

Will man das Resultat in Volumprozent aktiven Sauerstoffs ausdrücken (vgl. S. 517), so hat man:

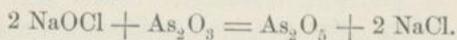
$$10022 \cdot 8 \cdot \alpha t = \text{Vol. } \% \text{ Sauerstoff.}$$

Auch läßt sich nach Knecht und Hibbert die Perschwefelsäure und Chlorsäure¹⁾ mittels Titanochlorid bestimmen. Man versetzt die Lösung des Persulfats oder des Chlorats mit einem Überschuß an Titanochlorid und titriert den Überschuß desselben unter Einleiten von Kohlendioxyd mit Ferrichloridlösung zurück.

Bestimmung der unterchlorigen Säure mittels arseniger Säure.

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. As}_2\text{O}_3 = 3 \cdot 546 \text{ g Chlor.}$$

Versetzt man die Lösung eines Hypochlorits mit arseniger Säure, so wird letztere zu Arsensäure oxydiert, während das Hypochlorit zu Chlorid reduziert wird:



Den Endpunkt der Reaktion erkennt man daran, daß ein herausgenommener Tropfen der Lösung, auf Jodkaliumstärkepapier gebracht, keine Bläuung mehr erzeugt.

Nach dieser Methode wurden Alkalihypochlorite und Chlorkalk analysiert, und zwar sind die Resultate zuverlässiger, als bei der auf Seite 550 beschriebenen jodometrischen Methode, weil die Anwesenheit von Chloraten das Resultat in keiner Weise beeinträchtigt, was bei der jodometrischen Methode der Fall ist.

C. Fällungsanalysen.

1. Bestimmung des Silbers nach Gay Lussac.

Diese äußerst genaue Methode, welche hauptsächlich für das Probieren von Silberlegierungen eine sehr verbreitete Anwendung findet, beruht auf der Fällung des Silbers aus salpetersaurer Lösung als Chlorsilber. Als Fällungsflüssigkeit wendet man eine Kochsalzlösung an.

Erfordernisse:

1. Eine empirische Normalkochsalzlösung. 1000 ccm der Lösung sollen genau 5 g Silber entsprechen und sollten daher genau eine dieser Menge äquivalente Kochsalzmenge, also 2·7132 g, gelöst enthalten. Es ist aber praktischer, wie wir weiter unten sehen werden, die Kochsalzlösung etwas schwächer herzustellen, so etwa, daß 1001 ccm 5 g Silber entsprechen. Man löst daher 2·700 g chemisch reines Kochsalz zu einem Liter in destilliertem Wasser auf.

2. Eine Zehntelkochsalzlösung. 100 ccm der obigen Lösung werden mit destilliertem Wasser auf 1 l verdünnt.

¹⁾ Knecht und Hibbert, ebenda.

Beide Kochsalzlösungen stellt man in Laboratorien, in denen häufig Silberbestimmungen vorgenommen werden, in größerer Menge dar und bewahrt sie in Standflaschen, ähnlich wie sie in Fig. 87, Seite 465, abgebildet sind, auf. Die Standflasche mit der Normallösung steht mit einer 100 *ccm*-Pipette, die der Zehntelkochsalzlösung mit einer Bürette in Verbindung.

Die Titerstellung der Kochsalzlösung. Man wägt genau 0.5 *g* Feinsilber¹⁾ ($= \frac{1000}{1000}$) ab, bringt dieses in eine 200 *ccm*-Flasche mit gut eingeriebenem, spitz zulaufendem Glasstöpsel und löst in 10 *ccm* chlorfreier Salpetersäure von spez. Gew. 1.2. Die Auflösung wird befördert durch Erhitzen im Sandbade. Hat sich das Silber gelöst, so erhitzt man zum Sieden, um die gebildete salpetrige Säure zu zerstören. Die in der Flasche sich ansammelnden braunen Dämpfe entfernt man durch Hineinblasen mit einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre. Sobald sich keine braunen Dämpfe mehr bilden (was die völlige Zerstörung der salpetrigen Säure anzeigt), entfernt man die Flasche von dem Sandbade und läßt erkalten. Jetzt setzt man genau 100 *ccm* der Normalkochsalzlösung hinzu, setzt den Stöpsel auf und schüttelt kräftig, bis sich das Chlorsilber zusammenballt und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar erscheint.

