

heiss filtriert und mit heissem Wasser ausgewaschen. Der feuchte Niederschlag wird samt Filter im Porzellantiegel verascht und das verbleibende metallische Palladium gewogen.

Das Verfahren eignet sich zur Abscheidung, bezw. Bestimmung, kleiner Mengen Palladium neben viel Platin und etwas Rhodium.

Brzeziner.

In Bezug auf die trockene Blei- und Silberbestimmung in Erzen hat J. Loevy¹⁾ auf Grund vergleichender Versuche die Überlegenheit der belgischen Probe (Schmelzen im Eisentiegel), gegenüber der englischen, bezw. deutschen Probe (Schmelzen im hessischen oder Chamottetiegel unter Zusatz von Eisen) nachgewiesen. Bei geschwefelten Bleierzen mit 60—65 % Pb betrug das Ausbringen nach der ersteren 98—100 %, nach der zweiten 92—95 % des wahren Bleigehalts. Die nach der englischen, bezw. deutschen Probe zu niedrig ausfallenden Silbergehalte stehen im direkten Verhältnis zum Bleiverlust, sind also nur auf diesen Umstand zurückzuführen. Die belgische Probe ergibt bei reinen Bleierzen bzgl. des Silbers Werte, die mit der Ansiedeprobe genau übereinstimmen. Bei sehr zinkreichen Erzen gibt auch die belgische Probe zu niedrige Resultate.

Brzeziner.

Silber. Zum Nachweis und zur Bestimmung sehr geringer Silbermengen benutzt G. Stafford Whitby²⁾ eine ausserordentlich empfindliche Farbenreaktion, die entsteht, wenn man Silbersalzlösungen mit gewissen organischen Verbindungen wie Dextrin, Gummi arabicum, Glycerin, Zellulose (in Form von Filtrierpapier), Stärke, Rohrzucker und etwas Natronlauge erhitzt. Die Intensität der dabei entstehenden braunen bis gelben Färbung ist der Silbermenge entsprechend. Zweckmäßig werden 50 *ccm* der geeignet verdünnten Silberlösung mit einigen Tropfen einer konz. Zuckerlösung versetzt und zwei Minuten ins kochende Wasserbad gestellt. Hierauf fügt man ungefähr sechs Tropfen n-Natronlauge hinzu und erhitzt wieder, aber allerhöchstens zwei Minuten. Man kühlt ab und vergleicht mit einer gleichzeitig hergestellten Silberlösung, die zweckmäßig 1 *mg* Ag im Liter enthält. Die Ursache der Färbung ist die Bildung von kolloidalem Silber.

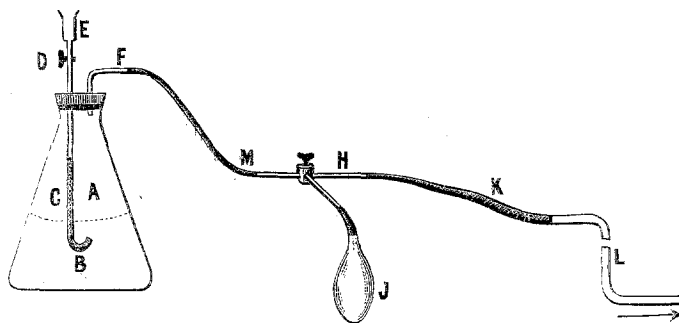
Die Methode gestattet 0,000002 *g* Silber in 50 *ccm* Lösung oder 0,00004 *g* Silber im Liter zu bestimmen.

Bei der so verbreiteten Silberbestimmung nach Gay-Lussac ist die Erkennung des Titrationsendpunktes eine unsichere. Die Silberlösung klärt sich nicht genügend rasch, und man kann in der trüben Lösung bei nachträglichem Zusatz der Kochsalzlösung nur schwer eine eventuelle weitere Fällung von Silberchlorid erkennen.

1) Chem. Ztg. **32**, 220 (1908). — 2) Ztschrift. f. anorg. Chem. **67**, 62 (1910).

Um diesem Übelstand abzuhelfen, verwenden W. R. Lang und J. O. Woodhouse¹⁾ den nachstehend beschriebenen Apparat, der es nach ihren Angaben ermöglicht, innerhalb einer halben Stde. Resultate mit weniger als $\frac{1}{10}\%$ Abweichung zu erhalten.

Fig. 18.



