

und verliert die Fähigkeit, mit Säuren zu coaguliren¹⁾. Näher untersucht wurde diese noch nicht, ich behalte mir aber vor, es gelegentlich zu thun, ebenso, wie die Natur der obigen beiden peptonartigen Körper zu erforschen, namentlich in der Richtung, ob dieselben, wie zu vermuthen, bestimmte chemische Individuen sind oder nicht.

Auf ganz analoge Weise untersuchte ich vor Kurzem alten Magerkäse (Olmützer Quargeln) und fand darin dieselben Körper wie oben, wenn auch in anderer Vertheilung. Das wässerige Extrakt reagirte stark alkalisch und hielt ziemlich viel Casëin in Lösung. Nach der Abscheidung desselben mit Essigsäure verhielt sich dann das Extrakt ganz ähnlich dem erwähnten Milchserum. Nur waren hier einerseits die Mengen des durch Bleiessig nicht fällbaren Peptons vermindert, andererseits der durch Bleiessig fällbare Eiweiskörper und namentlich die krystallinischen Eiweisszersetzungsprodukte bedeutend vermehrt.

Durch die langandauernde gegenseitige Aufeinanderwirkung der einzelnen Milchbestandtheile, also durch die am wenigsten energische Reaction, wird das Casëin zum grössten Theil in Peptone und nur zum geringsten in die krystallinischen Zersetzungsprodukte übergeführt; durch die Fäulniss, die energischere Reaction, werden schon bedeutend weniger Peptone und viel mehr krystallinische Zersetzungsprodukte gebildet, während Hlasiwetz und Habermann²⁾ durch die relativ energischste Reaction bloß mehr die krystallinischen Produkte erhielten. Es ist möglich, dass sich die beiden peptonartigen Körper, welche in der zersetzten Milch und im faulen Käse aufgefunden wurden, bei genauerer Untersuchung als Gruppen und nicht als Individuen entpuppen und damit die Zwischenstufen zwischen den beiden Enden Casëin und krystallinische Zersetzungsprodukte vermehrt werden.

Wien, im Mai 1882.

250. Jean Krutwig: Ueber das bleiigsaure Silbersalz und die quantitative Bestimmung des Silbers in Bleierzen.

(Eingegangen am 20. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich hatte bereits die quantitative Bestimmung des gelben Niederschlags, den man durch Einwirkung von Natronlauge auf die Lösung eines Gemisches von Blei- und Silbersalz erhält, durchgeführt, als mir bekannt wurde, dass schon im Jahre 1837 Wöhler³⁾ eine kurze

¹⁾ Ohne in Fäulniss überzugehen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm., 169, 150.

³⁾ Poggendorf's Annalen 41.

Notiz über denselben Gegenstand veröffentlicht hat. Da meine Resultate nicht ganz mit den Wöhler'schen übereinstimmen, fühle ich mich gezwungen, meine Darstellung des gelben Körpers, sowie die Ausführung meiner Analyse eingehender mitzuthemen.

Ich stellte mir eine alkalische Bleilösung dar, durch Behandlung einer Bleinitratlösung mit einem Ueberschuss von Kalilauge. Zu dieser Lösung, welche ungefähr 50 g Blei enthielt, fügte ich circa 10 g Silbernitrat tropfenweise hinzu. Der Niederschlag setzte sich rasch zu Boden. Die überstehende Flüssigkeit wurde decantirt, der Niederschlag auf dem Filter mit heisser Kalilauge behandelt, um das überschüssige Bleihydrat zu entfernen; nachher wurde mit heissem Wasser ausgewaschen. Ich trocknete die Substanz, welche sich am Lichte sehr schnell schwärzt, auf einem porösen Thonteller und liess sie einige Wochen unter dem Exsiccator stehen.

Zur Analyse wurde folgender Weg eingeschlagen: Die gelbe Verbindung wurde in Salpetersäure aufgelöst, das Blei als schwefelsaures Blei gefällt und als solches gewogen; das Silber wurde als Chlorsilber bestimmt.

Ein qualitativer Versuch ergab, dass die Substanz nebenbei Wasser enthielt.

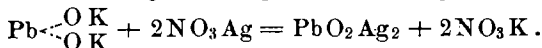
Das Resultat der Analyse ergab folgende Procentzahlen:

Silber	44.17 pCt.
Blei	41.65 »
Wasser	7.91 »
Sauerstoff (Differenz)	6.27 »

Diese Zahlen entsprechen der Formel: $\text{Pb O}_2 \text{ Ag}_2 + 2 \text{ H}_2 \text{ O}$, welche folgende Procentzahlen verlangt:

Silber	44.09 pCt.
Blei	42.14 »
Wasser	7.35 »
Sauerstoff	6.42 »

Die Verbindung kann als ein Salz betrachtet werden, in welchem das Bleihydrat die Rolle einer Säure spielt. Die Auflösung von $\text{Pb}(\text{OH})_2$ in Kalilauge wäre also die eines Salzes, dem die Formel $\text{Pb} \begin{smallmatrix} \text{O K} \\ \text{O K} \end{smallmatrix}$ zukommt. Durch Einwirkung von Silbernitrat findet einfach eine doppelte Umsetzung nach folgender Gleichung statt:



Wöhler gab dem Körper seinen Analysen nach, die Formel $2 \text{ Pb O} . \text{ Ag}_2 \text{ O}$ und betrachtet ihn als eine proportionirte Verbindung von Silberoxyd und Bleioxyd. Ich glaube die Verbindung $\text{Pb O}_2 \text{ Ag}_2 + 2 \text{ H}_2 \text{ O}$ »Silberplumbit oder bleiigsäures Silber« nennen zu dürfen, da man der Substanz, welche durch Einwirkung von concentrirter

Kalilauge auf Bleihydroxyd entsteht und die der Formel $\text{PbO}_3\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht, schon den Namen »Kaliumplumbat oder bleisaures Kalium« gegeben hat.

