

momentan auf, unter Bildung einer rothen Lösung, die mit Silbernitrat versetzt, während einigen Augenblicken vollständig klar bleibt. In Alkohol löst es sich leicht mit grüner Farbe.

0.1872 g Subst.: 0.4104 g AgCl. — 0.5485 g Subst.: 1.1646 g AgCl.  
0.5289 g Subst.: 0.1242 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  = 0.08503 g Cr.

$\text{CrO}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_5\text{Li}_2$ . Ber. Cr 15.62, Cl 53.14.

Gef. » 16.07, » 54.21, 52.5

Zur Feststellung, ob die Dissociation der Chloratome stufenweise erfolge, wurde die Chlorsilbermenge bestimmt, die bei möglichst schnellem Abfiltriren schon abgeschieden ist; die so gewonnenen Resultate sind sehr schwankend und können deshalb theoretisch nicht verwerthet werden.

Bei 0° gefällt und möglichst rasch filtrirt, gaben:

0.2870 g Subst.: 0.2487 g AgCl . . . . 23.93 pCt. Cl

Im Filtrat wurde gef. 0.3085 g AgCl . . . . 29.68 » Cl

Summe 53.61 pCt. Cl

0.4064 g Subst.: 0.6096 g AgCl . . . . 37.12 pCt. Cl

Im Filtrat wurden gef. 0.2736 g AgCl . . . . 16.41 » Cl

Summe 53.53 pCt. Cl

Auch ein grünes Lithiumchloriddoppelsalz kann dargestellt werden, wenn man eine möglichst concentrirte Lösung von 2 g LiCl und 8 g  $\text{CrCl}_3$ , 6aq in einer Kältemischung, nach vorherigem Zusatz von 20 Tropfen concentrirter Salzsäure, abkühlt; es wurde nicht näher untersucht.

Zürich, Universitätslaboratorium, Mai 1901.

## 243. O. Brunck: Die Cyanverbindungen des Silbers und Kupfers in der Gewichtsanalyse.

[Eingegangen am 20. April 1901.]

Bei der quantitativen Trennung der Metalle der Schwefelwasserstoff-Gruppe auf Grund der verschiedenen Eigenschaften ihrer Cyanverbindungen werden Silber und Kupfer zusammen in cyankalischer Lösung erhalten. Die Trennung dieser Metalle erfolgt dann nach der übereinstimmenden Angabe fast aller Lehrbücher der analytischen Chemie dadurch, dass man die Lösung mit Salpetersäure ansäuert und gelinde erwärmt, bis das mit Cyansilber ausgefallene Kupfercyanür wieder in Lösung gegangen ist, worauf Ersteres auf gewogenem Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen wird. Die Unsicherheit der nach dieser Methode erhaltenen Analysenresultate veranlassten mich, das Verhalten der Cyanverbindungen beider Metalle gegen überschüssige Salpetersäure näher zu prüfen.

Cyansilber wird in fast allen neueren Lehr- und Hand-Büchern als unlöslich in verdünnter Salpetersäure bezeichnet.

Im Widerspruche damit steht eine ältere Angabe von Thaulow<sup>1)</sup>, dass Cyansilber sich in kochender verdünnter Salpetersäure etwas löse und beim Erkalten als gallertartiger Niederschlag wieder abscheide, dass aber selbst sehr verdünnte kalte Salpetersäure etwas Cyansilber auflöse. Nach meinen Beobachtungen wird Cyansilber von kalter verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, auch nicht in frisch gefälltem, äusserst fein vertheiltem Zustande. Bei höherer Temperatur und namentlich bei Siedehitze wird es jedoch selbst von der stark verdünnten Säure ganz beträchtlich zersetzt unter Entwicklung von Cyanwasserstoff. Dieser verbleibt theilweise in der Flüssigkeit und fällt beim Erkalten einen Theil des gelösten Silbers wieder aus als feinflockigen, aber nicht gallertartigen Niederschlag. Es findet eine umkehrbare Reaction statt



Ein Ueberschuss von Cyanwasserstoffsäure, wie er beim Ausfällen des Cyansilbers aus einer überschüssiges Cyankalium enthaltenden Lösung erhalten wird, vermag daher den Verlauf der Reaction im Sinne von rechts nach links beim Erkalten zu begünstigen. Etwas Silber bleibt jedoch immer gelöst.

Von trockenem Cyansilber gingen bei einstündigem Erhitzen mit einer einprocentigen Salpetersäure bis nahe zum Sieden etwa 5 pCt. in Lösung; aus dem Filtrate schied sich beim Erkalten nur der kleinere Theil wieder aus, während die Hauptmenge in Lösung verblieb. Concentrirtere Säuren wirken entsprechend stärker.

