Die Silbertitrirung mit Schwefelcyanammonium. In dieser Zeitschrift **13**, 171 berichtete ich über ein von J. Volhard angegebenes Verfahren zur maassanalytischen Bestimmung des Silbers, welches sich auf das Verhalten der löslichen Rhodansalze gegen Silber- und Eisenoxylösungen gründet. O. Lindemann*) hat dasselbe geprüft und durchaus bewährt gefunden.

Schon in seinen ersten Mittheilungen stellte Volhard in Aussicht, dass er die neue maassanalytische Methode nach allen Richtungen zu prüfen und auszuarbeiten beabsichtige. Nachdem dies geschehen, hat er nun in einer grösseren Abhandlung**) unter Benutzung der von ihm selbst und von anderen inzwischen gemachten Erfahrungen sein Titirverfahren ausführlich dargelegt.

In einer salpetersauren Lösung von Silber, welche mit einem löslichen Eisenoxysalz versetzt ist, entsteht bei allmählichem Zusatz einer verdünnten Lösung von Schwefelcyankalium oder -ammonium erst dann eine bleibende Röthung, wenn alles Silber als Schwefelcyansilber gefällt ist. Weiss man, wieviel von der Rhodansalzlösung zur Ausfällung einer bestimmten Menge von Silber nöthig ist, so kann man mittelst derselben den Silbergehalt jeder sauren Silberlösung maassanalytisch bestimmen. Das Eisenoxysalz dient als Indicator für die vollständige Ausfällung des Silbers. — Man braucht also zu dieser Silberbestimmung eine verdünnte Lösung von Rhodanalkalisalz von bekanntem Wirkungswerth und eine Lösung von Eisenoxysalz.

Zur Darstellung der Titirflüssigkeit verwendet Volhard Rhodan-ammonium; Lindemann***) zieht Rhodankalium vor. Beide Salze sind in verdünnter Lösung gleich haltbar, es ist daher gleichgültig, welches man anwendet, Reinheit vorausgesetzt. Ein minimaler Chlorgehalt des Rhodansalzes ist bei der Silberbestimmung nicht hinderlich, ein irgend erheblicher Chlorgehalt jedoch sehr störend.†)

*) Diese Zeitschrift **16**, 352.

) Liebig's Ann. d. Chem. **190, 1.

***) Diese Zeitschrift **16**, 352.

†) Da das Ammoniaksalz aus Materialien dargestellt wird, welche ganz oder nahezu chlorfrei zu sein pflegen, so enthält es in der Regel keine Chlorverbindungen oder doch nur minimale Mengen, von welchen es durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser leicht vollständig befreit werden kann. Das käufliche Rhodankalium enthält immer mehr Chlor als das Ammoniaksalz, der Verfasser ist deshalb bei der Anwendung des Rhodanammoniums stehen geblieben.

Handelt es sich ausschliesslich um die Bestimmung von Silber, so gibt man der Rhodanlösung zweckmässig eine solche Stärke, dass 1 cc derselben eine Gewichtseinheit, ein Centigramm, Silber anzeigt. Rhodan- ammonium nimmt mit Begierde Feuchtigkeit aus der Luft auf und beim Erhitzen wird es zu leicht zersetzt, als dass man es in der Wärme trocknen könnte; man kann daher den Titer der Lösung nicht durch Abwägen einer bestimmten Menge, sondern muss ihn empirisch feststellen. Da es nicht mehr Arbeit macht 10 l Lösung auf einen bestimmten Titer zu bringen als 1 l, so bereitet man gleich eine grössere Menge der Lösung. Man löst das auf der Handwage abgewogene Rhodan- ammonium in Wasser auf und verdünnt in einer Flasche, auf welcher durch Striche die Liter angegeben sind, so weit, dass auf 1 l 7,5 g, oder, wenn das Salz sehr feucht aussah, 8 g Salz kommen (zur Aus- fällung von 1 g Silber braucht man 0,704 g reines Rhodan- ammonium). Andererseits wägt man genau 0,5 g chemisch reines Silber ab, löst es in 8 bis 10 cc reiner Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew.) und vertreibt nach völliger Lösung des Silbers die salpetrige Säure durch Kochen oder längeres Erwärmen im Wasser- oder Sandbad und lässt erkalten. Man verdünnt jetzt mit etwa 200 cc Wasser und setzt etwa 5 cc einer kalt gesättigten Lösung von Eisenammoniakalaun zu; macht sich die Farbe des Eisenoxysalzes bemerklich, so gibt man noch ein wenig reine farblose Salpetersäure zu, wodurch die Farbe des Eisensalzes verschwin- det. Jetzt lässt man die Rhodanlösung aus der Bürette zufließen. An- fänglich entsteht nur ein weisser Niederschlag, der wie Chlorsilber in der Flüssigkeit suspendirt bleibt und diese milchig erscheinen lässt. Bei weiterem Zusatz von Rhodanlösung erzeugen die einfallenden Tropfen eine blutrothe Wolke, die beim Umschwenken rasch verschwindet. Wenn man sich dem Punkt der vollständigen Ausfällung des Silbers nähert, geht das Rhodansilber zu Flocken zusammen und die Flüssigkeit beginnt sich zu klären, ohne jedoch vollständig klar zu werden, so lange sich noch eine Spur von Silber in Lösung befindet. Sobald alles Silber als Rhodansilber gefällt ist, setzt sich der flockige Niederschlag rasch ab und die überstehende Flüssigkeit wird vollkommen klar. Man kann hiernach mit Rhodansalz auch ohne Eisenzusatz titriren ganz wie nach Gay-Lussac mit Chlornatrium. Mit dem Zusatz der Rhodanlösung wird fortgefahren, zuletzt tropfenweise, bis die Flüssigkeit klar geworden ist und einen bei öfterem Umschwenken nicht mehr verschwindenden, möglichst schwachen, lichtbräunlichen Farbenton angenommen hat. Die

