

einer quantitativen Untersuchung des Messings die Auflösung desselben mit Kali behandelt. Die Trennung beider Oxyde in der Auflösung wird vollständig und leicht durch Schwefelwasserstoffgas bewerkstelligt, wenn dieses durch die saure Auflösung beider Oxyde geleitet wird.

Durch das Schwefelwasserstoffgas trennt man in sauren Auflösungen das Kupferoxyd von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Eisens und des Mangans. Auch vom Zinkoxyde trennt man das Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoffgas, doch muß dann die Auflösung etwas stärker sauer gemacht werden, damit kein Schwefelzink neben dem Schwefelkupfer gefällt wird; ferner scheidet man das Kupferoxyd noch durch Schwefelwasserstoffgas von den Erden und den Alkalien.

XXIV. Silber.

Bestimmung des Silbers und des Silberoxyds. — Das Silberoxyd kann mit großer Genauigkeit und leichter, als viele der übrigen Oxyde, von andern Substanzen getrennt und quantitativ bestimmt werden. Aus einer Auflösung wird das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber, welches unauflöslich ist, niedergeschlagen. Hierbei hat man weiter keine Vorsichtsmaßregel zu beobachten, als die Auflösung vor der Fällung des Chlorsilbers durch etwas Salpetersäure sauer zu machen. Aus einer neutralen Auflösung setzt sich das gebildete Chlorsilber nicht so gut ab, und ammoniakalisch darf sie nicht sein, da bei einem Ueberschuß des Ammoniaks gar kein Chlorsilber niedergeschlagen wird. Hat man eine stark concentrirte Silberoxydauflösung, so muß man sie nicht mit sehr starker Chlorwasserstoffsäure behandeln, weil dann ein Ueberschuß derselben etwas Chlorsilber auflösen könnte, das indessen vollständig niederfällt, wenn die Auflösung mit Wasser verdünnt wird.

Es ist genauer, zur Fällung des Silberoxyds Chlor-

wasserstoffsäure anzuwenden, und nicht Auflösungen von Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorwasserstoff-Ammoniak; denn von diesen kann besonders das letztere Spuren von Chlorsilber auflösen, vorzüglich, wenn es in grosser Quantität hinzugesetzt wird. Ist bei der Fällung des Chlorsilbers die Gegenwart von vielem Chlorwasserstoff-Ammoniak, Chlorkalium oder Chlornatrium nicht zu vermeiden, was wohl der Fall sein kann, so ist es, nach Gay-Lussac und Liebig (*Annal. de Chimie, T. XXV. p. 289.*), gut, die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit beinahe bis zur Trockniß abzudampfen, und dann auf den Rückstand Salpetersäure zu gießen; erhitzt man nun das Ganze, so verwandeln sich die alkalischen Chlormetalle in salpetersaure Salze, während die kleine Menge des Chlorsilbers unverändert bleibt, und sich nicht auflöst, wenn das Ganze mit Wasser verdünnt wird.

Ehe man den Niederschlag des Chlorsilbers von der Flüssigkeit abfiltrirt, ist es gut, das Ganze mäfsig zu erwärmen, weil dann das Chlorsilber sich besser senkt; indessen auch nicht erwärmt, setzt sich das Chlorsilber nach einiger Zeit vollständig ab. Nach dem Filtriren muß man den Niederschlag anfangs mit Wasser aussüßen, das sehr schwach durch Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist. Denn wird es mit reinem Wasser übergossen, so pflegt zuerst etwas Chlorsilber milchicht durch's Filtrum zu gehen und als eine Wolke die abfiltrirte Flüssigkeit zu bedecken; nachher läuft das Wasser klar durch's Papier. Nicht immer indessen geschieht das Milchichtwerden des Aussüßungswassers, besonders dann nicht, wenn die Flüssigkeit vor dem Filtriren stark erwärmt worden ist; man kann es aber immer vermeiden, wenn das erste Aussüßungswasser schwach säuerlich gemacht wird.

Das Chlorsilber muß nach dem Aussüßen sehr gut getrocknet werden; dann schüttet man es in einen gewogenen Porcellantiegel, und reinigt das Filtrum so gut wie

möglich davon; dieses verbrennt man hierauf auf einem Platindeckel zu Asche, und bedeckt mit demselben den kleinen Porcellantiegel, worin das Chlorsilber geschmolzen und nach dem Erkalten gewogen wird. Wenn das Chlorsilber nicht vollkommen durch's Trocknen von aller Feuchtigkeit befreit worden ist, so spritzt es beim Schmelzen, wodurch ein Verlust verursacht wird. Aus dem Gewichte des erhaltenen Chlorsilbers berechnet man die Menge des Silberoxyds oder des Silbers.

Trennung des Silberoxyds von den Oxyden anderer Metalle, von Erden und Alkalien. — Durch Chlorwasserstoffsäure kann man das Silberoxyd nicht nur vollständig aus einer Auflösung niederschlagen, sondern auch von allen den Oxyden trennen, die bisher abgehandelt worden sind; denn alle Metalle dieser Oxyde bilden Verbindungen mit Chlor, die auflöslich im Wasser sind. Selbst Bleioxyd kann vom Silberoxyd gut durch Chlorwasserstoffsäure getrennt werden; es ist dann aber gut, die Auflösung vor dem Zusatz der Chlorwasserstoffsäure mit sehr vielem Wasser zu verdünnen, weil das Chlorblei im Wasser schwer löslich ist.