Da die Normalkochsalzlösung etwas zu schwach bereitet wurde, so ist die Ausfällung des Silbers nicht ganz vollständig und wird mit Zehntelkochsalzlösung beendigt. Zu diesem Zwecke läßt man aus der mit der Zehntelkochsalzlösung gefüllten Bürette, längs der Wandung der Flasche, $\frac{1}{2}$ *ccm* auf die Oberfläche der Flüssigkeit fließen, wobei eine deutliche Wolke von Chlorsilber entstehen muß. Man schüttelt die Flüssigkeit wieder, fügt, nachdem sie klar geworden ist, abermals $\frac{1}{2}$ *ccm* der Zehntelkochsalzlösung hinzu und beobachtet, ob an der Oberfläche wiederum eine Wolke von Chlorsilber entsteht. Entsteht eine solche, so fügt man nach dem Schütteln und Klarwerden der Flüssigkeit abermals $\frac{1}{2}$ *ccm* der Zehntellösung hinzu, bis schließlich keine Fällung von Chlorsilber mehr entsteht. Das letzte $\frac{1}{2}$ *ccm* wird nicht mitgerechnet.

Beispiel: 0.5 *g* ($= 1000$) Feinsilber erforderten zur Ausfällung 100 *ccm* Normalkochsalzlösung + 1 *ccm* Zehntelkochsalzlösung, d. h. 100.1 *ccm* Normalkochsalzlösung entsprechen 1000 Silber;²⁾ dies ist der Titer der Lösung.

¹⁾ Feinsilber kann von der Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M. in Blechform bezogen werden. Um genau 0.5 *g* Silber abzuwägen, schneidet man mittels einer Blechschere ein Stück von etwas über 0.5 *g* ab und bringt es durch sorgfältiges Abfeilen der Kanten genau auf 0.5 *g*.

²⁾ Um die Rechnungen möglichst zu vereinfachen, bezeichnet der Probierer den Gewichtsstein von 0.5 *g* mit 1000, den von 0.25 *g* 500, den von 0.1 *g* mit 200 etc.

Ausführung der Silberbestimmung. Um ganz genaue Resultate zu erzielen, ist es erforderlich, eine Menge der Legierung zur Analyse zu verwenden, die fast ebensoviel Silber enthält, als zur Titerstellung verwendet wurde, also 0.5 g. Es muß daher stets durch einen Vorversuch der ungefähre Silbergehalt ermittelt werden, woraus sich die abzuwägende Menge der Legierung berechnen läßt. Die Ermittlung des ungefähren Silbergehaltes kann durch Kupellation oder maßanalytisch nach der unten angegebenen Methode von Volhard geschehen.

Beispiel: Man habe durch Kupellation gefunden, daß die zu untersuchende Legierung $\frac{800}{1000}$ Feinsilber enthält; es muß also für die Titration eine Menge der Legierung abgewogen werden, die 0.5 g Silber enthält; wir haben daher:

$$1 : 0.8 = x : 0.5$$

$$x = 0.625 \text{ g.}$$

Wir wägen daher 0.625 g (= 1250)¹⁾ der Legierung ab und verfahren genau so, wie bei der Titerstellung.

1250 Legierung erforderten zur Ausfällung des Silbers: 100 ccm Normalkochsalzlösung + 3 ccm Zehntellösung, d. h. das in 1250 Teilen Legierung enthaltene Silber wurde durch 100.3 ccm Normalkochsalzlösung gefällt. Da nun nach der Titerstellung 100.1 ccm Normalkochsalzlösung 1000 Teile Silber anzeigen, so haben wir:

$$100.1 : 1000 = 100.3 : x$$

$$x = \frac{1000 \cdot 100.3}{100.1} = 1002.0 \text{ Teile Silber}$$

in 1250 Teilen Legierung; folglich enthalten 1000 Teile der Legierung:

$$1250 : 1002.0 = 1000 : x$$

$$x = 801.6 \text{ Teile Feinsilber.}$$

Diese Verfahrungsweise nennt man die französische, im Gegensatz zu der deutschen oder holländischen Methode, nach welcher man stets 0.5 g (= 1000) der Legierung abwägt und das an 1000 fehlende Silber hinzufügt. Nach letzterer Methode hat man wohl eine Wägung mehr auszuführen, dafür aber eine einfachere Rechnung.

Beispiel: Eine Legierung ergibt durch Kupellation einen Silbergehalt von $\frac{800}{1000}$. Um die Silbermenge auf 1000 zu ergänzen, muß man noch 200 Feinsilber hinzufügen. Wir wägen daher 0.5 g der Legierung und 0.1 g Feinsilber (= 200) ab, lösen in Salpetersäure und titrieren mit Kochsalzlösung.

¹⁾ Da 0.5 g = 1000, so ist:
 $0.5 : 1000 = 0.625 : x$
 $x = 1250$

Man habe zur Titration 100·25 *ccm* Normalkochsalzlösung = 1002·5 *ccm*
 Zehntelnormalkochsalzlösung verbraucht und zur
 Titration von 1000 Feinsilber (= 0·5 *g*) . . . 1001·0 *ccm*
 Differenz = $\frac{1001 \cdot 0}{1 \cdot 5} \text{ ccm}$

Da 1 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Kochsalzlösung $\frac{1}{1000}$ ¹⁾ Silber entspricht, so entsprechen 1·5 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Kochsalzlösung $\frac{1 \cdot 5}{1000}$ Silber. Fügt man daher diese Menge zu dem angenommenen Silbergehalte der Legierung (in diesem Falle = 800), so erhält man den wahren Gehalt, also $800 + 1 \cdot 5 = 801 \cdot 5$ Feinsilber.