Färbung macht sich am besten bemerklich, wenn man die Flüssigkeit nicht gegen das Licht, sondern vom Fenster abgewendet gegen eine weisse Wand hält.

Für die Wiederholung des Versuchs ist es bequemer, statt das Silber jedesmal abzuwägen eine Silberlösung von bekanntem Gehalt abzumessen. Zur Darstellung der Silberlösung löst man in einer Literflasche 10 g reines Silber in Salpetersäure auf, vertreibt die salpetrige Säure, lässt erkalten, füllt bis zur Marke auf und mischt. Zur Probe sticht man 50 cc mit der Pipette ab.

Bei Einhaltung der angegebenen Verhältnisse wird man für 0,5 g Silber oder 50 cc der Silberlösung etwas weniger als 50 cc von der Rhodanlösung brauchen. Man berechnet danach die noch vorzunehmende Verdünnung. Gesetzt man habe gebraucht 48,5 cc Rhodanlösung, so müssen auf je 485 cc Lösung noch 15 cc, oder auf 10 l 309,5 cc Wasser zugesetzt werden. *)

Von der Titirflüssigkeit zeigt jetzt jeder Cubikcentimeter 10 mg Silber an, sie wird im Folgenden schlechtweg als Rhodanlösung bezeichnet. Selbstverständlich wird die Richtigkeit des Titors vor der Anwendung nochmals mit 0,5 oder 1 g Silber sorgfältig geprüft. Die Rhodanlösung ist vollkommen titerbeständig. **)

*) Hatte man, was bei sehr feuchtem Zustand des angewendeten Rhodanammoniums vorkommen kann, mehr als 50 cc Rhodanlösung gebraucht, so setzt man die noch nöthige Menge von Rhodanammonium zu, die man jetzt berechnen kann, da man den Wirkungswerth des Salzes kennt. Gesetzt z. B. man habe die Rhodanlösung durch Auflösen von 75 g Rhodanammonium zu 10 l Flüssigkeit bereitet und für 0,5 g Silber 50,3 cc gebraucht, so hat man die Menge des Rhodanammoniums im Verhältniss von 500:503 zu vermehren:

$$500:503 = 7,5:7,545.$$

Für je 1 l ist also noch 0,045 Rhodanammonium zuzusetzen. Man bereitet sich zu diesem Zweck eine concentrirte Lösung von annähernd bekanntem Gehalt, indem man eine abgewogene Menge Rhodanammonium, sagen wir 10 g, in Wasser auflöst und auf 100 cc verdünnt. Von dieser Lösung misst man dann mit einer engen, in $\frac{1}{20}$ cc getheilten Pipette die nöthige Menge, in unserem Fall 0,45 cc für je 1 l ab und setzt sie der Titirflüssigkeit zu.

**) Wohl hat der Verfasser mehrfach beobachtet, dass dieselbe kurz nach der Bereitung einen unbedeutenden Absatz bildete, der aus Schimmelfäden bestand; doch war bei sorgfältigster Vergleichung auch nicht die mindeste Veränderung des Titors wahrzunehmen. Die von dem Absatz abgezogene Flüssigkeit blieb danach vollkommen klar; nach zweijähriger Aufbewahrung waren genau 100 cc zur Ausfällung von 1 g Silber nöthig.

Bei der Titrirung des Silbers in der angegebenen Weise soll die Flüssigkeit von Salpetersäure stark sauer sein und es ist ganz unnöthig, den Ueberschuss der Säure möglichst abzustumpfen, wie Brügelmann*) anrath. Allerdings ist es richtig, dass die Reaction auf Eisenoxyd mit Rhodansalz durch viel Säure an Intensität verliert. Eine stark saure Flüssigkeit, welche nur Spuren von Eisenoxydsalz enthält, wird durch einen Tropfen verdünnter Rhodansalzlösung nur sehr schwach oder gar nicht gefärbt; die Färbung tritt aber sofort hervor, wenn man eine reichliche Menge von Eisenoxydsalz zusetzt. Eine Mischung aus 50 cc reiner Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew.), 200 cc Wasser und 5 cc kalt gesättigter Lösung von Eisenammoniakalaun wird durch $\frac{1}{4}$ cc einer $\frac{1}{100}$ -Normallösung von Rhodanammmonium, das ist beiläufig so viel wie ein halber Tropfen der obigen Rhodanlösung, entschieden gefärbt, nicht blutroth, aber sehr deutlich licht röthlichbraun. Die Angabe Brügelmann's,**) dass das als Indicator dienende Eisenrhodanid durch viel Säure rasch zersetzt werde, beruht nach Volhard zweifellos auf einem Irrthum: die eben erwähnte Mischung behielt ihre Färbung auch bei achttägigem Stehen in unveränderter Stärke. Wahrscheinlich ist der Irrthum Brügelmann's veranlasst durch die Gegenwart von Chlorsilber, welches bei gewöhnlicher Temperatur das Eisenrhodanid allmählich zersetzt.

