

Über eine Silbertitriermethode.

Von

LAUNCELOT W. ANDREWS.¹

Von den bekannten Silbertitriermethoden sind die wichtigsten diejenigen von GAY LUSSAC,² PISANI,³ MOHR⁴ und VOLHARD.⁵ Die erste ist, obwohl von äußerster Genauigkeit und in sauren Lösungen anwendbar, ein ziemlich langwieriger Prozess in der praktischen Ausführung. Dagegen sind die zweite und dritte Methode von beschränkter Anwendbarkeit wegen der notwendigen, ihnen anhaftenden Bedingung, nur in ganz neutralen Lösungen zu arbeiten. Die VOLHARD'sche Methode ist zwar von genannten Übelständen frei, wird aber durch die Gegenwart von gelben oder rötlichen Substanzen, wie z. B. Kobaltsalzen, sehr beeinflusst und entbehrt für den Fall, wo höchst verdünnte Lösungen vorliegen, der großen Empfindlichkeit der Methoden von GAY LUSSAC oder PISANI, wahrscheinlich weil die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Thiocyanaten weniger delikate ist als Probe für diese als für jene.

Es erscheint mir demgemäß nicht ohne Interesse, eine Methode für die gedachte Analyse auszubilden, welche auch für saure, alle möglichen Metalle enthaltende Lösungen anwendbar sein und die Vorzüge der Jodstärkereaktion besitzen sollte.

Diese Abhandlung hat den Zweck, eine solche Methode vorzulegen und zu begründen. Der zu Grunde gelegte Prozess von PISANI besteht bekanntlich in der Titrierung einer neutralen, mit Calciumkarbonat aufgeschlammten Lösung des Silbersalzes

¹ Der „American Association for the Advancement of Science“ in der Juni-Versammlung vorgelesen. Ins Deutsche übertragen vom Verfasser.

² G. J. MULDER, *Scheikundige verhandelinge* 1857.

³ *Ann. des Mines* 5, 10—83.

⁴ Titriermethode, 3. Aufl., § 151.

⁵ *Lieb. Ann.* 190, 1.

mittels einer von Jodstärke. Die genaue Natur der dabei stattfindenden, in einer Entfärbung der Jodstärke endigenden Reaktion, ist, trotz vieler diesbezüglichen veröffentlichten Arbeiten noch nicht völlig aufgeklärt. Jodsilber wird, zusammen mit anderen höher oxydierten Körpern, wie Silberjodat, Silberjodit oder in den späteren Stadien vielleicht auch Silberhyperoxyd, niedergeschlagen. Genaue Proportionalität zwischen den Mengen der aufgebrauchten Jodstärke und des angewandten Silbers besteht durchaus nicht, obwohl mit wachsender Verdünnung die Annäherung an solcher Proportionalität immer besser wird. Die Abweichung von einem konstanten Verhältnis ist schon für Lösungen zwischen $\frac{1}{100}$ und $\frac{1}{200}$ norm., wie folgende Versuche darthun, erheblich.

In jedem Experiment wurden 25 ccm angewandt, von einer Lösung, 0.7887 mg Silber per Kubikcentimeter enthaltend, und variierte die Menge des hinzugefügten Wassers wie angegeben. Folgende kleine Tabelle giebt die Resultate einer Reihe Beobachtungen wieder.

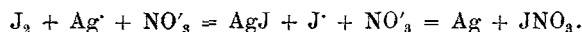
Versuchsnummer	Vol. zugesetzten Wassers in ccm	Vol. verbrauchter Pisanischer Lösung	Charakter der Endreaktion
41	kein	15.70	Unklar, Farbeschmutzig
42	300	18.60	Schärfer
43	kein	15.40	Wie in Nr. 41
44	500	20.25	} Scharf, Wechsel von Bräunlich zu Blau
45	300	18.70	

Versucht man das Silber in einer angesäuerten Lösung mittels Jodstärke zu titrieren, so kann man die Entstehung einer Reihe von Färbungen beobachten, die, mit Gelb anfangend, in Orange, Braun, Grau, Schmutziggrün u. s. w. übergehen, ohne dafs irgend ein Wendepunkt deutlich wahrnehmbar ist. Während dieser Veränderungen zeigt das Gemisch kräftig oxydierende Eigenschaften, welche energischer sind, wie die von verdünnten Lösungen von Jod oder Jodsäure.

