Ein Titrationsverfahren für Silber mit Kaliumjodid unter Anwendung von Palladonitrat als Indikator bringt Louis Schneider¹⁾ in Vorschlag. Die Methode soll sich mit Vorteil bei kleinen Silbermengen anwenden lassen und den störenden Einfluss anderer anwesender Metalle umgehen. Sie beruht auf der Fällung des Silbers als Jodid mit Kaliumjodidlösung; der Endpunkt der Reaktion wird durch Palladonitrat angezeigt, das mit überschüssigem Kaliumjodid eine Braunfärbung gibt. Der Indikator stellt eine 16%ige Palladonitratlösung, hergestellt mittels stickoxydfreier Salpetersäure, dar. Schneider verhindert eine Okklusion von Silbernitrat oder Kaliumjodid durch Bildung eines Schutzkolloids, bestehend aus einer 5%igen Lösung von Gummi arabic., die zur Haltbarmachung einen Zusatz von Thymol erhält.

Brzeziner.

Erfahrungen über die Volhardsche Methode der Silberbestimmung teilt P. Dewey²⁾ gelegentlich vergleichender Versuche zur Bestimmung von Silber und unedlen Metallen in Edelmetallen mit. Er zieht sie der Gay-Lussacschen³⁾ vor, wenn es sich um Ausführung einiger weniger Bestimmungen handelt, da eine Apparatur zur Durchführung der Analyse wegfällt. Zur Untersuchung gemischter Legierungen ist die Volhardsche Methode nicht unter allen Umständen anwendbar. Die Ansicht, dass die Gegenwart von Kupfer bis zu 70% die Titration nicht beeinflusse, ist irrig. Nur geringe Mengen von Kupfer, Platin, Palladium und Quecksilber stören nicht, Nickel und Kobalt verschleiern den Endpunkt. Aus diesem Grunde ist auch bei Anwesenheit dieser beiden Metalle vorgeschlagen worden, einen Überschuss von Sulfocyanid zuzusetzen und diesen mit Silberlösung zurückzutitrieren. Chlorsilber könnte mit Sulfocyanid in Reaktion treten. Ebenso dürfen keine niederen Stickoxyde anwesend sein, weshalb man Ferrosalze in Gegenwart von Salpetersäure vermeiden muss. Ferrisulfat bewirkt eine Ausfällung von Bleisulfat. Bei Legierungen, die bis zu 300 Teilen Gold enthalten, ist eine Auflösung in Salzsäure anzuraten, darüber hinaus ist eine vorbereitende Behandlung notwendig, die gewöhnlich darin besteht, die Legierung durch Zusammenschmelzen mit einem anderen Metall wie Blei (Rose), mit Zink (Jüptner) oder Cadmium (Balling) in eine gut lösliche Form zu bringen. Die Verwendung der Cadmiumlegierung hat sich in der üblichen Ausführung bei kleinen Silbermengen in Goldbarren nicht bewährt. Dewey gelangt schliesslich zu übereinstimmenden Resultaten durch folgende Abänderung. Ein Scherben wird ungefähr zu $\frac{2}{3}$ mit reinem Cyankalium gefüllt und dieses im Vorderteil einer Muffel geschmolzen. Die Probe wird, in

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 40, 583 (1918); d. Chem. Zentrbl. 89, II, 403 (1918). — ²⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 6, 728 (1914). — ³⁾ Harald French zieht ebenfalls die Volhardsche Methode der von Gay-Lussac vor, wenn es sich um die Bestimmung des Silbers in Gegenwart von Wismut handelt [Min. and Eng. World 37, 853 (1912)].