Es ist also weder nöthig den Säureüberschuss abzustumpfen, noch braucht man darauf zu achten, dass bei verschiedenen Proben die Säuremengen annähernd gleich seien. Eine wesentliche Bedingung für die Constanz der Resultate ist es dagegen, dass das Eisensalz immer in grossem Ueberschuss und in nahezu demselben Verhältniss zu der Gesamtmenge der Flüssigkeit angewendet werde.

Man hat ferner zu beachten, dass

- 1) durch salpetrige Säure bei gewöhnlicher Temperatur,
- 2) durch Salpetersäure in der Wärme, die Rhodanwasserstoffsäure oxydirt und die Farbe des Eisenrhodanids zerstört wird.

Vor dem Zusatz der Rhodanlösung muss also die salpetrige Säure vollständig entfernt und die Flüssigkeit kalt geworden sein. Bei den oben angegebenen Verhältnissen wird die Flüssigkeit, wenn das Gefäss nicht allzumässig ist, durch den Zusatz von Wasser, Eisenoxyd- und

*) Diese Zeitschrift 16, 7.

**) a. a. O.

Rhodanlösung soweit abgekühlt, dass man sofort nach erfolgter Auflösung des Silbers oder der Legirung und Verjagung der salpetrigen Säure mit dem Austitriren beginnen kann.

Durch die Einwirkung des Lichts, namentlich des directen Sonnenlichts, erleidet die Salpetersäure auch in ziemlich verdünntem Zustand eine theilweise Zersetzung unter Bildung von salpetriger Säure. Färbt man eine »reine« Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, welche längere Zeit auf dem Reagensgestell eines hellen Arbeitsplatzes gestanden hat, nach Verdünnung mit dem doppelten Volum Wasser und Zusatz von Eisenoxysalz, mit einem Tropfen Rhodanlösung, so sieht man die Färbung nach einigen Minuten bleicher werden und allmählich verschwinden. War dagegen die salpetrige Säure zuvor durch Kochen ausgetrieben worden, so ist die Färbung beständig. Es ist daher zweckmässig, wenn man Titirungen mit Rhodanlösung vornehmen will, gleich im Anfang einen Vorrath von Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew.) auszukochen und zu gelegentlicher Verwendung in einer vor grellem Licht geschützten Ecke des Arbeitsplatzes oder in einem Schrank aufzubewahren.

Zur Silberbestimmung in Legirungen verfährt man ganz so, wie oben für die Titerstellung der Rhodanlösung angegeben ist. Wendet man 1 g Legirung an, so wird durch $\frac{1}{10}$ cc Rhodanlösung 1 pro mille Feingehalt angezeigt.

Nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren werden zur Feingehaltsbestimmung solche Mengen von Legirung abgewogen, dass immer sehr nahezu die gleiche Menge von Silber, eine Spur über 1000 mg, zur Titration kommt. Dies ist für die Gay-Lussac'sche Methode ganz wesentlich; denn die Titrirung unbekannter Silbermengen mit Kochsalzlösung ist eine höchst lästige Arbeit, welche auch in den geübtesten Händen viel zu viel Zeit in Anspruch nehmen würde. Der Gay-Lussac'schen Bestimmung geht daher immer die trockene Probe voraus, durch welche der Feingehalt der Legirung bis auf einige Tausendtel genau ermittelt wird. Nachdem dies geschehen, wird die Probe auf 1000 erhoben, d. h. nach Zurechnung einer empirischen Compensation für den Verlust bei der Trockenprobe berechnet man oder schlägt man in den Gay-Lussac'schen Tabellen auf, wie viel von der Legirung man abwägen muss, um darin 1000 mg Silber zu haben; diese Menge wird abgewogen und aufgelöst. Man lässt dann die Kochsalzlösung aus einer feststehenden Pipette zufließen. Die von Stas angegebene Pipette wird von unten durch einen Schlauch, der die Kochsalzlösung aus einem höher

stehenden Reservoir zuführt, gefüllt und zwar nicht bis zu einer Marke im Hals der Pipette, sondern bis zum Ueberfließen; man schliesst dann die obere Oeffnung der Pipette durch Auflegen des Fingers, zieht den Schlauch von dem Ausflussrohr ab, bringt die Lösung der Legirung unter die Pipette und lässt deren Inhalt ausfliessen. Die Pipette braucht nicht genau calibrirt zu sein; man stellt dann die Kochsalzlösung so, dass die in ununterbrochenem Strahl aus derselben Pipette abfliessende Menge Kochsalzlösung genau hinreicht, um 1000 mg Silber zu fällen. Für die Titerstellung ist es übrigens bequemer, wenn die Pipette genau calibrirt ist. Nachdem sich die Flüssigkeit über dem Chlorsilber völlig geklärt hat — was durch kräftiges Schütteln beschleunigt wird — beendet man das Titiren mit Zehntel-Kochsalzlösung.