Die Reaktion zwischen Jod und Silbernitrat (besonders in sauren Lösungen) ist zur Zeit ein Gegenstand der Untersuchung in diesem Laboratorium, und Verfasser hofft, bald positive Resultate darüber vorzulegen.

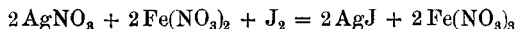
Inzwischen wird es genügen zu sagen, dafs folgende im Sinne

der elektrolytischen Dissoziationstheorie geschriebene Gleichung die wahrscheinlich stattfindende Reaktion in allgemeiner Weise ausdrückt:

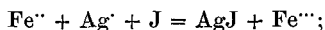


Hiernach spielt das Jod hier wie im Chlorjod die Rolle einer sehr schwachen Base, und soll die — einstweilen hypothetische — Verbindung JNO_3 als Trägerin obengenannter oxydierender Eigenschaften betrachtet werden. Die oxydierende Wirkung erstreckt sich auf organische Substanzen, Ferrosalze, salpetrige Säure, Tetra-thionate und sonstige anwesende reduzierende Agenzien. Die rötlich-braune Farbe, welche die Lösung in einem Stadium annimmt, ähnelt sehr der Färbung der Flüssigkeit, die man erhält, wenn man „Silberhydroxyd“ in Salpetersäure auflöst¹ und die sehr wahrscheinlich ein Silberhypernitrat enthält. Außerdem sind die oxydierenden Eigenschaften beider Lösungen von ähnlichem Charakter. Diese und noch andere augenfällige Thatsachen werden einfach aufgeklärt durch die angedeutete Theorie, wenn man annimmt, daß die Verbindung JNO_3 zum Teil der Hydrolyse unter Bildung von hypoiodiger Säure und Salpetersäure anheimfällt, zum Teil mit dem Silbernitrat reagiert unter Bildung von Silberpernitrat, bezw. Silberperoxyd und Salpetersäure, je nach der herrschenden Acidität des Gemisches.

An der Stelle dieser verwickelten und wenig sicheren Verhältnisse, kann man ein viel einfacheres zu stande bringen, wenn man von Anfang an dafür sorgt, daß eine genügende Menge einer geeigneten reduzierenden Substanz, wie Ferrosalz oder salpetrige Säure, welche die Eigenschaft mit Jod oder Jodstärke zu reagieren nicht hat, vorhanden ist. In diesem Falle wird weniger Jodstärke verbraucht für eine gegebene Silbermenge als bei der Titration nach PISANI in neutraler Lösung, und wird das Ende durch einen scharfen Farbenschlag von Blaufgelb ins Blaue angezeigt. Die Reaktion bei Anwesenheit von Ferrosalzen findet ihren Ausdruck in der Gleichung

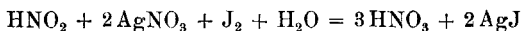


oder einfacher, nach der Dissoziationstheorie:



¹ J. FISCHER, *Journ. prakt. Chem.* **33**, 237.
Z. anorg. Chem. XXVI.

während, wenn salpetrige Säure anwesend ist, die Gleichung



passen würde; oder in dissoziierter Form geschrieben:



Wie von den respektiven dissoziativen Gleichungen zu erwarten, verläuft die Reaktion mit Eisenoxydulsalzen viel rascher wie diejenige mit salpetriger Säure. Erstere ist eine reine Ionenreaktion und praktisch momentan, während letztere, besonders in sehr schwachen Lösungen, verhältnismäßig träge ist, wegen der äußerst beschränkten Dissoziation des Wassers.