Die anderen Eigenschaften, physikalische, sowie chemische, stimmen mit denen von Wöhler beobachteten überein.

Es sei mir erlaubt einen negativen Versuch, den ich mit Herrn Professor Spring angestellt habe, zu erwähnen. Wir versuchten durch Einwirkung eines Druckes von 7500 Atmosphären auf ein proportionirtes Gemisch von einem Molekül $\text{Pb}(\text{OH})_2$ und einem Molekül Ag_2O den gelben Körper zu erhalten, in der Hoffnung, dass eine Umsetzung nach der Gleichung $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{Ag}_2\text{O} = \text{PbO}_2\text{Ag}_2 + \text{H}_2\text{O}$ stattfinden würde. Der durch den Druck erhaltene Block liess keine Zersetzung merken. Das Nichtgelingen des Versuches hat wohl darin seinen Grund, dass dem Körper eine andere Formel, wie die nach der oben geschriebenen Gleichung zukommt oder vielleicht auch, nach der Spring'schen Erläuterung, weil die zu bildende Substanz ein niedrigeres specifisches Gewicht besitzt, als die specifischen Gewichte ihrer Componenten.

Ich spreche Herrn Professor Spring für die Freundlichkeit, mit welcher er diesen Versuch angestellt hat, meinen besten Dank aus.

Nach meiner letzten Mittheilung in diesen Berichten war es mir gelungen Spuren Silber in den Bleierzen auf nassem Wege qualitativ nachzuweisen. Ich habe meine Versuche quantitativ angestellt und bin zu günstigen Resultaten gelangt.

Das durch Aufschliessung mit Borax, Weinstein und Soda erhaltene Blei wird in Salpetersäure aufgelöst. Man fügt zu dieser Lösung einen Ueberschuss von Natronlauge, lässt absitzen, decantirt die überstehende Flüssigkeit, filtrirt den gelbbraunen Niederschlag und wäscht ihn mit heissem Wasser aus. Der Niederschlag wird alsdann in Salpetersäure aufgelöst und das Silber als Chlorsilber gefällt. Man wäscht das Chlorsilber mit heissem Wasser aus, um es von Bleichlorid vollständig zu befreien. Das Silber kann als Chlorsilber gewogen werden oder man löst es in Ammoniak auf und elektrolysirt es in cyankalischer Lösung.

Ich fand in einem Bleierz, welches durch Cupellation im Durchschnitt 0.0120 g Silber gab: 0.0130 und 0.0138 Silber durch oben erwähnte Methode.

Um die Schärfe der Methode zu ermitteln, stellte ich mir eine titrirte Lösung von Bleinitrat dar, welche auf 500ccm 150 g Blei enthielt und eine titrirte Lösung von Silbernitrat, die auf 0.0010 g Silber pro Cubikcentimeter gestellt wurde. Zu meinen Versuchen gebrauchte ich eine constante Menge Blei 15 g und liess zu der alkalischen Lösung derselben:

0.0010 g
 0.0100 »
 0.0400 »
 0.1000 »

Silbernitrat hinzutropfen.

Bei Gegenwart von 0.0010 g Silber ist die Methode nicht anwendbar; dagegen kann man sie bei Gegenwart eines Centigramms Silber schon benutzen.

Als Beleganalysen erwähne ich folgende:

	Angewandt	Gefunden
Silber:	0.0100 g	0.0098 g
»	0.0400 »	0.0410 »
»	0.1000 »	0.1005 »

Das Silber war, wie oben bemerkt, als Chlorsilber bestimmt.

Bei silberarmen Bleierzen muss also eine grössere Quantität Blei in Lösung gebracht werden, um auf jenem Wege das Silber quantitativ nachweisen zu können.

Zum Schluss erlaube ich mir noch einige Bemerkungen über die Elektrolyse des Silbers mitzuthemen.

Das Silber lässt sich nach Luckow¹⁾ in einer ammon- oder kohlensauren Ammonlösung elektrolysiren. Luckow's Versuche, welche nur qualitativ sind, habe ich quantitativ wiederholt, indem ich ammoniakalische Silberlösungen, bei Gegenwart von Ammonsulfat, elektrolysirt habe.

Zur Entwicklung des elektrischen Stromes bediene ich mich einer Clamond'schen Thermosäule. Dieselbe ist vom Mechaniker Koch aus Eisleben verfertigt und giebt bei voller Stromstärke circa 500 ccm Knallgas pro Stunde. Bei der Elektrolyse des Silbers darf man anfangs keinen starken Strom gebrauchen, höchstens 150 ccm. Knallgas pro Stunde, da sich sonst das Silber nicht fest an der negativen Platinelektrode (Platinschale) absetzt. Nach einer halben Stunde kann man den Strom verstärken, indem man ihn auf 300 ccm bringt. Nach zwei Stunden ist gewöhnlich die Elektrolyse von 0.1 g Silber beendet.

Man wäscht mit heissem Wasser aus, indem man das Wasser langsam in die Schale giesst und auf dem Wasserbade erwärmt, damit sich kein Silber von der Platinschale absondert.

Man findet auf diesem Wege gute Resultate. Aus meinen sämtlichen Versuchen ergab sich gewöhnlich 0.2 bis 0.6 pCt. Silber zu viel. Die Methode hat den Vortheil, den unangenehmen Gebrauch von Cyankalium zu vermeiden.

Laboratorium der Bergschule Lüttich.

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie, 19. Heft, I.