Selbstverständlich kann man in der gleichen Weise auch bei der Titration mit Rhodanlösung verfahren; Volhard hat viele Bestimmungen in dieser Art ausgeführt, namentlich wurde so der etwaige Einfluss anderer Metalle auf die Silbertitrirung controlirt. Um die Resultate mit den bei Anwendung von Büretten erhaltenen direct vergleichbar zu machen, wurde eine Stas'sche Pipette angewendet, welche genau 100 cc resp. 100 g Wasser bei 15° C. fasst.

Für dieses Verfahren stellt man den Titer der Rhodanlösung zweckmässig so, dass eine Pipette voll gerade hinreicht 1000 mg Silber eben vollständig auszufällen, ohne eine merkliche Färbung hervorzubringen. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit muss vollständig klar sein; bei Zusatz von $\frac{1}{2}$ cc einer zehnfach verdünnten Rhodanlösung soll sie eine starke Färbung annehmen und nicht im mindesten getrübt werden. Die zehnfach verdünnte Lösung »Zehntelrhodanlösung« bereitet man, indem man die Standpipette voll Rhodanlösung in eine Literflasche auslaufen lässt, bis zur Marke mit Wasser auffüllt und mischt.

Die vorläufige Feingehaltsbestimmung behufs Feststellung des Probegewichts kann entweder durch die Cupellenprobe geschehen, oder durch Titrirung mit der Rhodanlösung.

Im letzteren Fall wendet man 1 g Legirung an, gibt die Rhodanlösung aus der Bürette zu und zwar bis zur entschiedenen Röthung. Der Feingehalt wird dann etwas zu hoch gefunden und man ist sicher, dass man bei Erhebung der Probe auf 1000 mittelst der Gay-Lussac'schen Tabelle in dem Probegewicht etwas mehr als 1000 mg Silber hat.

Diese Tabellen geben unter »Kochsalz, Silberwerthe« an, welcher Feingehalt dem in der ersten Verticalcolumnne aufgeführten Gewicht der

Probe bei Verbrauch von 0 bis 9 cc der Zehntelkochsalzlösung entspricht. Da der Titer der Rhodanlösung dem der Kochsalzlösung völlig entspricht, können die Gay-Lussac'schen Tabellen für das Rhodanverfahren ganz ebenso benutzt werden, wie für das Kochsalzverfahren. Man sucht in der Verticalcolumnne 0 die dem gefundenen Feingehalt in Tausendteln am nächsten kommende, aber ihn nicht ganz erreichende Zahl und nimmt das mit dieser Zahl in einer Horizontalzeile stehende Gewicht der Probe, das in der ersten Verticalreihe angegeben ist.

Die Probe wird aufgelöst, zweckmässig in einer Flasche von etwa 500 cc Inhalt, die mit einem gut eingeriebenen Glasstopfen versehen ist; man verdünnt wie oben und setzt 5 cc Eisenlösung zu. Dann lässt man mit der Pipette 100 cc Rhodanlösung einfließen, schüttelt um, lässt einige Minuten stehen und setzt nun mit einem engen, in halbe Cubikcentimeter getheilten Röhrchen $\frac{1}{2}$ cc Zehntelrhodanlösung zu, schüttelt wieder um und fährt mit dem Zusatz der Zehntelrhodanlösung in halben Cubikcentimetern fort, bis die Flüssigkeit eine möglichst schwache, aber beim Schütteln bleibende lichtbräunliche Färbung angenommen hat. Macht sich hierbei ein Nachbleichen bemerkbar, so enthält die Rhodanlösung etwas Chlor. Der letzte halbe Cubikcentimeter wird nicht mehr mitgerechnet. Man schlägt jetzt in den Gay-Lussac'schen Tabellen unter »Kochsalz, Silberwerthe« nach, welcher Feingehalt den verbrauchten Cubikcentimetern Zehntellösung entspricht.

Ein Beispiel zur Erläuterung: .

Erste Probe.

Angewendet 1000 mg von einem Einmarkstück.

Gebraucht Rhodanlösung 89,9 cc, entsprechend 899 Tausendtel.

Nächstkommende Zahl in Columnne 0 = 896,9.

Gewicht der Probe in gleicher Zeile = 1115.

Zweite Probe.

Angewendet 1115 mg.

Gebraucht Zehntelrhodanlösung 2,5 cc.

Feingehalt Zeile 1115 Columnne 2 = 898,6.

Berechnet $1115 : 1002 = 1000 : 898,6$.