Verdünnte, durch Mineralsäuren wenig angesäuerte Ferrosalzlösungen wirken unter Entfärbung auf richtig dargestellte Jodstärke, unter Bildung von Spuren von Ferrisalzen, allmählich ein. Diese Wirkung geht nicht weit und kann durch vorangehendes Hinzufügen von einem Ferrisalz aufgehalten werden.

Folgendes Beispiel möge das Gesagte erläutern: Stellt man eine Lösung von 40 g krystallisiertem Ammoniseisenoxydulsulfat in einem Liter Wasser dar und setzt zu 2 ccm, davon 100 ccm Wasser, 5 ccm verdünnter Salpetersäure und nachher ein paar Tropfen einer $\frac{1}{1000}$ normalen Jodstärkelösung bis zur eben deutlichen Bläuung, so erfolgt Entfärbung nach ungefähr 5 Minuten; aber gäbe man dem Gemische auch 2 ccm einer vier prozentigen Ferrisulfatlösung hinzu, so würde Entfärbung erst nach etwa 5—8 Stunden sich einstellen. Dafs ein Zustand des Gleichgewichts zwischen Ferro- und Ferrisalzen einerseits und Jod und Jodid andererseits besteht, wurde von SEUBERT und DORRER,¹ wie auch von SEUBERT und ROHRER² erwiesen.

Bei der Anwendung genannter Thatsachen zur Ausbildung einer praktischen volumetrischen Methode darf der Umstand, dafs die Löslichkeit des Silbersulfats nur gering ist, nicht aufser acht gelassen werden. Sonst, d. h. beim Arbeiten mit zu konzentrierten Flüssigkeiten, kann Silbersulfat leicht mit dem Silberjodid niedergeschlagen und von demselben umhüllt werden, wodurch der Endpunkt unklar und das Resultat mehr oder weniger verfälscht wäre. Einige von den weiter unten beschriebenen Versuchen mögen als

¹ *Z. anorg. Chem.* 5, 339. 411.

² l. c. 7, 137.

Belege für diese Behauptung dienen. Sie geben zugleich die erlaubten Grenzen der Konzentration an.

Es möge einiges über Justierung des Apparates und Darstellung der Lösungen, der detaillierten Beschreibung der Vorversuche und der analytischen Methode vorangehen.

Apparat.

Sämtliche Büretten und sonstige volumetrische Gefäße wurden sorgfältig kalibriert und mit Korrektionstabellen angewandt. Die in $\frac{1}{10}$ ccm geteilten Büretten hatten eine Teilung von genügender Weite, um $\frac{1}{100}$ ccm mit einer Unsicherheit von höchstens $\frac{2}{100}$ ccm abschätzen zu können. Die Jodstärkelösung ist in den angewandten Konzentrationen so gut wie undurchsichtig, und gestattet sehr genaue Ablesungen von der oberen Grenze des Meniskus.¹ Büretten wie Pipetten wurden durch succesive Behandlung mit stark alkalischer Permanganatlösung und Salzsäure rein erhalten.

Darstellung der Jodstärke.

Maisstärke bester käuflicher Qualität wurde wiederholt mit Wasser, alsdann mit verdünnter Salzsäure, mit reiner verdünnter Kalilösung, wieder mit Salzsäure und nach einander mit Wasser, Alkohol, Äther und Alkohol gewaschen und schließlic bei 40° getrocknet. Diese Reinigung ist wohl kaum notwendig, aber die gebrauchte Stärke war für die Zwecke einer verwandten Arbeit über die Eigenschaften der Jodstärke auf angegebene Art gereinigt worden. Von der so präparierten Stärke wurden 50 g zusammen mit 8—9 g gereinigtem Jod anhaltend gerieben. Das Gemisch, mit 100 ccm Wasser eingerührt, wurde in größeren Glasröhren eingeschmolzen und während einiger Stunden in siedendem Wasser erhitzt. Statt des Erhitzens im Rohr kann man auch in offener mit Rückfluskühler versehener Flasche kochen. Das im Kühler sublimierte Jod muß dann von Zeit zu Zeit zurückgestoßen werden. Nach