Trocknes Kupfercyanür wurde von einer zweiprocentigen Salpetersäure bei einstündigem Erhitzen auf Siedetemperatur nicht merklich angegriffen. In frisch gefälltem Zustande wird es unter diesen Bedingungen zersetzt, jedoch so langsam, dass die 0,25 g Kupfer entsprechende Menge Cyanür 2 Stunden zur vollständigen Lösung bedurfte. Von einer dreiprocentigen Säure wurde die gleiche Menge Kupfercyanür beim Erhitzen bis nahe zum Sieden in einer Viertelstunde gelöst. Eine fünfprocentige Salpetersäure wirkt schon bei 60—70° ein, wenn auch nur langsam. Die 0,3 g Kupfer entsprechende Menge Cyanür wurde durch dreiviertelstündiges Erhitzen auf diese Temperatur gelöst.

Bei der Trennung des Silbers von Kupfer muss man also, falls man durch »gelindes« Erwärmen das mit ausgefallene Kupfercyanür wieder in Lösung bringen will, den Säureüberschuss so bemessen, dass nach der Zersetzung des überschüssigen Cyankaliums, der com-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 31, 223 [1844].

plexen Cyanverbindungen und des eventl. vorhandenen kohlensauren Alkalis die Flüssigkeit mindestens 5 pCt. freie Salpetersäure enthält; beim Erhitzen auf Siedetemperatur genügt ein Säureüberschuss von 2—3 g  $\text{NO}_3\text{H}$  auf 100 ccm Flüssigkeit. Unter diesen Verhältnissen erleidet aber auch das Cyansilber eine beträchtliche Zersetzung, und beim Erkalten bleibt etwas Silber in Lösung, dessen Menge wegen des Ueberschusses an Cyanwasserstoffsäure natürlich viel geringer ist als beim Erhitzen von reinem Cyansilber mit der gleich starken Säure.

Bei einer Reihe quantitativer Versuche betrug der Verlust in der Regel mehrere Milligramme Silber, überstieg aber auch in den günstigsten Fällen die bei einer exacten Trennungsmethode zulässigen Grenzen. Bei der Analyse selbst liegen die Verhältnisse noch ungünstiger. Da sich der Augenblick, wo alles Kupfercyanür in Lösung gegangen ist, dem Auge nicht zu erkennen gibt, muss man, um sicher zu gehen, das Erhitzen eher etwas länger fortsetzen. Anderenfalls ist es leicht möglich, dass etwas Kupfer beim Silber bleibt, wodurch beide Fehler sich theilweise compensiren können und die Trennungsmethode dann genauer erscheint als sie thatsächlich ist. Denn das in der Lösung verbleibende Silber wird als Kupfer gewogen, gleichgültig ob man dieses Metall als Sulfür oder elektrolytisch bestimmt.

Bei Abwesenheit von Kupfer lässt sich Silber als Cyansilber so gut wie vollständig abscheiden, wenn man nur schwach ansäuert und entweder, ohne zu erwärmen, bis zur völligen Klärung der Flüssigkeit stehen lässt oder auf höchstens 50° nicht länger als  $\frac{1}{2}$  Stunde erwärmt und erst nach völligem Erkalten filtrirt. Wesentlich genauere Resultate als beim Wägen als Cyansilber erhält man, wenn man den Niederschlag durch Erhitzen im Chlorstrome im Rose'schen Tiegel in Chlorsilber überführt, wobei es gleichgültig ist, ob beim Verbrennen des Filters mehr oder weniger paracyanhaltiges Silber entsteht. Man kann das Cyansilber auch durch Schmelzen mit Schwefel und Soda in Schwefelsilber überführen, dieses in Salpetersäure lösen und das Silber mit Salzsäure fällen.

Silber und Kupfer lassen sich in cyankalischer Lösung aber auch durch Elektrolyse trennen, wenn man, wie zuerst Freudenberg<sup>1)</sup> gezeigt hat, die verschiedene Zersetzungsspannung beider Metalle benutzt. Die Möglichkeit, Silber in cyankalischer Lösung auch bei Gegenwart von Kupfer elektrolytisch zu bestimmen, wurde durch Classen und seine Schüler bestätigt. Ersterer<sup>2)</sup> schreibt vor, dabei mit

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 97 [1893].

<sup>2)</sup> A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse. IV. Aufl.

einer Spannung von 1—1.4 Volt und Stromdichten von 0.03—0.09 Ampère zu arbeiten.

