mit Chlorcalcium - Auflösung vollständig gefüllt und der entstandene (Zweidrittel) basische phosphorsaure Kalk ausgewaschen, getrocknet und geglühet. Die Menge der in diesem Kalksalze enthaltenen Phosphorsäure gab die in der krystallisirten Säure befindliche reine Säuremasse zu erkennen, deren Gewicht, von dem der zum Versuch genommenen krystallisirten Säure abgezogen, den Wassergehalt der letztern ergeben musste.

Von 2,745 Grammen krystallisirter Phosphorsäure wurden auf diese Weise 4,337 Grammen basischer phosphorsaurer Kalk erhalten, folglich liefern 100 krystallisirter Phosphorsäure 157,997 des genannten Kalksalzes, worin 72,205 Phosphorsäure enthalten sind. Die krystallisirte Phosphorsäure besteht daher aus:

Phosphorsäure	72,205	100
Wasser . . .	37,795	38,494
	<hr/> 100.	

Es ist ersichtlich, dass die krystallisirte Phosphorsäure anderthalb mal so viel Wasser enthält als das erste Hydrat derselben. Sie wird daher $\text{PO}^5 + 3\text{HO}$ seyn, denn diese Verbindung enthält theoretisch:

Phosphorsäure	1 Atom ==	892,5100	72,561	100
Wasser	3 — ==	337,4338	27,439	37,813
	1 —	<hr/> 1229,7438	100.	

Ueber die Trennung des Silbers vom Kupfer;

von

Friedrich Mohr

in Coblenz.

Es sind sehr viele Methoden, welche diesen Gegenstand zum Zwecke hatten, mit verschiedenem Erfolge angewendet worden.

Manche bieten Schwierigkeiten dar, andere ziehen Verlust nach sich. Durch Umstände veranlasst, unterzog ich mich einer Prüfung der meisten bekannten und mehrerer minder bekannten Trennungsmethoden dieser Metalle, und theile ihre Resultate, welche mir genügend zu seyn scheinen, hier mit.

1) Die Trennung durch Krystallisation der salpetersauren Auflösung verursacht einen bedeutenden Verlust, sowohl durch das öftere Filtriren und Eindampfen, als auch durch den Umstand, dass man eine silberhaltige Mutterlange erhält, auf deren Silbergehalt man für den Augenblick verzichten muss, wenn man ihn nicht durch eine neue Operation gewinnen will. Uebrigens ist diese Methode langwierig und erst bei der zweiten und dritten Krystallisation vollständig.

2) Die Fällung des Silbers durch Kupfer ist unvollständig und erfordert ebenfalls eine neue Operation für das in der Flüssigkeit selbst nach Wochen langer Berührung bleibende Silber, wenn man dieses nicht aufgeben will.

3) Guibourt's Methode, das salpetersaure Kupferoxyd aus den unreinen Krystallen durch concentrirte Salpetersäure auszuziehen, gründet sich auf den Umstand, dass das salpetersaure Silberoxyd im ersten Hydrat der Salpetersäure unlöslich ist. Es hat den Nachtheil, wegen einer silberhaltigen Mutterlange eine zweite Operation unternehmen zu müssen, in noch höherem Grade als die Methode 1), wenn man nicht auf den augenblicklichen Gebrauch dieser Silbermenge verzichten will.

4) Die Trennung des Silbers vom Kupfer durch Erhitzen der Salzmasse bis zur Zerstörung des Kupfernitrats giebt zuweilen gute Resultate, bietet aber dem Arbeitenden grosse Unsicherheit und Schwierigkeit dar; denn der Punkt der beendigten Zersetzung des Kupfersalzes liegt sehr nahe an dem der anfangenden des Silbersalzes, und kann bei der grössten Vorsicht leicht überschritten werden. Zudem veranlasst das unvermeidliche Spritzen, welches durch die Zersetzung der

Salpetersäure herbeigeführt wird, einen nicht unbedeutenden Verlust.