¹ Nach Verfassers Ansicht ist die Anwendung eines Bürettenschwimmers weder für durchsichtige, noch für undurchsichtige Flüssigkeiten zu empfehlen. Viele Reihen von Ablesungen mit und ohne genannte Vorrichtung unter genauer Kontrollierung durch Wägung der abgelassenen Flüssigkeit haben ergeben, daß der wahrscheinliche Fehler einer Ablesung durch den Schwimmer vergrößert statt verkleinert wird. Natürlich wird vorausgesetzt, daß die Ablesungen ohne Schwimmer unter passender Beleuchtung in kunstgerechter Weise vorgenommen werden.

passender Verdünnung filtriert man durch ein sogen. „gehärtetes“ Filtrierpapier.

Auf diese Weise dargestellte $\frac{1}{10}$ normale Lösungen sind ein bißchen reichlich dick. Die $\frac{1}{20}$ normalen sind sehr brauchbar, aber $\frac{1}{100}$ normale sind für gewöhnlich bequemer. Diese Lösungen sind so permanent, wie es überhaupt volumetrische Lösungen sein können. Sie scheinen ihren Titer nur durch Verdunstung des Wassers zu verändern. Vermöge eines durchgeblasenen Luftstroms ist man im stande, den Überschufs, oder wenn man will, „den weniger fest gehaltenen Anteil“ des Jods zu entfernen, wobei die Dampfspannung des gebliebenen Anteils bis auf 0.005 mm reduziert werden kann, wie mittels einer neuen, an anderer Stelle zu veröffentlichenden Methode bestimmt wurde.

Für alle Zwecke der gewöhnlichen Jodometrie, wie bei der Titration der alkalischen Arsenite, Antimonsalze u. s. w., können solche Jodstärkelösungen die üblichen $\frac{1}{20}$ normalen (und die schwächeren), aus Jod und Jodkali dargestellten, mit Vorteil ersetzen, da erstere unveränderlicher sind, eine noch schärfere Endreaktion geben, genauer in der Bürette abzulesen sind, und die Schwierigkeit, eine klare permanente Stärkelösung immer zur Hand zu haben, damit umgangen ist.

Der Titer einer Jodstärkelösung in Bezug auf Silber ist nicht derselbe wie gegen Thiosulfat, weil nur ein Teil (häufig ungefähr $\frac{2}{3}$) ihres gesamten Jods in einem mit reduzierenden Agenzien reaktionsfähigen Zustand vorhanden ist; während der übrige Teil, analog einem Alkyljodid, nur reaktiv gegen Silbersalze, nicht aber gegen Thiosulfate und dergleichen ist.¹

In einigen Versuchen, welche unten besprochen sind, wurde eine $\frac{1}{10}$ normale Lösung (mit „A“ bezeichnet) angewandt, welche durch Mischen von ca. 600 ccm $\frac{1}{60}$ normaler Jodstärke mit 400 ccm gewöhnlicher $\frac{1}{10}$ normale Jodjodkalilösung bereitet wurde. Solche Flüssigkeiten sind brauchbar für die Titration bedeutenderer Silbermengen, aber ich halte es für besser, den größeren Teil des Silbers erst mittels $\frac{1}{10}$ normalem Bromkali zu fällen und nach der Filtration das übrige Silber mit der $\frac{1}{100}$ normalen Jodstärke zu bestimmen. Jodstärke reagiert mit dem Chlorid, Bromid, Cyanid oder dem Sulfocyanat des Silbers, weshalb diese Salze immer abfiltriert werden müssen, ehe man zur Endtitration schreitet.

¹ C. F. MYLIUS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 688. Obige Behauptung bezieht sich nur auf Lösungen der in der Wärme dargestellt sind.

Reduzierende Agenzien.

