferrooxalat, heute werden die organischen Entwickler, wie Hydrochinon und viele andere, bevorzugt. Das auf diesem Wege gewonnene Glasbild ist ein „Negativ“, d. h. es zeigt Helligkeit und Dunkelheit im umgekehrten Verhältnis des photographierten Gegenstandes, da die belichteten Stellen durch das ausgeschiedene Silber dunkel sind, während die Glasplatte an den nicht belichteten Stellen klar durchsichtig ist. Um es in ein „Positiv“ zu verwandeln, wird das Negativ auf ein Kopierpapier gelegt und dieses dem Licht ausgesetzt. Das Kopierpapier ist mit einer chloresilberhaltigen Albumin- oder Zelloidinschicht bedeckt. Es entsteht hierbei ein rotes Bild, das vermutlich aus kolloidem Silber besteht, und das durch Baden des Papiers in sehr verdünnter Gold- oder Platinlösung dunklere, angenehmere Töne erhält. Diese „Tonung“ des Bildes beruht darauf, daß das Silber Gold oder Platin aus der Lösung auf sich niederschlägt. Schließlich wird auch das Positiv, um es durch Entfernung des unveränderten Chloresilbers haltbar zu machen, in Natriumthiosulfatlösung gebadet. Die Silbersalze sind gegen blaues Licht am meisten empfindlich, nach dem roten Ende des Spektrums hin nimmt die photographische Wirkung des Lichts schnell ab, hingegen sind die ultravioletten Strahlen, die jenseits des blauen Spektrums liegen und für das Auge nicht mehr wahrnehmbar sind, noch von starker chemischer Wirksamkeit. Um die Gelatineplatten auch für die roten und gelben Strahlen empfindlich zu machen (orthochromatische Platten), färbt man die Gelatineemulsion mit einem organischen Farbstoff, der die Strahlen, für die man die Platte sensibilisieren will, absorbiert, wodurch das Bromsilber für sie Lichtempfindlichkeit gewinnt.

Dieselbe Wirkung, wie die Lichtstrahlen, üben Radiumstrahlen und Röntgenstrahlen auf die photographische Platte aus.

Silberoxyd, Ag_2O , fällt aus den Lösungen der Silbersalze durch eine Lauge als brauner Niederschlag. Das Silberhydroxyd, AgOH , dessen Bildung erwartet werden sollte, zerfällt sofort in Silberoxyd und Wasser:



Das Silberoxyd ist in Wasser sehr wenig löslich, doch besitzt die Lösung alkalische Reaktion, sie enthält also Hydroxyljonen, d. h. die in ihre Ionen dissoziierte Verbindung AgOH . Das Silberhydroxyd ist demnach eine starke Base, was sich auch daraus ergibt, daß die Salze des Silbers mit starken Säuren neutrale Reaktion besitzen, also nicht hydrolytisch gespalten werden. Beim Erhitzen zerfällt das Silber-

oxyd in Silber und Sauerstoff. In Ammoniak ist es löslich, beim Verdunsten dieser Lösung oder auf Zusatz von Alkohol scheiden sich schwarze, glänzende Kristalle ab, die das BERTHOLLET'sche Knallsilber darstellen, und die bei Berührung mit Heftigkeit explodieren. Ihre Zusammensetzung ist zweifelhaft, vielleicht sind sie als Silbernitrid, Ag_3N , aufzufassen.

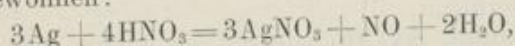
Silberperoxyd, Ag_2O , entsteht als schwarze, unbeständige Verbindung bei der Einwirkung von Ozon auf Silber.

Silbersulfid, Ag_2S , bildet sich durch direkte Vereinigung von Silber mit Schwefel oder als schwarzer Niederschlag durch Fällung einer Silberlösung durch Schwefelwasserstoff. Auch metallisches Silber wird durch Schwefelwasserstoff geschwärzt, worauf die Braunfärbung silberner Teelöffel durch faule Eier beruht. Das Silbersulfid ist in Wasser unlöslich, auch in Ammoniak und Natriumthiosulfat löst es sich nicht, wohl aber in Salpetersäure. In konzentrierter Kaliumcyanidlösung löst es sich zu Kaliumsilbercyanid, $\text{KAg}(\text{CN})_2$, während umgekehrt aus verdünnter, silberhaltiger Cyankaliumlösung durch Schwefelwasserstoff Silbersulfid gefällt wird. Nur durch einen großen Überschuß von Kaliumcyanid wird die geringe Menge der Silberjonen, die das Schwefelsilber in Lösung schiebt, durch Überführung in das Anion $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ so vollständig beseitigt, daß zur Herstellung des Gleichgewichts neues Schwefelsilber in Lösung gehen muß, was schließlich zur Auflösung des ganzen Niederschlages führt.