War das Gewicht der Probe zu gering, enthielt die Probe nicht ganz 1000 mg Silber, so tritt schon nach dem Einfließen der Pipette voll Rhodanlösung Rothfärbung der Flüssigkeit ein. Man setzt dann Zehntelsilberlösung, durch Auflösen von 1 g chemisch-reinen Silbers und

Verdünnen auf 1000 cc erhalten, in ganzen Cubikcentimetern zu, bis die Färbung vollständig verschwunden ist und die Flüssigkeit wieder weisslich getrübt erscheint und beendet die Titration wie vorher mit Zehntelrhodanlösung. Man findet den Feingehalt wie oben in den Gay-Lussac'schen Tabellen unter »Silberlösung, Silberwerthe«, wobei von der Anzahl der zugesetzten Cubikcentimeter Zehntel-Silberlösung die verbrauchten Cubikcentimeter Zehntelrhodanlösung, mit Ausschluss des letzten halben, in Abrechnung zu bringen sind.

Volhard hat, wie gesagt, viele Bestimmungen in dieser Art ausgeführt. Eine erhebliche Differenz gegenüber der Bestimmung mit der Burette konnte er nie beobachten.*)

Silbertitrirung bei Gegenwart anderer Metalle.

Kupfer. — Von den das Silber begleitenden Metallen kommt vor allem als in verarbeitetem Silber nie fehlender Bestandtheil das Kupfer in Betracht. Bezüglich seines Einflusses auf die Titrirung des Silbers durch Rhodansalze bestätigt der Verfasser die in seiner ersten Mittheilung gemachten Angaben. Der Kupfergehalt der Legirung darf bis zu 70 % ansteigen, ohne dass die Genauigkeit der Silberbestimmung im mindesten beeinträchtigt wird. Darüber hinaus wird jedoch die Erkennung der Endreaction etwas unsicher, indem die Flüssigkeit nach der Ausfällung des Silbers durch Bildung von schwarzem Kupferrhodanid

*) Nichtsdestoweniger ist das Verfahren etwas genauer, da man im allgemeinen mit Pipetten genauer misst, als mit Büretten und die Zehntellösung Differenzen zu erkennen gestattet, welche bei der zehnfach concentrirteren Lösung sich der Wahrnehmung entziehen. So fand der Verfasser bei Bestimmung mit der Pipette und Austitriren mit Zehntellösung zwischen der Titrirung auf farblos und schwach gefärbt einen Unterschied, den er mit der gewöhnlichen Rhodanlösung aus der Burette nicht beobachten konnte. Bei 300 bis 400 cc Mischung muss man nach vollständiger Ausfällung des Silbers, um der Flüssigkeit einen erkennbaren Farbenton zu ertheilen, noch etwa 0,2 cc Zehntelrhodanlösung zusetzen. Von dem Ablesen einer entsprechenden Differenz bei der zehnfach stärkeren Lösung in Büretten, welche 100 cc fassen, kann natürlich keine Rede sein; die entsprechende Silbermenge kommt aber auch bei der Silberbestimmung nicht mehr in Betracht. Der grösseren Genauigkeit ist daher keine erhebliche Bedeutung beizumessen, dagegen ist unstreitig das Arbeiten mit der feststehenden Pipette sicherer, weil weniger von individueller Sorgfalt abhängig, und rascher, vorausgesetzt dass das Probegewicht möglichst genau bei 1000 mg Silber enthält; muss man öfters den Zusatz von Zehntellösung wiederholen, so geht der Vortheil rascherer Arbeit verloren.

trübe, undurchsichtig und missfarbig wird. Dies ist ein Missstand, welchen Volhard's Methode mit den anderen bis jetzt üblichen maass-analytischen Methoden der Silberbestimmung gemein hat. Die Anwendbarkeit des Gay-Lussac'schen Verfahrens hört übrigens schon bei einem Kupfergehalt von etwa 50 % auf, während die Mohr'sche Methode mit chromsaurem Kali als Indicator bei Gegenwart von Kupfer überhaupt nicht benutzbar ist.

Man kann sich bei der Silberbestimmung in solchen kupferreichen Legirungen ebenso helfen, wie man es bei dem Gay-Lussac'schen Verfahren thut, nämlich die Probe durch Zuwägen von reinem Silber auf einen geringeren Kupfergehalt bringen, und dies ist, nach des Verfassers Ansicht, das einzige für die technische Bestimmung brauchbare Verfahren. Dabei ist jedoch zu beachten, dass es nicht genügt, den relativen Kupfergehalt auf etwa 70 % zu erniedrigen; man muss soviel Silber zuwägen, dass die absolute Menge des Kupfers in dem Probegewicht sich bis auf beiläufig 0,7 g vermindert.

Volhard hat früher einen Weg angegeben, wie man auch in den silberärmsten Kupferlegirungen das Silber mit Rhodanlösung titrieren kann. Schwefelcyansilber wird beim Erwärmen mit concentrirter oder mässig verdünnter Schwefelsäure vollständig zersetzt. Man fällt das Silber durch einen Ueberschuss von Rhodanlösung, lässt absitzen und saugt die Flüssigkeit, welche das Kupfer enthält, ab. Er bedient sich zum Absaugen des von Carmichael*) angegebenen Saugfilters. Nachdem mit der Flüssigkeit die Hauptmasse des Kupfers entfernt ist, bringt man das angewandte Stückchen Filtrirpapier zu dem Niederschlag und übergiesst diesen mit wenig concentrirter Schwefelsäure, die man, um etwa an dem Rohr haftende Theilchen von Schwefelcyansilber abzuspülen, an dem Rohr hinabfliessen lässt. Man erwärmt jetzt auf dem Sandbad oder über freier Flamme. Die Zersetzung geht unter lebhafter Gasentwicklung vor sich. Sobald sich der Niederschlag zu schwarzen Klumpen zusammengeballt hat, setzt man einige Tropfen concentrirte Salpetersäure zu, worauf nach einigen Augenblicken unter lebhafter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen vollständige Lösung eintritt. Man setzt noch etwas Salpetersäure zu, fährt fort zu erhitzen, bis alle salpetrige Säure verjagt ist, lässt erkalten, verdünnt mit 300 bis 400 cc Wasser und titirt nun nach Zusatz von Eisensalz mit Rhodanlösung wie gewöhnlich. Die