Die Lösung, welche im folgenden mit „C“ bezeichnet ist, enthielt im Liter, neben einigen ccm verdünnter Schwefelsäure, 40 g Ammonferrosulfat und dieselbe Quantität Ammonferrisulfat. Wegen schon angegebenen Gründen ist es wünschenswert, sulfatfreie Lösungen von Ferro- und Ferrisalzen für diese Methode zu gebrauchen. Demgemäß wurden Versuche mit Auflösungen von Eisen in verdünnter Salpetersäure, die ungefähr 28 g Eisen pro Liter enthielten, gemacht und fielen auch günstig aus. Solche Lösungen haben aber den Nachteil, allmählich nachzudunkeln, und sind außerdem durch organische Substanzen, vom Kohlenstoff des Eisens herührend, verunreinigt. Diese können etwas Jod aufnehmen und bleichen deshalb Jodstärke. Lösungen aus Strontiumnitrat mit Ferro- und Ferrisulfaten sind von letzterem Einwand frei, aber nicht ganz von jenem.

Es ist, wie oben erwähnt, möglich, statt Eisenverbindungen salpetrige Säure zu gebrauchen. Man kann dieses Reagenz zweckmäßig bereiten durch Auflösen von 30 g chloridfreiem Natriumnitrit in einem Liter verdünnter (13%) Salpetersäure. In folgenden Tabellen wird eine solche Lösung mit „D“ bezeichnet.

Versuche über den Einfluss der Verdünnung und des Aziditätsgrades.

In der ersten Reihe der unten verzeichneten Versuche, wurden benutzt eine schwach saure Silbernitratlösung mit 0.7887 g Silber pro Liter und eine empirische Jodlösung, von welcher 1 ccm = 1.639 mg Silber, mit „B“ bezeichnet.

Erste Reihe.

Ver- suchs- Nr.	ccm Ag Lösung	ccm Wasser hinzuge- fügt	ccm verd. HNO ₃ hinzuge- fügt	ccm HNO ₂ oder Eisen- lösung	ccm Jod- stärke ver- braucht	Bemerkungen
46	25.0	kein	—	4.0 „D“	13.90	Scharfe Endr.
47	25.0	250	—	20.0 „D“	13.25	Scharfe Endr.
48	25.0	kein	1.0	2.0 Fe „C“	11.85	Ag ₂ SO ₄ ppt.
49	25.0	kein	5.0	2.0 „	11.85	Ag ₂ SO ₄ ppt.
50	25.0	250	5.0	2.0 „	12.20	Normal
51	25.0	250	5.0	2.0 „	12.17	Normal
52	25.0	1000	5.0	2.0 „	12.65	Normal
53	25.0	1000	20.0	2.0 „	12.67	Normal
54	25.0	1000	20.0	8.0 „	12.63	Normal
55	25.0	100	5.0	2.0 „	12.11	Normal

Zweite Reihe.

(2 ccm Eisenlösung „C“ addiert in jedem Versuche.)

Ver- suchs Nr.	ccm Ag Lösgr.	ccm Wasser	ccm verd. HNO ₃	ccm Pb oder Cu-Lösung	ccm Jod- stärke	Bemerkungen
56	25.0	250	5.0	10.0 n/10 Pb(NO ₃) ₂	12.21	} Ag ₂ SO ₄ ppt. mit dem PbSO ₄
57	25.0	250	5.0	10.0 „	12.18	
58	25.0	kein	5.0	10.0 „	11.57	
59	25.0	25	5.0	10.0 „	11.97	
60	25.0	250	5.0	10.0 „	12.20	
61	25.0	kein	5.0	10.0 „	12.02	Fe-Nitrate statt Sulfate
62	25.0	kein	5.0	10.0 „	11.65	Wie Nr. 58
63	25.0	250	5.0	10.0 n/10 Cu(NO ₃) ₂	12.20	
64	25.0	kein	5.0	10.0 „	11.88	Ag ₂ SO ₄ ppt.

Dritte Reihe.

