Methode zur jodometrischen Bestimmung von Silber, basiert auf der Reduktionswirkung von Kaliumarsenit.

Von

ROWLAND S. BOSWORTH.¹

Es ist bekannt, daß eine ammoniakalische Silberarsenitlösung metallisches Silber abscheidet, wenn man das Ammoniak durch Kochen entfernt. Bei dieser Reaktion wird gleichzeitig mit der Reduktion des Silbersalzes die arsenige Säure zur Arsensäure oxydiert nach der Gleichung:

In der vorliegenden Mitteilung sind einige Untersuchungen beschrieben, die zum Zwecke ausgeführt wurden, festzustellen, ob diese Reaktion quantitativ verläuft, und ob man darauf eine schnelle jodometrische Methode zur Bestimmung des Silbers gründen könnte.

Die Versuche wurden zuerst mit einer Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt nach folgendem Plan ausgeführt. Zu einer bestimmten Menge der Silbernitratlösung wurde ein gegebenes Volumen einer Kaliumarsenitlösung von bekanntem Gehalt hinzugesetzt, und zwar mehr als erforderlich war, um das vorhandene Silbersalz zu reduzieren. Hierauf fügte man hinreichend viel Ammoniak zu, um den Niederschlag aufzulösen, verdünnte die Lösung auf 100 ccm und kochte sie so lange, bis in den entweichenden Dämpfen mit Lackmus keine Spur Ammoniak mehr zu erkennen war. Die Lösung, aus der sich metallisches Silber abgeschieden hatte, wurde filtriert, abgekühlt und schwach sauer gemacht, um jede etwa verbleibende Spur Ammoniak zu neutralisieren. Nach Zusatz von Natriumbicarbonat titrierte man das überschüssige Kaliumarsenit mit $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung. Der Silberwert des verbrauchten Jods wurde von dem des ursprünglich angewandten Kaliumarsenits abgezogen und die Differenz als Maß für das vorhandene Silber betrachtet. In Tabelle 1 sind unter A die Ergebnisse der in der beschriebenen Weise angestellten Versuche zusammengestellt.

¹ Aus dem Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

Tabelle 1.

Angew. Silber g	Zugesetzt. KH_2AsO_3 ccm Silberwert g		Verbrauchtes J_2 ccm Silberwert g		Gef. Silber g	Fehler; bezogen auf Silber
A						
NH_4OH , Filtration.						
0.1054	20	0.2000	8.53	0.0949	0.1051	−0.0003
0.1054	20	0.2000	8.52	0.0948	0.1052	−0.0002
0.1054	30	0.3000	17.42	0.1939	0.1061	+0.0007
0.1159	20	0.2000	7.60	0.0846	0.1154	−0.0005
0.1054	21	0.2100	9.37	0.1043	0.1057	+0.0003
0.1054	20	0.2000	8.48	0.0944	0.1056	+0.0002
B						
NaHCO_3 , Filtration.						
0.1054	15	0.1618	5.65	0.0571	0.1047	−0.0007
0.1054	23	0.2481	14.14	0.1430	0.1051	−0.0003
0.1054	12	0.1295	2.40	0.0243	0.1052	−0.0002
0.1054	15	0.1618	5.60	0.0566	0.1052	−0.0002
0.1054	15	0.1618	5.55	0.0561	0.1057	+0.0003
0.1054	20	0.2158	10.91	0.1104	0.1054	±0.0000
0.2635	35	0.3776	11.33	0.1146	0.2630	−0.0005

Sodann wurde versucht, Natriumbicarbonat zur Erzeugung der Alkalität an Stelle von Ammoniak zu benutzen. Das folgende Verfahren kam zur Anwendung. Zu einer Lösung von Silbernitrat wurde ein Überschuß von Kaliumarsenitlösung von bekanntem Gehalt gegeben. Das Gemisch wurde alkalisch gemacht durch 25 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat, dann auf 100 ccm verdünnt und gekocht, bis der Silberarsenitniederschlag sich in metallisches Silber verwandelt hatte. Die Lösung wurde dann filtriert und angesäuert, um die beim Kochen aus Bicarbonat gebildeten neutralen Carbonate zu zersetzen. Schließlich wurde die Lösung mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht und das vorhandene Kaliumarsenit mit $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung titriert. Die Einzelheiten dieser Versuche sind in Tabelle 1 unter B angeführt.

Da der Niederschlag von metallischem Silber bei den Versuchsreihen A und B sich gut zusammengeballt hatte, so führte man Versuche aus, bei denen die Filtration fortfiel und die Titration in Gegenwart des Niederschlages stattfand. Die in Tabelle 2 unter A und B aufgeführten Ergebnisse zeigen, daß der Niederschlag keinen merklichen Einfluß auf die Titration ausübt. Wenn Salpetersäure in der Lösung vorhanden wäre, was gewöhnlich bei der Analyse der Fall ist, so würde sie durch Zusatz des Alkalis in Nitrat verwandelt

werden. Um zu beweisen, daß die Gegenwart einer beträchtlichen Natriumnitratmenge die Reduktion des Silbersalzes nicht hindert, wurden Bestimmungen nach Zusatz von 2 g dieses Stoffes ausgeführt. Hierbei ergaben sich gleichmäßig gute Resultate, wie die Tabelle 2 C zeigt.

Tabelle 2.