*) Diese Zeitschrift 10, 83.

Resultate fallen etwas zu hoch aus, da die Empfindlichkeit der Endreaction durch die grosse Menge von Schwefelsäure bedeutend vermindert wird. Ganz genaue Resultate erhält man, wenn man die Schwefelsäure vor dem Titiren mit salpetersaurem Baryt niederschlägt. Das Verfahren ist für die technische Silberbestimmung nicht einfach genug, es lässt sich jedoch in manchen Fällen analytisch verwerthen.

Quecksilber. — Tröpfelt man Rhodanlösung in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, die mit Eisensalz und etwas Salpetersäure versetzt ist, so entsteht an der Einfallstelle der Tropfen ein graulichweisser Niederschlag in einer rothen Wolke; beide, Röthung und Niederschlag, verschwinden beim Umschütteln wieder. Erst nach Zusatz von viel Rhodanlösung entsteht ein bleibender Niederschlag, während die Röthung noch später bleibend wird.

Auch wenn man der Quecksilberlösung salpetersaures Silber zugesetzt hatte, löst sich der durch das Rhodansalz entstandene Niederschlag beim Umschwenken vollständig wieder auf; das Radical der Rhodanwasserstoffsäure wird von dem Quecksilber vorweg in Beschlag genommen, obwohl die entstehende Quecksilberverbindung löslich ist, während das Schwefelcyansilber sich unlöslich ausscheiden müsste.

Salpetersaures Quecksilberoxyd verhält sich ebenso wie das Oxydulsalz, nur bleibt bei genügendem Zusatz von Wasser und Salpetersäure das Rhodanid vollständig in Lösung.

Bei Gegenwart von Quecksilber kann daher das Silber nicht mit Rhodanlösung titirt werden. Diese Beschränkung ist im allgemeinen ohne Bedeutung, da ja das Quecksilber sehr leicht zu entfernen ist.

Palladium. — Nach den über das Verhalten des Palladiums gegen Schwefelcyansalze vorliegenden Angaben war nicht zu erwarten, dass die Gegenwart des Palladiums der Silbertitrirung mit Rhodanlösung hinderlich sein werde. So soll Rhodankalium nach Rose*) in den Lösungen der Palladiumoxydulsalze keine Veränderung bewirken und S. Kern**) will durch Vermischen wässriger Lösungen von Palladiumchlorür oder -nitrat mit Schwefelcyankalium oder -ammonium ein lösliches Palladiumsulfocyanat erhalten haben, welches mit Jodkalium keinen Niederschlag gibt. Diese Angaben sind jedoch nicht richtig. Eine Lösung von Palladiumchlorürchlorkalium oder -oxydulnitrat gibt mit einer

*) Handbuch. 6. Aufl., ed. Finkener 1, 351.

**) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1875, 233.

verdünnten Lösung von Schwefelcyankalium oder -ammonium einen gequollenen Niederschlag, welcher ähnlich aussieht und fast die gleiche Farbe hat wie Eisenoxydhydrat; unter dem Mikroskop lässt er auch bei sehr starker Vergrößerung keine Spur von Krystallisation erkennen. Er ist nicht löslich in Salz- oder Salpetersäure, wenigstens entsteht er auch in der vorher mit viel Säure versetzten Lösung des Palladiumsalzes. Dagegen wird er leicht gelöst durch einen Ueberschuss der Rhodansalzlösung, auch in stark salz- oder salpetersaurer Flüssigkeit; wahrscheinlich bildet sich dabei eine Palladiumsulfocyanwasserstoffsäure. Die Lösung hat eine ähnliche Farbe wie die Eisenrhodanidlösung, nur, namentlich wenn verdünnt, etwas mehr ins Bräunlichgelbe ziehend. Vermuthlich ist der Irrthum der früheren Angaben dadurch veranlasst, dass die Beobachter gleich einen Ueberschuss von Rhodansalzlösung zusetzten.

Die Gegenwart von Palladium macht also die Titrirung des Silbers mit Rhodansalz ungenau, indem das Palladium mit als Silber angezeigt wird. Für die Technik ist dieser Umstand ohne Bedeutung; das Silber enthält zwar häufig Palladium, nie jedoch in solcher Menge, dass der dadurch verursachte Fehler für die Silberbestimmung in Betracht käme.