Jodlösung „A“ (siehe S. 180) war n/10 in Bezug auf gesamtes Jod.

„B“ war eine empirische Silbernitratlösung.

Ver- suchs Nr.	ccm Lösgr. „B“	ccm Wasser addiert	ccm Salpeter- säure	ccm Eisenlösung oder salpetrige Säure	ccm Lösgr. „A“ ver- braucht	Bemerkungen
65	25.0	150	2.0 konz.	8.0 Fe-Sulfate	18.27	Rasch titriert Sehr langs. titr. Sehr langs. titr. Mit 5 ccm einer gesätt. Lösung NaNH ₄ HPO ₄ 25 ccm n/10 Blei- nitrat
66	25.0	150	12.0 „	8.0 „	18.30	
67	25.0	150	2.0 „	8.0 „	18.25	
68	25.0	kein	2.0 „	Lösg. v. Fe in HNO ₃	18.18	
69	25.0	kein	2.0 „	Lsg. FeSO ₄ , Sr(NO ₃) ₂	18.25	
70	25.0	kein	10.0 „	Dasselbe	18.25	
71	25.0	150	2.0 „	8.0 Fe-Sulfate	18.27	
72	25.0	150	4.0 „	4.0 Fe-Nitrate	18.25	
73	25.0	kein	20.0 verd.	FeSO ₄ + Sr(NO ₃) ₂	18.21	
74	25.0	150	20.0 „	„ „	18.27	
75	25.0	kein	20.0 „	„ „	18.21	
76	25.0	50	—	12.0 Lösgr. „D“	18.15	
77	25.0	100	—	10.0 „	18.22	
78	25.0	100	—	10.0 „	18.25	
79	25.0	100	—	5.0 „	18.23	
80	50.0	kein	—	10.0 „	36.36	

Aus obigen Daten lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Menge freier Salpetersäure hat innerhalb gewisser Grenzen keinen Einfluss auf das Titrationsresultat.

2. Ein bedeutender Überschuss von Eisensalzen ist ohne Einfluss.

3. Mit wachsenden Verdünnungen wird wenig mehr Jodlösung für eine gegebene Silbermenge verbraucht. Diese Abweichung von der strengen Proportionalität kann durch Abziehung von 0.01 mg von der gefundenen Silbermenge für jede 1000 ccm der titrierten Lösung korrigiert werden. Die Korrektion ist also so klein, dass man sie häufig außer acht lassen darf.

4. Wenn die titrierte Lösung viel mehr als 20 mg Silber für 100 ccm enthält, können die Resultate zu niedrig werden, infolge des Niederreißens von Silbersulfat mit dem Jodid. Diese Neigung kommt auch zum Vorschein in den Versuchen 58, 59, 62, 64.

Der Zweck der zweiten Reihe, Versuche 56 bis 62, war, einen Einfluss von Bleisalzen zu verfolgen, falls ein solcher vorhanden wäre. Offenbar existiert ein solcher Einfluss nicht, den Fall nur ausgenommen, wo, als Folge ungenügender Verdünnung, der Niederschlag von Bleisulfat, Silbersulfat mit niederreißt, wie in Nrn. 58 und 62, und ebenfalls, obwohl weniger, in Nr. 59, wo der Zusatz von nur 25 ccm Wasser die Resultate beinahe normal macht. Dass genannte Fehler wirklich dem Sulfat zukommen und nicht dem Blei, erhellt aus Nr. 61, in welchem die gleiche Menge Bleisalz, aber kein Sulfat, sondern statt dessen Ferroferrinitratlösung angewandt wurde.

Die Titrationsen (Nrn. 63, 64) in Gegenwart von Kupfernitrat zeigen zur Genüge, dass dieses Salz, wie zu erwarten war, ohne Einfluss ist. Die Kupferlösung enthielt 6.33 g Metall, die Bleilösung 20.7 g pro Liter. Es war also rund zehnmal soviel Blei oder dreimal soviel Kupfer als Silber vorhanden.