Das Silberoxyd kann aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, und aus einer ammoniakalischen Auflösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak vollständig niedergeschlagen werden. Man pflegt indessen auf diese Weise das Silberoxyd nur niederzuschlagen, wenn es von Substanzen getrennt werden soll, von denen erst weiter unten die Rede sein kann, obgleich es sehr gut durch Schwefelwasserstoffgas von den Oxyden des Urans, Nickels, Kobalts, Zinks, Eisens und Mangans, so wie von den Erden und Alkalien in sauren Auflösungen getrennt werden kann.

Man kann das durch Schwefelwasserstoffgas erhaltene Schwefelsilber auf einem gewogenen Filtrum filtriren, trocknen und wägen, und daraus die Menge des Silbers berechnen. Glaubt man indessen, dafs neben dem

Schwefelsilber noch Schwefel niedergefallen ist, wie dies der Fall ist, wenn Eisenoxyd in der Auflösung war, so digerirt man das Schwefelsilber mit dem Filtrum mit Salpetersäure so lange, bis der abgeschiedene Schwefel von gelber Farbe ist; darauf filtrirt man die Auflösung, und fällt aus ihr das Silber durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber. — Das durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällte Schwefelsilber muß immer auf diese Weise behandelt werden.

Wenn man Legirungen von Silber und andern Metallen auf nassem Wege untersuchen will, so kann man dieselben entweder in Salpetersäure vollständig auflösen und aus der Auflösung das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure fällen, oder man kann gleich Königswasser anwenden; es bleibt alsdann nach der Verdünnung mit Wasser das Chlorsilber ungelöst zurück. Besser ist indessen die zuerst erwähnte Methode, die Metalle erst in Salpetersäure aufzulösen, und dann die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure zu versetzen; denn wenn eine Legirung, die ziemlich viel Silber enthält, mit Königswasser behandelt wird, so bekleidet sie sich gleich mit einer Rinde von Chlorsilber, welche die fernere Einwirkung des Königswassers auf die noch nicht angegriffene Legirung ganz verhindert. Man könnte zwar, nach Abgießung der Flüssigkeit, die Rinde des Chlorsilbers durch Ammoniak auflösen, und nach Abgießung der Auflösung die noch nicht angegriffene Legirung von neuem mit Königswasser behandeln; da aber dieses Verfahren noch mehrere Mal wiederholt werden muß, und es daher langwierig ist, so wendet man diese Methode zweckmäfsig nur dann an, wenn in der Legirung wenig Silber enthalten ist.

Um den Gehalt an Silber in manchen Legirungen, namentlich wenn dasselbe mit Kupfer, mit Blei, oder mit andern unedlen Metallen verbunden ist, quantitativ zu bestimmen, bedient man sich allgemein einer Operation, die man Kupelliren nennt. Das Kupelliren besteht im We-

sentlichen darin, daß die unedlen Metalle, die mit dem Silber verbunden sind, sich in der Hitze, wenn atmosphärische Luft vollständigen Zutritt hat, oxydiren; es wird reines Blei hinzugesetzt, welches sich gleichfalls oxydirt und dann mit den Oxyden der unedlen Metalle zu einer schmelzbaren Masse verbindet, die sich in die Poren der Kapelle einziehet, während das Silber regulinisch zurückbleibt und nach dem Erkalten quantitativ bestimmt werden kann. Diese Operation giebt ein für die meisten technischen Zwecke oft hinreichend genaues Resultat, obgleich sich etwas Silber mit den Oxyden der unedlen Metalle in die Kapelle einzieht. Die Menge der übrigen Metalle in der Legirung kann auf diese Weise nicht gefunden werden. Da diese Methode sehr ausführlich und mit allen zu beachtenden Vorsichtsmaafsregeln in sehr vielen guten chemischen und technischen Lehrbüchern angegeben ist, so kann die umständliche Beschreibung derselben hier um so mehr übergangen werden, da sie, bei sehr genauen quantitativen Bestimmungen, nicht angewandt wird, weil sie der Ausscheidung des Silbers auf nassem Wege an Genauigkeit nachsteht.

XXV. Quecksilber.

Bestimmung des Quecksilbers und der Oxyde desselben. — Das Quecksilber bestimmt man am besten bei quantitativen Analysen, wenn man es aus seinen Auflösungen reducirt. Als Reductionsmittel paßt am besten Zinnchlorür. Man kann zum Reduciren des Quecksilbers auch eine Auflösung von phosphorichter Säure, oder auch die Säure, die durch's Zerfließen des Phosphors in feuchter Luft entsteht, anwenden. Da man aber das Zinnchlorür weit leichter in größeren Quantitäten als die phosphorichte Säure haben kann, so bedient man sich desselben hierzu gewöhnlich.

Es ist gleichgültig, ob in Auflösungen Quecksilber als Oxyd, als Oxydul, oder als Chlor- oder Bromver-