So interessant in wissenschaftlicher Hinsicht die Möglichkeit der elektrolytischen Metalltrennung durch Variation der Spannung ist und so instructiv derartige Versuche für den elektrochemischen Unterricht sein mögen, so stehen der Anwendung dieser Methode in der analytischen Praxis verschiedene Hindernisse im Wege. Einmal ist es, sofern keine Thermosäule zur Verfügung steht, bei Stromquellen von nur sprungweise veränderlicher Spannung (Accumulatoren) unbequem, durch vorgeschaltete Widerstände oder Anwendung eines Nebenschlusses die Elektrodenspannung auf das erforderliche geringe Maass herabzudrücken, namentlich wenn dieselbe Stromquelle gleichzeitig zur Fällung anderer, eine wesentlich höhere Spannung erfordernder Metalle dienen muss. Des weiteren bleibt die Klemmenspannung nicht constant, sondern wächst im Verlaufe der Elektrolyse, sodass man bei Beginn derselben erheblich unter der zulässigen Maximalspannung bleiben muss. Die niedrige Spannung bedingt wieder die Anwendung nur kleiner Stromdichten. Bei der Bestimmung kleiner Silbermengen neben viel Kupfer, ein Fall, der in der Praxis am häufigsten vorkommt, lässt nach Revay<sup>1)</sup> die Methode überhaupt im Stiche<sup>2)</sup>.

Die Bestimmung selbst kleiner Silbermengen neben sehr viel Kupfer gelingt bei viel grösseren Stromdichten und bei Spannungen, die weit oberhalb der Zersetzungsspannung des Kupfers liegen, wenn man die Menge des ohnehin stets im Ueberschusse vorhandenen Cyankaliums derart vergrössert, dass die an sich schon sehr geringe Dissociation des complexen Kupfersalzes in der Lösung so weit herabgedrückt wird, dass sie praktisch gleich Null wird und eine Ausfällung von Kupfer nicht eintritt. Da die Wirkung des Cyankaliums von seiner Concentration abhängt, da ferner bei der Elektrolyse ein Verbrauch an demselben stattfindet, so genügt die Angabe, die wievielfache Menge gegenüber den vorhandenen Metallen anzuwenden sei, nicht. Zahlreiche Versuche haben ergeben, dass es ausreicht, ausser der zur Bildung der complexen Salze nothwendigen Menge Cyankalium, noch 2 g auf je 100 ccm Flüssigkeit zuzusetzen. Unter diesen Bedingungen gelang die Trennung selbst bei Spannungen von über 4 Volt und Stromdichten bis 0.5 Ampère. Nur bei Gegenwart sehr grosser Mengen von Kupfer empfiehlt es sich, nicht über eine Stromdichte von 0.25 Ampère hinauszugehen oder einen entsprechend grösseren Ueberschuss an Cyankalium anzuwenden. Diese Versuchsbedingungen wurden unter ausschliesslicher Benützung Winkler'scher

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 313 [1897/98].

<sup>2)</sup> Vergl. auch B. Neumann, die Elektrolyse als Hilfsmittel in der analytischen Chemie. Halle a. S. 1896.

Drahtnetzelektroden ermittelt. Die Unannehmlichkeit, dass bei Anwendung stärkerer Ströme sich Zersetzungsproducte des Cyankaliums (Paracyan) ausscheiden, kann durch einen kleinen Zusatz von Kaliumhydroxyd vermieden werden, welches das an der Anode frei werdende Cyan unter Bildung von Kaliumisocyanat bindet. Die Ausfällung des Silbers war bei der folgenden Versuchsreihe in 2 bis höchstens 3 Stdn. beendet. Jedoch kann man unter den angegebenen Bedingungen die Elektrolyse ruhig einige Stunden länger fortsetzen, ohne ein Ausfallen von Kupfer befürchten zu müssen.

Das Auswaschen muss ohne Stromunterbrechung erfolgen, was man am einfachsten dadurch erreicht, dass man beide Elektroden sammt dem Stativ aus der Flüssigkeit heraushebt und sofort in ein danebenstehendes Bechergläschen mit destillirtem Wasser taucht, worauf man den Strom unterbrechen kann<sup>1)</sup>.

Bei der folgenden Versuchsserie wurden Silber und Kupfer in Form salpetersaurer Lösungen von bekanntem Gehalte angewandt. Abgemessene Volumina wurden mit Kalilauge neutralisirt, mit Cyankalium (von Kahlbaum) und 0.5 g Kaliumhydroxyd versetzt, auf ein bestimmtes Volumen, meist 100 ccm, gebracht und bei gewöhnlicher Temperatur elektrolysirt.