Verbindungen des Silbersulfids mit andern Sulfiden kommen vielfach als Mineralien in der Natur vor, z. B. Silberkupferglanz, $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{CuS}$, und Rotgiltigerz, $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ und $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$.

Silbersulfat, Ag_2SO_4 , entsteht durch Auflösen von Silber in Schwefelsäure. Es bildet ein farbloses Salz, das sich bei 100° in 70 T. Wasser löst.

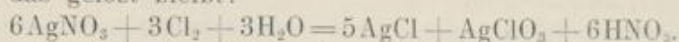
Silbernitrat, AgNO_3 , Argentum nitricum, Höllenstein, ist als chemisches Reagens und als Medikament das wichtigste Silbersalz. Es wird durch Auflösen von Silber in Salpetersäure und Kristallisieren der Lösung gewonnen:



bildet farblose, rhombische Kristalle vom spezifischen Gewicht 4,3 und schmilzt bei 208° . Es löst sich sehr leicht in Wasser, und zwar nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur sehr schnell zu. Es lösen 100 T. Wasser bei 0° 115 g, bei 20° 160 g, bei 50° 400 g und bei 100° 910 g Silbernitrat. Die wässrige Lösung reagiert neutral. Von Weingeist erfordert es in der Kälte 10, in der Siedehitze 5 T. zur Lösung. Das Salz ist sowohl in festem, als in gelöstem Zustande bei Abwesenheit reduzierend wirkender organischer Substanzen lichtbeständig, aber unter der Einwirkung von Staub oder andern Unreinigkeiten wird es reduziert und färbt sich dunkel. Es hat bitteren, metallischen Geschmack und ätzt die Haut.

Als Höllenstein oder Lapis infernalis ist das Silbernitrat ein viel gebrauchtes Ätzmittel und Antiseptikum. Infolge der reduzierenden Einwirkung der organischen Substanz verursacht der Höllenstein auf Wäsche und Haut schwarze Flecken und wird aus demselben Grunde als „unauslöschliche Tinte“ benutzt. Solche Flecken lassen sich durch Befeuchten mit Kaliumcyanidlösung oder durch Betupfen mit Jod-

tinktur und Auswaschen mit Natriumthiosulfatlösung entfernen. Das Silbernitrat ist das übliche Reagens auf Chlor-, Brom- und Jodjonen, mit denen es in Salpetersäure unlösliche Niederschläge gibt. Versetzt man hingegen die Lösung des Silbernitrats mit Chlorwasser, so fällt auch Silberchlorid aus, aber es entsteht gleichzeitig Silberchlorat, AgClO_3 , das gelöst bleibt:



Mit den Alkalinitraten bildet das Silbernitrat Doppelsalze, z. B. $\text{KNO}_3 \cdot \text{AgNO}_3$.

Darstellung. Reines Silber (S. 441) wird in etwas mehr als der berechneten Menge verdünnter Salpetersäure (unter dem Abzuge) unter Erwärmen gelöst, die Lösung wird zur Entfernung der Salpetersäure zur Trockne verdampft und das Salz aus heißem Wasser umkristallisiert. Zur Darstellung des *Argentum nitricum fusum* wird es in einer Porzellanschale geschmolzen und in die hierzu bestimmten Formen gegossen. Das gewöhnliche Silber enthält in der Regel Kupfer. Hiervon kann man es nach Umwandlung in das Nitrat durch Schmelzen befreien, wobei das Kupfernitrat unter Hinterlassung von Kupferoxyd zerlegt wird, während das Silbernitrat unverändert bleibt und durch Umkristallisieren rein erhalten wird.

