

62. Jean Krutwig: Nachweis von Spuren Silber im Bleiglanz auf nassem Wege.

[Laboratorium der Bergschule Lüttich.]

(Eingegangen am 13. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Methode beruht auf folgender Reaktion:

Natronlauge giebt bekanntlich in Bleisalzen einen im Ueberschuss von Natronlauge löslichen Niederschlag von $\text{Pb}(\text{O H})_2$; in Silbersalzen entsteht durch Natronlauge ein brauner Niederschlag von Ag_2O . Fügt man aber das Natronhydrat zu einer Mischung von Blei- und Silbersalz, so entsteht ein prachtvoll gelber Niederschlag. Dieser Niederschlag enthält Blei und Silber, wahrscheinlich ein bleisaures oder bleisauriges Silber-salz, ist in Wasser und Natronlauge unlöslich, in Ammoniak im Gegentheil, wie meistens alle Silbersalze, sehr leicht löslich. Die Reaktion ist sehr empfindlich, denn sie vermag ein Milligramm Silber in einer verdünnten salpetersauren Silberlösung nachzuweisen. Es genügt einige Tropfen einer alkalischen Bleilösung hinzuzufügen, um den charakteristischen Niederschlag zu erhalten. Umgekehrt kann man Spuren Blei in alkalischer Lösung durch Silbernitrat auffinden.

Um das Silber im Bleiglanz zu ermitteln, schlage ich folgenden Weg vor:

20 bis 25 g Bleierz werden mit einem Gemisch von Weinstein, Soda und Borax in einem eisernen Tiegel aufgeschlossen. Man bekommt auf diesem Wege ein ziemlich reines Blei, welches, nebst Eisen und Schwefel, alles Silber des Bleierz enthält. Man behandelt das Blei mit chlorfreier, concentrirter Salpetersäure, verdünnt nach beendigter Reaktion mit Wasser und filtrirt von dem etwa entstandenen schwefelsauren Blei ab. Die Lösung wird alsdann mit einem Ueberschuss von Natronlauge versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Es setzt sich ein braungelber Niederschlag zu Boden. Man giesst die überstehende Flüssigkeit ab, filtrirt den Niederschlag und wäscht denselben mit heissem Wasser aus bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion.

Der Niederschlag besteht aus Bleihydroxyd, Eisenoxydhydrat und dem sogenannten bleisauren Silber. Man behandelt ihn auf dem Filter mit mässig concentrirtem Ammoniak, welches das bleisaure Silber vollkommen auflöst. Die Lösung wird zur Verjagung des Ammoniaks auf dem Wasserbade abgedampft. Der aus zwei Zonen Ag_2O und $\text{Pb}(\text{OH})_2$ bestehende Rückstand wird in Salpetersäure aufgelöst. Man kann nun zwei Wege einschlagen, um das Silber zu erkennen. Entweder versetzt man die erhaltene Salpetersäure-Lösung mit Natronhydrat, welches den charakteristischen gelben Niederschlag hervor-

bringt, oder fällt das Blei mittelst Schwefelsäure, filtrirt und weisst in der Lösung das Silber durch Salzsäure nach.

Dieses Verfahren ist sehr leicht auszuführen und giebt befriedigende Resultate. Es ist mir jedesmal gelungen, in einem Bleiglanz von Bleyberg Spuren von Silber nachzuweisen: z. B. in Erzen, wovon 25 g Erz 18 g silberhaltiges Blei und durch Cupellation 0.002 g Silber (also: 0.02 pCt.) ergaben.

Nähere Untersuchungen über die quantitative Zusammensetzung des gelben Niederschlags, sowie über die quantitative Bestimmung des Silbers in Bleierzen werden augenblicklich ausgeführt.

63. Werner Kelbe und Constantin Warth: Ueber die im Harzöl vorkommende Capronsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]
(Eingegangen am 13. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon vor längerer Zeit hat der Eine von uns mitgetheilt, dass sich aus den niedriger siedenden Theilen des Harzöls, der Harzessenz, mittelst Natronlauge eine Anzahl von Säuren der Reihe $C_n H_{2n-1} COOH$ auswaschen lässt.

Nachgewiesen wurde damals Isobuttersäure und eine Capronsäure. Ferner wurde zugleich die Vermuthung ausgesprochen, dass in dem Säuregemisch noch Oenanthylsäure und eine Anzahl anderer Säuren dieser Reihe vorhanden seien.

Um die Identität der erwähnten Capronsäure mit einer der bekannten festzustellen, haben wir uns bemüht, eine grössere Menge derselben zu gewinnen. Zu diesem Zweck haben wir das Säuregemisch in absolutem Alkohol gelöst, und durch Einleiten von Chlorwasserstoff die Aethylester dieser Säuren dargestellt. Das durch Verdünnen dieser Lösung mit Wasser erhaltene Estergemisch wurde, nachdem es durch Waschen mit verdünnter Natronlauge von gleichzeitig vorhandenen Phenolen befreit war, fraktionirt.

Das Estergemisch begann schon beim Siedepunkt des Ameisensäureäthylesters zu sieden, während die höchst siedenden Theile einen Siedepunkt von 250° und darüber zeigten. Diese höchst siedenden Theile sind unzersetzt nur im Vacuum flüchtig.

Zur Darstellung der Capronsäure diente uns der Theil, welcher verhältnissmässig constant von $150 - 155^{\circ}$ siedete.

Aus der durch Verseifen dieses Esters mit Kalihydrat erhaltenen Lösung von Kaliumcapronat wurde, nachdem sie mit Salzsäure abgeschieden war, die Capronsäure mit Wasserdampf abdestillirt.