In der dritten Reihe findet man eine Zusammenstellung von Beobachtungen über die Titration grösserer Quantitäten Silbers in konzentrierterer Lösung und unter wechselnden Bedingungen, mittels der kombinierten Jodstärkejodkaliumlösung. Die Folgerungen, welche aus den angeführten Daten zu ziehen sind, sind:

1. Die Verdünnungskorrektion beträgt nicht mehr als 0.02 ccm der $n/10$ Lösung für 100 ccm Wasser und ist also von derselben Größenordnung wie in den früheren Reihen.

2. Es ist gleichgültig, ob langsam oder rasch titriert wird.

3. Der Einfluss wechselnder Mengen freier Säure (über ein gewisses nicht näher präzisiertes Minimum) oder Ferrosalz ist verschwindend.

4. Die Resultate, die bei Anwendung von salpetriger Säure als reduzierendem Agens erhalten werden, sind nicht direkt mit den beim Gebrauch von Eisensalzen erhaltenen vergleichbar, da sie niedriger sind in konzentrierten Lösungen und höher (cf. 46, 47) in verdünnten. Mit den Eisensalzen erhält man konstantere Resultate und hat außerdem den Vorteil einer rascher verlaufenden Reaktion.

5. Phosphate und Bleisalze sind hier, wie in verdünnten Solutionen, ohne Einfluss. Andere Beobachtungen, deren Einzelheiten wohl übergangen werden dürfen, zeigen, dass Arsenate und Metaantimonate ebenfalls für die Methode ohne Bedeutung sind.

Mit dieser Grundlage ist man im stande, eine geeignete Prozedur vorzuschreiben.

Die Titrationsmethode.

Die Lösung des Silbers soll sauer mit Salpetersäure sein, darf aber nicht mehr wie höchstens 5 % HNO_3 enthalten. Sie muss frei von Quecksilber sein, wie auch von den niedrigeren Oxydationsstufen von Arsen und Antimon, darf aber schweflige Säure enthalten.

Man fügt Ferrosulfat oder Nitrat in solcher Menge hinzu, dass wenigstens ebensoviel Eisen wie Silber vorhanden sei, und eine gleiche Quantität des entsprechenden Ferrisalzes. Falls SO_2 gegenwärtig, soll ein Überschuss des Ferrisalzes hinzugesetzt werden. Etwa anwesende salpetrige Säure würde man vor dem Zusatz der Eisenverbindungen abkochen.

Das Eisengemisch ist am besten in der Form von Sulfaten aufzubewahren, welche man eben vor dem Gebrauch durch Zusatz eines gemessenen Überschusses einer Strontium- oder Bleinitratlösung in Nitrate überführt. Letzterer Schritt darf unterlassen werden, wenn weniger als 20 mg Silber pro 100 ccm vorhanden sind.

Man thut wohl, unter stetem Umrühren und nicht zu rasch zu titrieren. Unter diesen Bedingungen ist die Endreaktion sehr scharf, kaum jemals um 0.05 ccm unsicher, vorausgesetzt, dass alle Reagenzien vollständig chlorfrei sind. Eine nachträgliche, im Laufe etlicher Stunden stattfindende Bleichung ist zu vernachlässigen.

Wegen des weissen Hintergrundes ist eine Porzellanschale einem Becher für die Titration vorzuziehen.

Die oben beschriebene Methode ist offenbar vielfacher Anwendungen fähig, wie für die Analyse von Chloriden, Cyaniden u. s. w., und erscheint für die Bestimmung ganz kleiner Mengen, z. B. bei der Wasseranalyse, besonders geeignet.

Verfasser beabsichtigt eine Bearbeitung verschiedener Anwendungen der Methode und bittet die Fachgenossen, ihm das Feld auf einige Zeit zu überlassen.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Dr. C. VON ENDE, welcher eine Anzahl Bestimmungen ausgeführt hat, meinen besten Dank abzustatten.

Chemical Laboratory of the University of Iowa, 1. Oktober 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. November 1900.