No.	Angewandt		CNK g	Vol. ccm	Spannung V	D <sub>A</sub> <sup>100</sup>	Gef. Ag	Differenz
	Ag	Cu						
1	0.2425	0.0858	3.0	100	2.7—3.1	0.15	0.2430	+ 0.0005
2	0.2182	0.1287	3.0	100	2.5—2.9	0.40	0.2182	± 0
3	0.1212	0.1716	3.0	100	3.8—3.95	0.30	0.1210	— 0.0002
4	0.0970	0.2574	3.2	100	2.6—2.9	0.30	0.0965	— 0.0005
5	0.0727	0.3432	3.5	100	3.4—4.0	0.25	0.0725	— 0.0002
6	0.0485	0.4292	4.0	100	2.7—3.4	0.20	0.0180	— 0.0005
7	0.1212	0.1287	4.0	150	2.6—3.15	0.50	0.1214	+ 0.0002
8	0.0970	0.1716	5.0	200	2.3—2.9	0.40	0.0967	— 0.0003
9	0.1940	0.2574	6.0	250	2.2—2.9	0.30	0.1942	+ 0.0002
10	0.0970	0.2145	3.0	100	3.3—3.8	0.40	0.0968	— 0.0002
11	0.1212	0.1287	3.0	100	4.6—4.9	0.30	0.1214	+ 0.0002
12	0.1212	0.1287	4.0	150	2.3—2.8	0.40	0.1211	— 0.0001
13	0.0485	0.2574	4.0	170	2.2—2.8	0.30	0.0487	+ 0.0002
14	0.0970	0.1287	3.0	100	2.2—2.5	0.40	0.0970	± 0
15	0.1940	0.2574	3.5	100	2.3—2.6	0.50	0.1939	— 0.0001

<sup>1)</sup> A. Classen erklärt in seinen »Ausgewählten Methoden der analytischen Chemie« S. 79 meine Chem. Ztg. 24. 57 [1900] gemachte Angabe, diese Arbeitsweise sei auch bei der Abscheidung von Kupfer aus salpetersaurer Lösung möglich, für unrichtig. Dem gegenüber kann ich nur erklären, dass ich diese Operation unzählige Male ausgeführt habe, ohne dass sich weder in der entkupferten Lösung, noch im Waschwasser die geringste Spur Kupfer nachweisen liess. Allerdings habe ich bei jener Angabe den

Durch die Möglichkeit, dass in Folge ungenügenden Zusatzes von Cyankalium oder Anwendung zu starker Ströme sich am Schlusse etwas Kupfer ausscheiden könne, wird eine Unsicherheit in die Methode nicht hineingetragen, da die geringste Menge Kupfer den weissen Silberniederschlag rosenroth färbt. Man braucht dann den Strom nur auf einige Minuten zu unterbrechen, wobei das Kupfer, das in Cyankalium viel leichter löslich ist als das Silber, in Lösung geht. Sobald das Silber wieder rein weiss geworden ist, schliesst man den Strom und elektrolysiert eventuell nach Zusatz von etwas Cyankalium, noch kurze Zeit, um mit in Lösung gegangene Spuren von Silber wieder auszufällen.

Aus der entsilberten Lösung lässt sich zwar das Kupfer durch stärkere Ströme langsam ausfällen; zweckmässiger jedoch ist es, das Cyankalium durch Eindampfen mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure zu zerstören und das Kupfer entweder elektrolytisch oder durch Schwefelwasserstoff zu fällen.

Freiberg i. S., Chemisch. Labor. der k. Bergakademie.

#### 244. C. Paal und Herm. Stern: Zur Kenntniss der beiden Bromdiphenacyle.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 24. Mai 1901.)

Vor einigen Jahren beschrieb V. Fritz<sup>1)</sup> die Darstellung des bei 161° schmelzenden Bromdiphenacyls aus Phenacylbromid und Natriumäthylat oder alkoholischer Natronlauge. Demeler und der Eine von uns<sup>2)</sup> wiesen damals nach, dass bei diesem Prozesse primär ein bei 129° schmelzendes Isomeres des Bromdiphenacyls entstehe, das erst in der Wärme theilweise in die höher schmelzende Verbindung umgelagert wird. Ferner konnten wir zeigen, dass sich ein Gemisch der beiden Isomeren auch bei der Einwirkung von Phenacylbromid auf Natracetessigester bildet.

beschränkenden Zusatz gemacht vorausgesetzt, dass der Elektrolyt nicht mehr Säure enthält als nothwendig ist. Der Gehalt an Salpetersäure kann aber, sofern es sich nicht um eine Trennung von anderen Metallen handelt, wesentlich geringer sein als 3 pCt., wie Classen (l. c.) angiebt. Aber selbst durch eine 8 pCt. Salpetersäure enthaltende Lösung werden von einem Kupferniederschlage nach Neumann (l. c.) in 15 Secunden nur 0.0004 g gelöst. Das Hinüberheben der Elektroden aus einem Becherglase in das Andere erfordert aber nur eine Secunde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3028 [1895]; 29, 1750 [1896].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2092 [1896].