Angew. Silber g	Zugesetzt. KH_2AsO_3		Verbrauchtes J_2		Gef. Silber g	Fehler; bezogen auf Silber
	ccm	Silberwert g	ccm	Silberwert g		

A

NH_4OH . Titration erfolgte in Gegenwart des Niederschlages.

0.1054	20	0.2000	8.55	0.0952	0.1048	-0.0006
0.1054	20	0.2000	8.50	0.0916	0.1054	± 0.0000
0.1054	23	0.2300	11.28	0.1256	0.1044	-0.0010
0.1054	20	0.2000	8.45	0.0941	0.1059	+0.0005
0.1054	20	0.2000	8.48	0.0944	0.1056	+0.0002

B

NaHCO_3 . Titration erfolgte in Gegenwart des Niederschlages.

0.1054	18	0.1800	6.80	0.0757	0.1043	-0.0011
0.1054	17	0.1700	5.81	0.0647	0.1053	-0.0001
0.1054	15	0.1500	4.00	0.0445	0.1055	+0.0001
0.1054	21	0.2100	9.45	0.1052	0.1048	-0.0006
0.1054	25	0.2500	13.00	0.1447	0.1053	-0.0001
0.1054	31	0.3100	18.40	0.2048	0.1052	-0.0002

C

NaHCO_3 . 2 g NaNO_3 . Titration erfolgte in Gegenwart des Niederschlages.

0.0949	21	0.2100	10.42	0.1160	0.0940	-0.0009
0.1054	21	0.2100	9.43	0.1050	0.1050	-0.0004
0.1265	20	0.2000	6.60	0.0735	0.1265	± 0.0000
0.1686	21	0.2100	3.80	0.0432	0.1678	-0.0008
0.1054	15	0.1500	4.08	0.0454	0.1046	-0.0008

Da es oft erforderlich ist, bei der Analyse Silber neben Kupfer und Blei zu bestimmen, und da Silber von diesen beiden Metallen durch Fällung mit Chlorwasserstoffsäure getrennt werden kann, schien es wünschenswert, auch die Reduktion des Silbers in Form von Chlorid auszuführen. Es wurden demnach die folgenden Versuche ausgeführt, deren Einzelheiten in Tabelle 3 unter A angegeben sind. Aus einer bekannten Menge Silberlösung wurde das Chlorsilber mit Salzsäure gefällt und über Asbest abgesaugt. Den Niederschlag löste man sodann vollständig in starkem Ammoniak auf, verdünnte die Lösung auf 100 ccm und vollzog die Reduktion durch Zusatz eines Überschusses von Kaliumarsenitlösung mit bekanntem Gehalt und Kochen der entstehenden Lösung. Den Überschuss von Kalium-

arsenit titrierte man sodann nach dem vorher beschriebenen Verfahren. In Tabelle 3 sind unter B die Einzelheiten ähnlicher Versuche angeführt, bei denen man das Silber von 0.09 g Kupfer trennte.

Tabelle 3.

Angew. Silber g	Zugesetzt. KH_2AsO_3		Verbrauchtes J_2		Gef. Silber g	Fehler; bezogen auf Silber
	ccm	Silberwert g	ccm	Silberwert g		

A
Reduktion von gefälltem Silberchlorid.

0.1017	15	0.1619	5.40	0.0599	0.1020	+0.0003
0.1017	15	0.1619	5.44	0.0603	0.1016	—0.0001
0.1017	15	0.1619	5.40	0.0599	0.1020	+0.0003
0.1017	15	0.1619	5.42	0.0601	0.1018	+0.0001
0.1017	17	0.1834	7.44	0.0825	0.1009	—0.0008

B
Reduktion von AgCl , das neben 0.09 g Kupfer ausgefällt war.

0.1017	15	0.1619	5.41	0.0600	0.1019	+0.0002
0.1017	15	0.1619	5.44	0.0603	0.1016	—0.0001
0.1017	15	0.1619	5.39	0.0598	0.1021	+0.0004

C
Reduktion von AgCl , das neben 0.2 g Blei gefällt war.

0.1220	16	0.1726	4.57	0.0507	0.1219	—0.0001
0.1108	15	0.1619	4.60	0.0510	0.1109	+0.0001

D
Reduktion von AgCl , das aus einer Lösung mit 0.09 g Kupfer und 0.2 g Blei gefällt war.

0.1017	15	0.1619	5.45	0.0604	0.1015	—0.0002
--------	----	--------	------	--------	--------	---------

Die Versuche in Tabelle 3 unter C zeigen die Trennung des Silbers von 0.2 g Blei und die Versuche unter D illustrieren die Trennung des Silbers von 0.09 g Kupfer und 0.2 g Blei.

Aus den hier mitgeteilten Resultaten ergibt sich, daß das Silber sowohl in Lösung wie in Form von gefälltem Chlorid bestimmt werden kann durch Zusatz eines Überschusses von Kaliumarsenitlösung mit bekanntem Gehalt, Kochen der alkalischen Lösung zur Vollendung der Reduktion des metallischen Silbers und Titration des überschüssigen Kaliumarsenits mit Jod. Der Silberwert des verbrauchten Jods wird von dem des ursprünglich angewendeten Kaliumarsenits abgezogen und die Differenz gibt dann die Menge des vorhandenen Silbers an.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juli 1909