Die Prüfung des Silbernitrats auf fremde Metallsalze gestaltet sich sehr einfach. Aus seiner wässrigen Lösung wird das Silber durch Salzsäure gefällt, das Filtrat darf beim Eindampfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Bei der Aufbewahrung des Präparates ist vor allem nötig, es vor Staub und Schwefelwasserstoff zu schützen, der Vorsicht halber wird man es auch vor Licht geschützt aufbewahren.

Eine durch Zusammenschmelzen dargestellte und in Stäbchenform gegessene Mischung von 1 T. Silbernitrat und 2 T. Kaliumnitrat ist unter dem Namen *Argentum nitricum cum Kalio nitrico* oder salpeterhaltiges Silbernitrat in Gebrauch. Es wirkt milder als das reine Silbernitrat. Der Kalisalpeter muß frei von Natronsalpeter sein, da das Präparat sonst hygroskopisch ist. Die Stäbchen sind im Gegensatz zu denen aus reinem Silbernitrat im Bruche nicht strahlig-kristallinisch, sondern porzellanartig. Über die Feststellung des Silbergehalts s. unter Analytisches.

Silbernitrit, AgNO_2 , salpetrigsaures Silber, wird als gelblicher Niederschlag aus den Lösungen des Silbernitrats durch Kaliumnitrit gefällt. Es schwärzt sich am Licht und zersetzt sich beim Erhitzen in Silber und Silbernitrat.

Silberkarbonat, AgCO_3 , entsteht als weißes Pulver beim Fällen einer Silbernitratlösung mit Kaliumkarbonat. Es ist lichtempfindlich und zerfällt schon bei 200° in Silberoxyd und Kohlendioxyd.

Silberphosphate s. S. 197.

Analytisches. Die Silberverbindungen sind leicht reduzierbar, sie liefern alle beim Glühen vor dem Lötrohr auf Kohle mit Soda ein weißes, dehnbare Metallkorn ohne Beschlag.

Aus den Lösungen seiner Salze wird das Silber durch Zink, Blei, Eisen, Kupfer, wie überhaupt durch alle Metalle, die in der Spannungsreihe vor ihm stehen, als schwarzgraues Metallpulver ausgefällt (S. 433). Hierdurch kann man einen unechten Gegenstand von echtem Silber unterscheiden, indem man ihn mit einer Silbernitratlösung betupft. Reines Silber bleibt blank, andere Metalle schwärzen sich an der betupften Stelle. Hierzu kann auch das Verhalten des Silbers gegen Chromsäure dienen, deren Lösung auf echtem Silber einen rotbraunen Fleck von Silberchromat, Ag_2CrO_4 , hervorruft.

Natronlauge fällt aus den Lösungen der Silbersalze braunes Oxyd, Ag_2O . Verdünntes Ammoniak fällt zunächst ebenfalls Silberoxyd, das

sich im Überschuß des Ammoniaks zu dem komplexen Jon $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ löst. Die Bildung dieses Jons ist die Ursache, daß sich mit Ausnahme von Ag_2S , Ag_2S und $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ alle Silbersalze in Ammoniak lösen. Salzsäure und lösliche Chloride fallen in Salpetersäure unlösliches Silberchlorid. Kaliumbromid fällt gelbliches AgBr , Kaliumjodid gelbes AgJ . Über die Löslichkeit dieser Niederschläge in verschiedenen Reagenzien s. S. 445. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes, in Ammoniak unlösliches, in Salpetersäure lösliches Silbersulfid, Ag_2S . Kaliumcyanid fällt weißes Silbercyanid, AgCN , das sich im Überschuß des Fällungsmittels zu Kaliumsilbercyanid, $\text{KAg}(\text{CN})_2$, löst. Unter Bildung dieses komplexen Salzes sind sämtliche Silberverbindungen in Kaliumcyanid löslich, Silbersulfid jedoch nur bei einem großen Überschuß von Kaliumcyanid (S. 447). Phosphorsäure oder Phosphate erzeugen in einer neutralen Silberlösung einen gelben, in Ammoniak und in Salpetersäure löslichen Niederschlag von Silberphosphat, Ag_3PO_4 , Kaliumchromat erzeugt einen rotbraunen, in Essigsäure unlöslichen, in Salpetersäure und in Ammoniak löslichen Niederschlag von Silberchromat, Ag_2CrO_4 .