5) Gay-Lussac's Methode (*Ann. de Chim. et de Phys.* XLIX. 23) durch Fällung eines Theiles der Lösung durch Aetzkali und Digestion des anderen Theils mit diesem Präcipital, ist sehr unsicher und unpractisch. Man bedarf erstens eines salzsäurefreien Aetzkalis, welches wohl nicht leicht vorrätbig zu finden ist, und ohne diese Vorsicht würde durch gleichzeitige Fällung von Hornsilber ein Verlust herbeigeführt werden. Zudem kann man nicht wissen, wie viel Kupferoxyd in der Flüssigkeit enthalten ist, und wird entweder zu viel oder zu wenig Silberoxyd ausfällen, wovon das erstere Verlust, das zweite ein Verfehlen des Zweckes ist *).

6) Es wird noch zuweilen, jedoch von den meisten Pharmaceuten ungern, die Reduction des durch Kochsalz ausgefällten Hornsilbers durch Pottasche ausgeführt. Ich bin selbst öfter in diesem Falle gewesen und habe mich überzeugt, dass man durch die grösste Vorsicht nicht allen Verlust vermeiden kann. Beim Eintragen des trocknen Hornsilbers in die geschmolzene Pottasche entsteht durch die Entwicklung des Sauerstoff- und kohlensauren Gases ein Spritzen der Masse über den Rand des Tiegels oder an seinen Deckel. Dieser Umstand, so wie die Masse der Pottasche, führt die Nothwendigkeit eines grossen Tiegels herbei, weshalb die Hitze ausserordentlich verstärkt werden muss, um überall Schmelzhitze des Silbers zu erhalten. Die Zähigkeit der geschmolzenen Salzmasse verhindert das Niedersinken der kleinsten Silberkügelchen, welche zerstreut an der innern Wand des Tiegels hangen bleiben. Ein Zusatz von kohlensaurem Natron zur

*) Diese Methode hat Buchholz schon vor 24 Jahren bekannt gemacht. Dessen Taschenbuch für Apotheker 1808. S. 43.

Pottasche verbessert diesen Umstand einigermaßen, indem dadurch eine leicht schmelzbare dünne flüssige Masse bewirkt wird. Ich habe aber dennoch gefunden, dass zuweilen selbst bei sehr strengem Feuer das Silber sich nicht zu einem Klumpen vereinigt hatte, weshalb man immer beim Zerschlagen des Tiegels vorsichtig seyn muss.

Um diese Nachtheile zu umgehen, habe ich vier andere Methoden geprüft, welche zwar alle nicht neu, aber doch grösstentheils so unbekannt und selten angewendet sind, dass ihre Empfehlung Beachtung verdient.

Es war mir auffallend, dass jede derselben vor den eben angeführten und zum Theil allgemein angewendeten Methoden den Vorzug zu verdienen schien.

Sie haben das Gemeinschaftliche, dass die Metalllegirung in Salpetersäure gelöst und daraus das Silber als Hornsilber durch Kochsalz gefällt, und dieses wohl ausgewaschen und getrocknet wird.

A) Das trockne Hornsilber wird mit $\frac{1}{3}$ trocknen kohlensauern Natrons oder $\frac{1}{4}$ des krystallisirten innig gemengt, im letzteren Falle erst getrocknet und in einer der Glühhitze nahe kommenden Temperatur zersetzt. Diese Operation geschieht in einem Arzneiglase oder einer steinernen Kruke, welche mit Sand in einen hessischen Tiegel eingesetzt worden. Die zusammengebackene Masse wird mit Wasser ausgekocht, dem gegen Ende einige Tropfen Salzsäure zugesetzt werden. Die Zersetzung ist vollständig, wenn die Hitze nicht zu gering war, doch ist dies nicht leicht der Fall. Man erhält das Silber als ein feines Pulver, welches sich ohne Rest in Salpetersäure auflöst. Verlust kann hierbei nicht statt finden, und sollte auch ein Theil des Hornsilbers unzersetzt bleiben, so wird es beim Auflösen des Silbers in Salpetersäure entdeckt und wieder gewonnen.

