

In der That geht nach Behandeln mit 5-procentiger Salzsäure das Product völlig bei 197—199° über und besitzt den scharfen Geruch des Propionylpropionsäureesters.

Dass es wirklich Propionyl-propionsäureester ist, wird noch dadurch bewiesen, dass es durch Alkali verseift wird und das wässrige Verseifungsproduct bei der Destillation ein Oel vom Geruch des Diäthylketons giebt, welches mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung liefert.

Dieses Acetal entsteht, wahrscheinlich, in Folge der condensirenden Wirkung von Magnesiumalkoholat (welches sich bei der Reaction zwischen den magnesiumorganischen Verbindungen und dem Orthokohlensäureester bildet) auf den Propionsäureester, oder vielleicht auch auf den Orthopropionsäureester.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Petrowskoje - Rasumowskoje bei Moskau.

Landwirthschaftliches Institut.

92. Hj. Lidholm: Zur Trennung des Silbers von Blei.

(Eingegangen am 10. Januar 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Grossmann.)

Die beste bisherige Methode zur Trennung von Silber und Blei ist nach Hampe¹⁾ diejenige, welche zuerst von Benedikt und Gans²⁾ angegeben worden ist. Nach dieser Methode werden die beiden Metalle durch das Verhalten ihrer Jodide zu verdünnter Salpetersäure getrennt. Bei geringen Silbermengen neben viel Blei beansprucht die Methode aber viel Zeit und viel Uebung. Nach den Methoden von Jannasch³⁾, nach welchen man das Blei entweder durch Wasserstoffsperoxyd oder durch Kaliumbichromat in alkalischer Lösung abscheidet, kann man aber kleine Silbermengen bei Gegenwart von grossen Mengen Blei nicht bestimmen.

Bei der im Folgenden angegebenen Methode bin ich von der Thatsache ausgegangen, dass mehrere organische Verbindungen, namentlich Phenole, das Silber aus seinen Lösungen reduciren. Mit Blei geben die meisten jedoch schwer lösliche Phenolate; Hydrochinon aber fällt Blei nicht. Silber wird aber auch nicht quantitativ aus-

¹⁾ Chem.-Ztg. 18, 1899 [1894].

²⁾ Chem.-Ztg. 16, 181 [1892].

³⁾ Diese Berichte 26, 1496 1500 [1893].

geschieden, wenn die Lösung freie Mineralsäure enthält. Setzt man dagegen Natriumacetat zu der annähernd neutralen Lösung, sodass die Lösung keine andere freie Säure als Essigsäure enthält, so wird alles Silber ausgefällt.

Die Methode wird in folgender Weise ausgeführt. Die Blei-Silber-Legirung oder das Mineral wird in üblicher Weise, eventuell unter Zusatz von Weinsäure gelöst, die filtrirte Lösung wird neutralisirt und mit Natriumacetat versetzt. Ein dabei etwa entstehender Niederschlag von basischen Bleiacetaten wird mittels Essigsäure in Lösung gebracht, und die Lösung zum Kochen erhitzt. Dann wird mit einigen Cubikcentimetern Hydrochinonlösung (2 ccm einer 4-proc. Hydrochinonlösung reichen gut aus, um 0.1 g Silber zu reduciren) versetzt, worauf das Silber sich fast momentan ausscheidet. Man lässt etwas absetzen und filtrirt, wäscht mit Wasser aus, dem etwas Ammoniumnitrat (etwa 5-proc. Lösung) zugesetzt ist, um das trübe Durchgehen zu verhindern. Dann wird das Silber getrocknet, im Porzellantiegel geglüht und gewogen.

Von den übrigen Metallen derselben Gruppe übt Cadmium keinen Einfluss aus. Kupfer wird dagegen theils reducirt und theils als Phenolat gefällt. Wismuth wird wenigstens theilweise reducirt. Wenn diese Metalle anwesend sind, wird das Verfahren etwas complicirter.

Man verfährt genau wie oben. Etwa ausgeschiedene Wismuthverbindungen werden durch Filtration entfernt. Im Filtrate fällt man mit Hydrochinon, nimmt den Niederschlag auf's Filter, trocknet, glüht und bringt darauf den Inhalt in ein Becherglas. Der Rückstand wird mit Salpetersäure gelöst, wobei der Tiegel mit einem Deckglase bedeckt sei, und darauf werden die gebildeten Nitrate in den Becher gespült. Nun werden einige Cubikcentimeter concentrirter Salpetersäure zum Lösen des Ganzen zugegeben, worauf das Silber mit Chlorwasserstoffsäure gefällt wird. Der Niederschlag wird abfiltrirt und enthält nun Silberchlorid neben etwa ausgeschiedenem basischem Wismuthchlorid. Ist Wismuth nicht zugegeben, wird der Niederschlag in gewöhnlicher Weise mit Wasser gewaschen und gewogen, anderenfalls wird er weiter nach Fresenius¹⁾ behandelt.

Die anderen Metalle der Gruppe können nach dem Ausscheiden des Silbers in üblicher Weise bestimmt werden.

Bei den Beleganalysen wurde das Silber als etwa 0.1-normale Silbernitratlösung angewendet. Der Silbergehalt dieser Lösung wurde theils mit dem Chlorsilber- und theils mit dem Hydrochinon-Verfahren bestimmt.

¹⁾ Anl. z. Quant. Anal. I, 607.

1 g der Silbernitratlösung ergab :

nach der AgCl-Methode	nach der $C_6H_6O_2$ -Methode
1. 0.01058 g Ag	0.01060 g Ag
2. 0.01060 » »	0.01059 » »

Im Mittel enthält also die Lösung 0.01059 g Silber pro Gramm. Die Zahlen zeigen auch, dass das Silber vollständig ausgeschieden wird. Von dieser Lösung wurden nun genau abgewogene Mengen zur Analyse genommen, worauf die berechnete Menge Bleinitrat oder Kupferniträt zugesetzt wurde. Die Einzelheiten gehen aus folgender Tabelle hervor:

Verhältniss Ag : Pb : Cu	Nr. Analyse	Silber		Differenz mg
		eingewogen g	gefunden g	
1 : 1 : 0	1	0.1072	0.1070	— 0.2
	2	0.0844	0.0841	— 0.3
1 : 10 : 0	1	0.1049	0.1042	— 0.7
	2	0.1069	0.1065	— 0.4
1 : 100 : 0	1	0.1070	0.1065	— 0.5
	2	0.0794	0.0790	— 0.4
1 : 1000 : 0	1	0.0116	0.0118	+ 0.2
	2	0.0114	0.0113	— 0.1
1 : 10000 : 0	1	0.0088	0.0084	— 0.4
1 : 1 : 1	1	0.1071	0.1067	— 0.4
1 : 1 : 10	1	0.1071	0.1070	— 0.1

Der letzten Metallsalzmischung war etwas Wismuthnitrat zugegeben.

Die angeführten Belegeanalysen sind übrigens nicht etwa ausgesuchte, sondern die einzigen, die ich ausgeführt habe; wie aus demselben hervorgeht, ist die Methode genau auch bei 0.01₄pCt. Silber im Blei.

Chem. Laboratorium der Alby-Carbidfabrik, Schweden.