Von den übrigen in Salpetersäure löslichen Metallen, welche man neben Silber in Legirungen oder Erzen vorfindet, sind diejenigen, welche farblose oder wenig gefärbte Lösungen bilden, wie Blei, Cadmium, Thallium, Wismuth, Zink, Eisen, Mangan ohne allen Einfluss auf die Bestimmung des Silbers mit Rhodanlösung. Die Erkennung der Endreaction in Lösungen, welche durch Kobalt- oder Nickelsalz stark gefärbt sind, erfordert dagegen einige Uebung, die übrigens bei einer einzigen Bestimmung unbeschadet der Genauigkeit des Resultates leicht gewonnen wird. Das erstemal wird man regelmässig einige Tropfen Rhodanlösung zu viel zusetzen; wenn man dann mit einer Silberlösung vorsichtig wieder zurücktitrirt, so sieht man die reine Farbe der Kobalt- oder Nickellösung so plötzlich und so scharf hervortreten, dass man danach auch umgekehrt mit zweifelloser Sicherheit den Punkt erkennt, wann die Farbe der Lösung durch die Beimischung der Eisenrhodanidfärbung ins Gelbbräunliche überspielt. Wenn man diesen Farbenwechsel einigemal beobachtet, indem man mit genau aufeinander gestellten Silber- und Rhodanlösungen vier- bis fünfmal hin- und hertitrirt, so hat man in wenigen Minuten eine solche Sicherheit in der Erkennung der Endreaction erreicht, dass man auch über einen halben Tropfen mehr oder weniger nicht mehr in Zweifel sein wird. Man beendet dann den

Versuch mit der Rhodanlösung und bringt die verbrauchte Menge der Silberlösung von der zugesetzten Rhodanlösung in Abzug. *)

Auch die Gegenwart von Zinn, Antimon, Arsen beeinträchtigt die Genauigkeit der Silbertitration mit Rhodanlösung nicht. Um dies festzustellen, hat der Verfasser je 1 g Silber mit 3 g Zinn oder 3 g Schwefelantimon zusammengeschmolzen und die Masse danach mit Salpetersäure vollständig oxydirt, oder 1 g Silber mit 1 bis 3 g arseniger Säure in Salpetersäure gelöst. In allen Fällen waren genau 100 cc Rhodanlösung zur Fällung des Silbers nöthig und durch $\frac{1}{2}$ cc Zehntelrhodanlösung wurde deutliche Färbung hervorgebracht. Die Färbung war auch in der von Antimon- oder Zinnoxid trüben und ganz undurchsichtigen Flüssigkeit vollkommen deutlich und zweifellos zu erkennen. Das Antimonoxid setzte sich sehr rasch ab, das Zinnoxid sehr langsam. Nachdem sich die Lösungen durch Stehen über Nacht geklärt hatten, zeigten alle genau denselben Farbenton.

Als Belege für die Genauigkeit und Verlässigkeit seiner Silberbestimmungsmethode führt Volhard eine Reihe von Bestimmungen auf, welche H. Riederer, kgl. Münzwardein in München, im Vergleich mit der Cupellenprobe und der Gay-Lussac'schen Methode ausgeführt hat. Ich verweise bezüglich derselben auf die Originalabhandlung.

Aus diesen Belegen geht, ebenso wie aus den von O. Lindemann**) mitgetheilten, hervor, dass Volhard's Verfahren der Silberbestimmung völlig eben so genau und verlässlich wie das von Gay-Lussac ist. Ein unbefangener Vergleich der beiden Methoden ergibt mehreres zum Vortheil des neuen Verfahrens und wenig zu dessen Ungunsten.

Auf den ersten Blick erscheint als Hauptvorzug des Rhodanverfahrens, dass der Silbergehalt bis auf ein Tausendtel genau in einer einzigen Operation ermittelt werden kann; die Cupellenprobe, welche bei dem Gay-Lussac'schen Verfahren nicht zu entbehren ist, wird dadurch überflüssig. Doch möchte der Verfasser gerade diesem Vorzug kein

*) Es lag der Versuch nahe, für die Silbertitration in Kobalt- oder Nickellösungen von der gegenseitigen Neutralisation der Farben ihrer Salzlösungen Nutzen zu ziehen. Offenbar sind aber die Farben der Kobalt- und Nickellösungen nicht ganz complementär. Durch geeigneten Zusatz von Kobaltlösung zu einer Nickellösung bringt man zwar die Nickelfarbe zum Verschwinden, es bleibt aber ein schmutzig-lichtbräunlicher Farbenton, der beim Titriren mehr genirt, als die Farben der einzelnen Metallsalze.

**) Diese Zeitschrift 16, 352.

grosses Gewicht beilegen. Die Werthe, welche bei der Bestimmung des Feingehalts von Silberlegirungen in Betracht kommen, sind so gross, die richtige Zusammensetzung des Münzmetalles als des allgemeinen Tauschmittels ist so wichtig, dass die Sicherheit, welche durch Anwendung von zwei ganz heterogenen, sich gegenseitig controlirenden Methoden erreicht wird, von grösserem Belang sein dürfte, als der ohnehin sehr geringe Aufwand an Zeit und Arbeit für die Trockenprobe.

