handlung vom Jahre 1850 unter (Va.) gegeben ist,¹⁾ und auf welche meine Schlüsse gegründet sind, zehn Jahre später²⁾ zur Berechnung einer Tabelle benutzt hat, wobei er nur noch, der leichteren numerischen Rechnung wegen, eine Näherungsformel gebildet hat,³⁾ deren Begründung ebenfalls einzig und allein darin besteht, daß ihre Zahlenwerthe mit den aus der Gleichung (Va.) hervorgehenden übereinstimmen.

Ich muß gestehen, daß diese Art ein Ergebniss meiner Untersuchungen anzuführen, mich um so mehr befremdet hat, je mehr ich Hrn. J. Müller als physikalischen Schriftsteller hochschätzte. Man kann freilich dem Verfasser eines Lehrbuches keine Vorschriften darüber machen, in wie weit er bei Besprechung neu gewonnener Resultate die betreffenden Autoren namhaft zu machen hat; aber wenn er einmal bei einem Resultate einen Namen anführt, so halte ich es für ein einfaches Erforderniß der Gerechtigkeit, daß er dann auch den Namen desjenigen, von dem es eigentlich ausgeht, nicht verschweigt.

Zürich, 20. Februar 1865.

XI. *Ueber eine neue Silbertitrimethode; von Dr. Hermann Vogel.*

Die gewöhnliche Gay-Lussac'sche Silbertitrimethode hat bekanntlich den Uebelstand, daß man den Endpunkt der Fällung nur schwierig wahrnehmen kann. Man hat diesen Mangel durch Zusatz von chromsauren Kali als Indicator abzuheffen versucht. Dieser ist jedoch bei *sauren* Flüssigkeiten *nicht* anwendbar, andererseits erfordert er bei

1) Diese Ann. Bd. LXXIX, S. 508 und Sammlung meiner Abhandlungen S. 58.

2) Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, Freiberg 1860, und etwas später im *Civilingenieur* noch eine Tabelle nebst Erläuterungen.

3) Grundzüge etc. S. 88, Gleichung (96).

Fällung von Silberlösungen durch Kochsalz ein Ueberschreiten des Sättigungspunktes und Zurücktitriren mit Zehntel-Silberlösung, bis die rothe Farbe des chromsauren Silberoxyds erscheint. Dadurch wird die Methode complicirter. Dann ist dieser Fällungsmethode ausserdem der Vorwurf zu machen, dafs sie bei *Gegenwart organischer Substanzen* ungenau ist. Dieselben hindern die Fällung des Chlorsilbers, wie man vergleichungsweise schon in sehr auffallendem Grade qualitativ beobachten kann, wenn man zwei gleiche Proben *sehr* verdünnter Silberlösung einerseits mit vielem Wasser, andererseits mit ebenso viel klarer Stärkelösung verdünnt und beide mit Salzsäure versetzt.

Nun ist eine leichte und bequeme Methode der Silberbestimmung jetzt von besonderer Wichtigkeit für die Photographie, wo Silberlösungen eine wichtige Rolle spielen. Ich suchte deshalb nach einer andern Titirmethode, welche von genannten Uebelständen frei ist und den Sättigungspunkt in auffallender Weise erkennen läfst. Ich fand diese in der Anwendung von *Iodkalium* als Fällungsmittel und von *salpetrige Säure* haltiger Salpetersäure und *Stärke* als *Indicator*.

Setzt man Iodkaliumlösung zu Silberlösung, so entsteht bekanntlich ein Niederschlag von Iodsilber; setzt man Iodkalium zu einer Mischung von salpetrige Säure haltiger Salpetersäure und Stärke, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich blau unter Bildung von Iodstärke. Mischt man nun Silberlösung mit Salpetersäure und Stärkelösung, so gehen beide Processe gleichzeitig vor sich; es bildet sich Iodsilber, welches sich niederschlägt, und Iodstärke, welche die ganze Flüssigkeit blau (oder blaugrün) färbt. *Diese Färbung verschwindet aber, so lange noch die geringste Spur Silberlösung im Ueberschufs vorhanden, beim Umschütteln augenblicklich.* Hat man aber bei weiterem Zusatz von Iodkalium den Punkt erreicht, wo alles Silber gefällt ist, so färbt ein *einzig*er Tropfen Iodkaliumlösung im Ueberschufs die Flüssigkeit *dauernd* blau oder blaugrün.

Es bleibt sich hierbei für das Endresultat völlig gleich, ob die Fällung durch Iod direct oder indirect vor sich geht, denn in allen Fällen wird durch ein Atom Iod ein Atom Silber niedergeschlagen.

Für die photographische Praxis, wo es hauptsächlich darauf ankommt, den Procentgehalt an Silbernitrat in einer Silberlösung zu erfahren, habe ich die Probe folgendermaßen eingerichtet:

1) Iodkaliumlösung.

10 Gramm chemisch reines wohl getrocknetes Iodkalium werden in eine Literflasche gethan, in Wasser gelöst, bis zur Marke verdünnt und dann noch 23,4 Wasser aus einer Pipette hinzugegeben. So erhält man eine Flüssigkeit, von der 1 Cubikcentimeter *genau* 0,01 Gramm Silber anzeigt. Iodkalium kommt jetzt allgemein in solcher chemischer Reinheit im Handel vor, daß es unmittelbar zur Titerstellung verwandt werden kann.