In einen Erlenmeyerkolben A von ungefähr 600 *ccm* Inhalt ist ein doppelt durchbohrter Gummistopfen eingesetzt, durch dessen eine Öffnung das mit einem Absperrhahn D versehene Rohr C geht, dessen oberes Ende eine 4 *cm* lange, dünnwandige Erweiterung E von 1 bis 1.5 *cm* Durchmesser trägt. Ungefähr 8 *cm* vom unteren Ende des Rohres sitzt ein Stopfen von Glaswolle, den übrigen Teil füllt sorgfältig gereinigter Sand, der am unteren gebogenen Rohrende durch einen zweiten Glaswollestopfen gehalten wird. Durch die zweite Öffnung des Gummistopfens führt ein kurzes Glasrohr F und der anschließende Gummischlauch M zu dem Dreiweghahn H, dessen eine Bohrung den Durchgang zum Druckballen J und die andere den zur Saugleitung L ermöglicht.

Die Ausführung der Analyse gestaltet sich derart, dass man eine 0,5 *g* Silber äquivalente Menge der Silberlösung in den Erlenmeyerkolben A gibt, mit 100 *ccm* Wasser verdünnt und hierauf in Gegenwart freier Salpetersäure 50 *ccm* der $\frac{n}{10}$ Kochsalzlösung zufügt. Nun wird zwecks Koagulierung des Silberchlorids zum Kochen erhitzt. Man setzt nun den Stopfen auf, öffnet H und saugt einige Minuten Luft durch, um das Zusammenballen des Niederschlages zu befördern. Sodann stellt man den Hahn H um und drückt mit Hilfe des Druckballens J etwas von der Flüssigkeit durch die Sandschicht nach E, wo sie vollkommen klar hingelangt, und prüft hier mit $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung. Je nach der Intensität der Trübung gibt man weitere Silbernitratlösung zu, bis der Endpunkt erreicht ist; selbstverständlich sorgt man dafür, dass die für die Prüfung heraufgedrückten Anteile der Flüssigkeit jeweils

¹⁾ Journ. of Chem. Soc. **93**, 1037 (1908).

wieder zu der Hauptmenge heruntergesaugt und nachgespült werden. Man kann das Zurücktitrieren auch mit $\frac{n}{100}$ -Lösung durchführen und dadurch wie auch durch erhöhte Einwage (1 g) die Genauigkeit der Ergebnisse steigern.

F. Mawrow und G. Mollow¹⁾ bewirken die Abscheidung und Bestimmung des Silbers mittels unterphosphoriger Säure. Da dieses äusserst energische Reduktionsmittel auch viele andere Metalle aus ihren Salzlösungen abscheidet, kann sich die Methode nur auf Fälle beschränken, in denen reine Silberlösungen vorliegen. Die Arbeitsweise der Verf. ist folgende: Die Silbersalzlösung wird in einem Volumen von 50—60 *ccm* zum Sieden erhitzt und die genügende Menge von unterphosphoriger Säure zugesetzt. Man kocht weiter, bis sich die überstehende Flüssigkeit geklärt und das ausfallende Silber zu einer schwammartigen Masse zusammengeballt hat. Der Niederschlag wird filtriert, mit 96 % igem Alkohol bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen, getrocknet, gegläht und als Silber gewogen. Die Dauer der Ausführung beträgt etwa $\frac{1}{4}$ Stde. Die beigefügten Resultate sind befriedigend.

Den Nachweis kleiner Silbermengen führen G. Malatesta und E. di Nola²⁾ durch Fällung des Silbers als Suboxyd (Ag_2O) mit alkalischer Chromlösung aus, am besten wie folgt: Man löst Feilspäne in verd. Salpetersäure oder in einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure. Bei kleinen Gegenständen taucht man diese in die Säure. Die verd. Lösung versetzt man mit einigen Tropfen Chromnitratlösung und macht hierauf mit Kalilauge alkalisch. Je nach der Menge des vorhandenen Silbers entsteht eine bräunliche Trübung bis schwarze Fällung. Empfindlichkeit der Reaktion 0,000 005 g Ag.

Brzeziner.

IV. Spezielle analytische Methoden.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Über die Wasserstoffzahlen³⁾ einiger ätherischer Öle macht Allan R. Albright⁴⁾ Mitteilung. Während S. Fokin⁵⁾ bei seinen Bestimmungen der Wasserstoffzahl, unter Benutzung von molekularem Platin, die Erfahrung machte, dass nur die ungesättigten aliphatischen Verbindungen Wasserstoff addierten, während bei aromatischen ungesättigten Verbindungen eine Wasserstoffanlagerung nicht eintrat, hat der Verf. bei Benutzung von kolloidalem Palladium bei einer Reihe ätherischer Öle die Absorption von Wasserstoff beobachtet und die Menge desselben

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **61**, 96 (1909). — ²⁾ Chem. Zentrbl. **84**, II, 995 (1913). — ³⁾ Kubikzentimeter Wasserstoff im Normalzustand (0°, 760 mm), die 1 g Substanz anlagert. — ⁴⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **34**, 2188 (1914). — ⁵⁾ Diese Ztschrft. **48**, 337.