Wesentlich zu seinem Vortheil unterscheidet sich dagegen das Rhodanverfahren von dem Gay-Lussac'schen durch die deutlichere Endreaction. Die Enderscheinung des Gay-Lussac'schen Verfahrens, Klarbleiben der Mischung bei weiterem Zusatz der Titirflüssigkeit, tritt ganz ebenso ein beim Titiren mit Rhodanlösung; hier aber ist sie nur nebensächlich, der Endpunkt wird hier noch ausserdem und hauptsächlich gekennzeichnet durch eine Farbenerscheinung, und diese ist so deutlich, dass man kaum sagen kann, zu ihrer Erkennung sei irgend Geschicklichkeit und Uebung erforderlich. Wiederholt hat Volhard die Erfahrung gemacht, dass ungeübte Anfänger in der quantitativen Analyse, sofern sie nur exact zu wiegen gelernt hatten, mit dem neuen Verfahren tadellose Resultate erzielten.

Beim Titiren mit Kochsalz muss die Flüssigkeit vor jedem neuen Zusatz von Zehntelkochsalzlösung durch anhaltendes Schütteln geklärt werden. Nun hat man zwar Apparate, welche das Schütteln erleichtern; bei wiederholtem Zusatz der Zehntelkochsalzlösung, namentlich aber wenn ein Zusatz von Silberlösung nöthig wurde und die Flüssigkeit mittlerweile erkaltete, kann trotzdem das Schütteln recht lästig werden und viele Zeit in Anspruch nehmen. Bei dem Rhodanverfahren hat man nicht nöthig auf die Klärung zu warten und kann daher den Versuch rascher beendigen, als es mit Kochsalzlösung möglich ist.

Als Vorzug des Rhodanverfahrens darf endlich noch dessen allgemeinere Anwendbarkeit aufgeführt werden: der Kupfergehalt silberarmer Legirungen kann zu erheblich stärkerem Procentsatz ansteigen als bei der Titirung mit Kochsalz, und trübe Auflösungen (Zinn, Antimon, Schwefelblei), bei denen das Gay-Lussac'sche Verfahren im Stich lässt, beeinträchtigen die Genauigkeit der Feingehaltsbestimmung nach dem Rhodanverfahren nicht im mindesten.

In einer Beziehung ist ein Vorzug des Gay-Lussac'schen Verfahrens nicht zu verkennen; die Titersubstanz ist hier ein unorganischer Körper, welcher durch die bei der Silbertitirung angewendeten oder bei

der Operation gebildeten Agentien keinerlei Veränderung erfährt, während die Schwefelcyanwasserstoffsäure durch Salpetersäure in der Wärme und durch salpetrige Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt und zerstört wird. Da jedoch die Bedingungen, welche einen nachtheiligen Einfluss dieser Art ausschliessen, leicht einzuhalten sind, so dürfte diesem Umstand keine wesentliche Bedeutung zuzuschreiben sein.

Ob die Vorzüge des Rhodanverfahrens erheblich genug sind, um seine Anwendung in den staatlichen Münzstätten zu befürworten, das werden die betreffenden Fachmänner zu beurtheilen haben. In den Hüttenwerken hat dasselbe bereits Eingang gefunden. Man könnte das Rhodanverfahren an Stelle entweder der Trockenprobe, oder der Kochsalztitrirung, oder endlich für beide einsetzen. Statt der Trockenprobe angewendet, würde es die Bestimmung mit Kochsalz wesentlich erleichtern und beschleunigen: da es den Feingehalt eben so scharf wie diese angibt, würde das Probegewicht so genau, dass die Titrirung fast ausnahmslos mit dem ersten oder höchstens dem zweiten Cubikcentimeter Zehntelkochsalzlösung beendigt wäre. Wollte man das Rhodanverfahren für Trockenprobe und Kochsalztitrirung substituiren, so würde man auf den Vortheil der gegenseitigen Controle zweier verschiedener Bestimmungen verzichten. Volhard hält es daher für am zweckmässigsten, das Rhodanverfahren in Verbindung mit der Trockenprobe statt des Gay-Lussac'schen Verfahrens und zwar, wie oben beschrieben, mit der feststehenden 100 cc-Pipette zur Anwendung zu bringen.

Zur volumetrischen Bestimmung des Zinns empfehlen H. Pellet und A. Allart*) ein Verfahren, welches sich auf das Verhalten des Zinnchlorürs gegen Eisenchlorid gründet.

Eine der gebräuchlichsten Methoden zur maassanalytischen Bestimmung des Eisens besteht in der Reduction des Eisenchlorides durch eine titrirte Lösung von Zinnchlorür; die Menge des vorhandenen Eisens wird aus dem verbrauchten Volum von Zinnchlorürlösung berechnet.

Die Verfasser kehren dies Verfahren um und ermitteln den Zinngehalt einer Zinnchlorürlösung aus dem zu ihrer Oxydation erforderlichen Quantum einer Eisenchloridlösung von bekannten Gehalt. Hat man eine von Eisen, Kupfer und Antimon**) freie Zinnlösung, welche alles Zinn

*) Bull. soc. chim. de Paris 27, 438.

**) Die übrigen Metalle wirken nicht störend; Salpetersäure darf selbstverständlich in der Lösung nicht vorhanden sein.