B) Das trockne zur zusammenhängenden Masse vereinigte

Hornsilber wird, ohne es zu zerbröckeln, oder noch besser mit dem Trichter und Filtrum, worauf es sich befindet, unter Wasser gesetzt und eine Stange Stabeisen oder ein starker Nagel damit in Berührung gestellt. Die Zersetzung fängt am Berührungspunkte an und schreitet durch die ganze Masse rasch weiter. Man erkennt dies leicht an der Veränderung der violetten Farbe des Hornsilbers in eine weissgraue, und dadurch, dass die pulverige abfärbende Consistenz des Hornsilbers in eine zähe, nachgiebige und nicht abfärbende übergeht. Die Zersetzung geht an einem mässig warmen Orte und bei Zusatz einiger Tropfen Salzsäure rascher von statten. Nach ihrer Beendigung, welchen Punkt man mit grosser Bestimmtheit erkennen kann, wird der Silberkuchen mit heissem Wasser, dem man gegen Ende etwas Salzsäure zusetzt, um das durch Oxydation gefällte Eisenoxyd aufzulösen, gut ausgewaschen, und wenn man das Silber in zusammenhängender Gestalt haben will, um etwa Gefässe daraus zu machen, in einem kleinen hessischen Tiegel mit etwas Borax zusammengeschmolzen.

C) Dieselbe Operation, wie unter B) beschrieben wurde, mit Zink. Dieses Metall wirkt kräftiger ein, und kann, da es nur ein Oxyd hat, leichter ausgewaschen werden. Ein Zusatz von Säure ist nicht nöthig. Ich habe mich überzeugt, dass nach beiden Methoden (B und C) ein völlig reines und geschmeidiges Silber erhalten wird, und zwar mit der geringsten Mühe und ohne allen Verlust. Man hat noch den Vortheil, keine Schmelzung zu bedürfen, wenn man das gereinigte Silber zum Wiederauflösen verwenden will.

D) Trocknes Hornsilber wird mit dem dritten Theile seines Gewichtes von gepulvertem Colophonium innig gemengt und in einen Tiegel, der heinahe davon voll wird, eingesetzt. Ich wendete anfangs aus Vorsicht einen grossen Tiegel an, fand aber dass die Masse nicht im geringsten steigt, weshalb

man auch nicht nöthig hat, sie allmählig einzutragen. Man giebt nun Feuer, so dass das Colophonium abbrennt. Durch den Wasserstoffgehalt desselben wird das Hornsilber zersetzt, indem sein Chlor als Salzsäure entweicht, wodurch die Flamme des brennenden Colophoniums grünlich blau gefärbt wird. Man kann am Aufhören dieser blauen Farbe das Ende der Zersetzung erkennen, worauf man, wenn das Colophonium abgebrannt ist, starkes Feuer bis zum Schmelzen des Silbers giebt. Gegen Ende setzt man etwas Borax zu und giebt einige leichte Schläge an den Tiegel, um die Vereinigung der Kugeln zu bewirken. Das Silber findet sich zu einem Regulus geflossen, die Kohle enthält keine Spur von Silber, und auch die Wände sind ganz frei davon. Ich habe auf diese Weise einen Regulus von $\frac{1}{2}$ Pfund Silber in weniger als einer halben Stunde vor einem guten Gebläse reducirt und zusammengeschmolzen. Man kann sogar das noch feuchte Hornsilber mit dem gepulverten Colophonium mengen, die Masse im Tiegel austrocknen und darauf abbrennen, so dass man das Silber, welches man jetzt unrein auflöst, in weniger als drei Stunden gereinigt und zu einem Korne vereinigt hat. Ich trage kein Bedenken, dieser letzteren Methode D den Vorzug vor allen bisher bekannten unbedingt zu zuerkennen *).

*) Eine der besten Methoden, grössere Mengen Chlorsilber zu reduciren, ohne dem unvermeidlichen Verlust ausgesetzt zu seyn, durch grosse Mengen von zugesetztem Fluss an Silber zu verlieren, wird von Gay-Lussac in der Münze in Paris angewendet, sie besteht darin: 5 Theile trocknes Chlorsilber mit 1 Theil frisch gebranntem Kalk zusammenzureiben und zu schmelzen. Das Chlorcalcium schmilzt sehr leicht und fliesst sodann ohne aufzuschäumen, dass kein Silberkörnchen in der Masse oder an dem Tiegel hängen bleibt.