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung fällt man das Silber aus salpetersaurer Lösung durch Salzsäure als Silberchlorid.

Maßanalytische Bestimmung des Silbers und Verwendung des Silbers zur maßanalytischen Bestimmung der Halogene. Eine $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung dient zur titrimetrischen Bestimmung löslicher Chloride, Bromide und Jodide. Das Molekulargewicht des Silbernitrats beträgt 169,9, eine $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung enthält als 16,99 g AgNO_3 im Liter. Handelt es sich z. B. um die Bestimmung des Chlorgehalts einer Natriumchloridlösung, so läßt man so lange von der Silbernitratlösung aus der Bürette zufließen, bis das gesamte Chlor als AgCl ausgefällt ist und berechnet aus dem Verbrauch der Silberlösung die Menge des Chlors. Nach der Gleichung: $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$ entspricht ein Mol (169,9 g) Silbernitrat einem Mol Natriumchlorid oder einem Grammatom (35,45 g) Chlor, ein ccm der $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung fällt also 0,00345 g Chlor. Um genauer zu erkennen, wann alles Chlor gefällt ist, versetzt man die Chlornatriumlösung vor der Titration mit einigen Tropfen einer Lösung von Kaliumchromat. Diese gibt mit Silbernitrat einen rotbraunen Niederschlag von Silberchromat, Ag_2CrO_4 , der aber nicht so schwer löslich ist, als das Silberchlorid und daher erst entsteht, wenn die Lösung keine Chlorjone mehr enthält. Das erste Auftreten einer beim Umrühren nicht mehr verschwindenden roten Färbung ist das Zeichen dafür, daß das gesamte Chlor als Silberchlorid ausgefällt ist. (Methode nach MOHR.)

Auf demselben Wege kann man auch das Silber selbst quantitativ bestimmen, indem man die neutrale Silberlösung mit einem Überschuß einer $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumchloridlösung versetzt (5,846 g NaCl in einem Liter). Eine dem vorhandenen Silber entsprechende Menge Chlor wird als Silberchlorid gefällt, der Rest bleibt als Chlorjon in Lösung und wird wie angegeben mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung bestimmt. Aus der Differenz der zugesetzten und der durch die Titration gefundenen Menge Chlor ergibt sich, wieviel zur Ausfällung des Silbers verbraucht worden ist.

Die $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung erhält man durch Auflösen von genau 16,99 g reinem Silbernitrat zu einem Liter, oder besser, indem man zunächst eine etwas stärkere Silbernitratlösung herstellt und sie gegen eine $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumchloridlösung einstellt. Diese bereitet man durch Auflösung von 5,846 g scharf getrocknetem, chemisch reinem Natriumchlorid zu einem Liter. Von dieser Lösung pipettiert man 20 ccm in ein Becherglas, gibt einige Tropfen Kaliumchromatlösung hinzu und läßt die Silberlösung aus einer Bürette bis zur bleibenden Rötung zufließen. Aus dem Resultat der Titration ersieht man, wie stark die Silberlösung zu verdünnen ist, um eine $\frac{1}{10}$ -Normallösung darzustellen.

Zur Bestimmung des Silbergehalts einer Legierung dient das VOLHARDT'sche Verfahren, das gestattet, Silber auch in salpetersaurer Lösung zu bestimmen. Man stellt von etwa 0,4–0,5 g der Legierung eine Lösung in Salpetersäure her, aus der man die bei der Auflösung entstehenden niederen Stickstoffoxyde durch Abdampfen entfernt. Rhodankalium oder Rhodanammonium gibt mit löslichen Silbersalzen einen in Salpetersäure unlöslichen weißen Niederschlag von Silberrhodanid, AgCNS , versetzt man daher die saure Silberlösung mit einer Rhodanlösung von bekanntem Gehalt, so

kann man die Menge des Silbers bestimmen, wenn man den Punkt zu erkennen vermag, wo alles Silber ausgefällt ist. Als Indikator dient Eisenammoniumsulfat (Ferriammoniumsulfat). Ferrisalze geben mit Rhodansalzen dunkelrotes Ferrirhodanid, $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, das aber erst entsteht, wenn kein Rhodan mehr zur Bildung von Silber-rhodanid verbraucht wird. Das Auftreten der roten Farbe zeigt also das Ende der Reaktion an.