Ist man der chemischen Reinheit nicht sicher, so probire man die Flüssigkeit mit einer Silberlösung, die in 100 Cubikcent. genau 10 Gramm Silbernitrat enthält und stelle danach den Titer. Für feinere Proben würde man einer zehnfach verdünnten Lösung bedürfen.

2) Salpetrige Säure haltige Salpetersäure.

1 Gramm chem. rein. Eisenvitriol wird in 1000 Gramm chem. rein. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gelöst. Nach längerer Zeit wird die Säure mitunter unwirksam d. h. sie färbt sich mit Iodkalium und Stärke nicht mehr blau. Man kann sie aber augenblicklich durch Zusatz einiger Bröckchen Eisenvitriol wieder wirksam machen.

3) Stärkelösung.

1 Theil Stärke mit 100 Theilen Wasser auf bekannte Weise gebrüht, absetzen gelassen, das Klare abgegossen und auf 100 Cubikcent. 20 Theile chem. rein. pulverisirter

Salpeter zugegeben. Diese Lösung hält sich, so weit meine Erfahrungen reichen, 6 Wochen. (Wahrscheinlich auch länger, da Mohr mit Kochsalz versetzte Stärkelösung ein ganzes Jahr conservirt hat.)

Behufs der praktischen Bestimmung wird von der zu prüfenden Silberlösung mit einer Vollpipette 1 Cubikcent. abgenommen, in ein Bechergläschen entleert und mit 1 Cubikcent. Salpetersäure und 10 bis 12 Tropfen Stärke versetzt. Dann läßt man einige Tropfen Jodkaliumlösung aus der Bürette zu. Ist die Lösung silberreich, so entsteht nur ein gelber Niederschlag, erst später stellt sich Blaufärbung ein, ist sie silberarm, so entsteht sogleich Blaufärbung, verschwindet aber beim Umschütteln. Man läßt nun im ersten Fall dreister, im letztern vorsichtiger Jodkaliumlösung unter fortwährendem Schwenken des Gläschens zufließen. Bald kommt man an einen Punkt, wo die Färbung beim Umschütteln *langsamer* verschwindet; dann schüttelt man heftiger. Schließlich genügt ein einziger Tropfen, um eine dauernde (beim Umschütteln nicht mehr verschwindende) Blau- oder Grünfärbung hervorzubringen. Die abgelesenen Bürettengrade geben unmittelbar den Silbersalzgehalt von 100 Cubikcentim. der zu prüfenden Flüssigkeit in Grammen an.

Bei starken Silberlösungen geht während des Versuchs oft eine eigenthümliche Aenderung der Stärke vor, die sich dadurch zu erkennen giebt, daß ein hineinfallender Tropfen Jodkaliumlösung keine, oder nur eine unreine Färbung hervorbringt, in diesem Falle setze man nachträglich noch einige Tropfen Stärkelösung hinzu, dann titrire man weiter.

Mehr als 50 Proben, die ich mit dieser Methode angestellt habe, haben ihre Zuverlässigkeit und leichte Ausführbarkeit dargethan und ergeben, daß Gehalt an *Säure, organischen Substanzen etc.* ihre Genauigkeit nicht beeinträchtigt. Nur bei Gegenwart von Substanzen, die die Iodstärkefärbung zerstören, als Quecksilbersalze, Zinnoxidul, arsenige Säure etc. oder die Lösung *färben*, wie z. B. Kupfer, ist die Methode nicht anwendbar.

Wie man bei Bestimmung der Silbergehalte einer festen Substanz zu verfahren habe, ergiebt sich aus dem Vorhergehenden von selbst.

Berlin, im Januar 1865.

XII. *Erscheinung am Inductionsfunken.*

Die Wärme-Entwicklung, welche die Inductionsfunken in der Luft hervorbringen, übt auf die Bahn dieser Funken einen Einfluß aus, der mir — sagt Hr. E. Fernet in den *Comptes rendus T. LIX, p. 1005* — durch folgenden Versuch in netter Weise dargethan zu seyn scheint.

Zwei kleine, recht gerade Messingstäbe von etwa zwei Decimeter Länge, jeder auf einem isolirenden Gestell, werden fast lothrecht einander parallel gegenüber, im Abstand von einigen Centimetern aufgestellt; man rückt sie dann oben etwas weiter auseinander, so daß sie nach unten einen sehr scharfen Winkel bilden. Hierauf verbindet man sie beide mit den Enden der Inductionsrolle eines Ruhmkorffschen Apparats. Die Funken, welche bei jeder Oscillation des Unterbrechers überspringen, erscheinen zuerst, wie natürlich zwischen den einander nächsten Punkten der Stäbe, d. h. an den unteren Enden derselben. Allein bald verlassen sie diese Gegend, um an einem höheren Punkt zu erscheinen, bis sie an den oberen Theil gelangen, wo dieses Hinaufsteigen plötzlich aufhört. Nun springt der Funken wieder unten über und dieselbe Reihe von Erscheinungen wiederholt sich. Die Andauer der Licht-Eindrücke hat übrigens die Wirkung, daß man gleichzeitig nicht bloß eine Lichtlinie, sondern mehre derselben dicht neben einander erblickt, eine Art Leiter mit sehr glänzenden Sprossen im Dunklen, welche langsam und regelmäfsig zwischen den Stäben hinaufsteigt, abbricht, und dann abermals von unten an sich erhebt, ohne jemals die umgekehrte Bewegung zu zeigen.