Man gibt zu der auf etwa 200 ccm verdünnten salpetersauren Lösung 5 ccm gesättigte Ferriammoniumsulfatlösung und läßt aus einer Bürette unter stetem Umrühren $\frac{1}{10}$ -Normal-Rhodanammiumlösung zufließen, bis bleibende Rotfärbung eintritt. Aus der Gleichung: $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{CNS} = \text{AgCNS} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ ergibt sich, daß 1 Mol Rhodanammium einem Mol (169,9 g) Silbernitrat oder einem Grammatom (107,9 g) Silber entspricht, ein Liter der $\frac{1}{10}$ -Normal-Rhodanlösung entspricht also 10,79 g und 1 ccm entspricht 0,01079 g Silber. Nach dieser Methode kann man auch Chloride in saurer Lösung bestimmen. Man gibt zu der auf etwa 200 ccm verdünnten Lösung des Chlorids einen Überschuß von $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung, sodann 5 ccm Ferriammoniumsulfatlösung und soviel Salpetersäure, daß die Lösung farblos ist (die Färbung rührt von der Hydrolyse des Ferrisalzes, die durch die Salpetersäure zurückgedrängt wird), und titriert den Überschuß des Silbers mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Rhodanlösung. Die Rhodanlösung stellt man nicht durch Abwiegen von $\frac{1}{10}$ Mol NH_4CNS und Auflösen zu einem Liter her, da das Salz stets feucht ist, sondern man löst ca. 9 g davon in einem Liter Wasser und bestimmt den Gehalt dieser Lösung mit einer $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung, indem man 25 ccm von dieser in einem Becherglase auf 200 ccm verdünnt, mit 5 ccm Eisenaunlösung und mit Salpetersäure versetzt und mit der Rhodanlösung titriert.

Die Halogenbestimmungen sowohl nach MOHR, als nach VOLHARDT, werden von den Arzneibüchern zur Gehaltsbestimmung der Bromide und Jodide angewandt. Hierbei ist zu beachten, daß z. B. ein chlorhaltiges Kaliumbromid mehr Silbernitrat verbraucht, als reines Kaliumbromid, da das Atomgewicht des Chlor niedriger ist, als das des Broms, und mithin 1 g Chlor mehr Silber bindet, als 1 g Brom.

Gold, Au.

Atomgewicht 197,2.

Der Charakter der Edelmetalle ist beim Gold am stärksten ausgeprägt. Es kommt daher fast nur gediegen in der Natur vor und ist aus diesem Grunde auch schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Es findet sich entweder auf primärer Lagerstätte als „Berggold“ in Quarzgängen oder auf sekundärer Lagerstätte in Form von Staub und Körnern als „Waschgold“, das seine Entstehung der allmählichen Zerstörung der goldhaltigen Gesteinsmassen durch Atmosphäre und Wasser verdankt und dadurch in die Flußsande und Sandablagerungen der goldführenden Gegenden gekommen ist. Gold findet sich in allen Erdteilen, am reichlichsten in Amerika, Australien und Südafrika, wo die erst 1854 entdeckten Goldfelder Transvaals in kurzer Zeit große Bedeutung erlangt haben. Am seltensten ist es in Europa, wo Ungarn und Siebenbürgen die ergiebigsten Länder sind. Als das goldreichste Land Amerikas galt bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts Brasilien, seitdem ist die dortige Produktion durch die Kaliforniens weit überflügelt worden. Beinahe ebenso lange kennt man auch die Goldfelder Australiens, wo namentlich Neusüdwales und Viktoria reiche Erträge liefern. Die Weltproduktion an Gold ist seit 100 Jahren außerordentlich gewachsen, in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts betrug sie im Jahre durchschnittlich 23000 kg, 1908 778000 kg.

Die Gewinnung des Goldes geschieht entweder auf mechanischem oder chemischem Wege. Aus Gesteinen, die gediegenes Gold in nicht allzu feiner Verteilung führen, wird es durch einen einfachen Schlämmprozeß gewonnen, wobei es sich vermöge seines hohen spezi-