2. Bestimmung des Silbers nach Volhard.²⁾

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. KCNS} = \frac{\text{Ag}}{10} = \frac{107 \cdot 88}{10} = 10 \cdot 788 \text{ g Ag.}$$

Versetzt man eine Silberlösung mit chlorfreier Eisenammoniumalaunlösung und so viel Salpetersäure, bis die braune Färbung des Eisensalzes verschwindet, und hierauf mit einer Alkalirhodanatlösung, so fällt weißes unlösliches Silberrhodanat aus.



Ist die Ausfällung des Silbers beendet, so erzeugt der nächste Tropfen der Alkalirhodanatlösung eine bleibende rote Färbung (Ferrirhodanat), wodurch der Endpunkt der Reaktion angezeigt wird.

Erfordernisse:

1. Zehntelnormalsilberlösung. Man löst 10·788 *g* Feinsilber in chlorfreier Salpetersäure, kocht bis zur völligen Zersetzung der salpetrigen Säure und verdünnt mit destilliertem Wasser bis zum Liter.

2. Zehntelnormalrhodankalium- oder Rhodanammiumlösung.³⁾ Da diese beiden Salze hygroskopisch sind und sich nicht ohne Zersetzung trocknen lassen, so kann man die Normallösungen nicht durch direktes Abwiegen derselben herstellen. Man wägt daher ungefähr die richtige Menge ab (ca. 10 *g* KCNS oder 9 *g* NH₄CNS), löst zum Liter und stellt die Lösung mit der Zehntelsilberlösung ein.

3. Eisenammoniumalaunlösung. Eine kaltgesättigte Lösung von Eisenammoniumalaun, der man so viel Salpetersäure zusetzt, daß die braune Farbe verschwindet. Von diesem Indi-

¹⁾ Da 1000 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Kochsalzlösung = 0·5 *g* Silber = $\frac{1000}{1000}$, so ist 1 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. " = $\frac{1}{1000}$.

²⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. 190, S. 23.

³⁾ Statt des Kaliumrhodanats wendet man meistens Ammoniumrhodanat an, da die Handelsware stets chlorfrei ist, was bei dem Kaliumsalz nicht immer der Fall ist.

kator verwendet man bei allen Titrationen ungefähr dieselbe Menge, und zwar auf je 100 *ccm* Lösung ca. 1–2 *ccm* der Eisenlösung.

Zur Titerstellung der Alkalirhodanatlösung bringt man 20 *ccm* der Silberlösung in ein Becherglas, verdünnt auf ca. 50 *ccm* mit Wasser, fügt 1 *ccm* Eisenammoniumalaunlösung hinzu und läßt die Rhodanatlösung aus einer Bürette, unter beständigem Umrühren, zur Flüssigkeit fließen, bis eine bleibende Rosafärbung auftritt.

Bestimmung des Silbergehaltes einer Silberlegierung.

Man löst ca. 0.5 *g* der blank geputzten Legierung in Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.2 auf, kocht bis zur Zerstörung der salpetrigen Säure, verdünnt mit kaltem Wasser auf ca. 50 *ccm*, fügt 1–2 *ccm* Eisenammoniumalaun hinzu und verfährt genau wie bei der Titerstellung. Die Anwesenheit von Metallen, deren Salze farblos sind, beeinträchtigt die Genauigkeit der Methode nicht. Nur Quecksilbersalze dürfen nicht zugegen sein, weil die Quecksilberrhodanate unlöslich sind. Auch bei Gegenwart von Metallen, deren Salze gefärbt sind, wie Nickel, Kobalt, Kupfer, leidet die Silberbestimmung nach dieser Methode nicht, vorausgesetzt, daß der Kupfergehalt der Legierung 60% nicht übersteigt. Aber auch in kupferreichen Legierungen läßt sich das Silber, wie folgt bestimmen: Man fällt dasselbe mit einem geringen Überschuß von Alkalirhodanat, filtriert, wäscht vollständig mit Wasser aus, stellt den Trichter auf einen Erlenmeyerkolben, durchsticht das Filter, spült den Inhalt mit konzentrierter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.4) in den Kolben und erhitzt $\frac{3}{4}$ Stunde zum leichten Sieden. Da die gebildete Schwefelsäure die Titration des Silbers etwas beeinträchtigt, so fügt man der Lösung, nach Verdünnung mit Wasser auf ca. 100 *ccm*, tropfenweise eine konzentrierte Baryumnitratlösung zu, bis zur vollständigen Fällung der Schwefelsäure, und titriert nun das Silber, ohne das Baryumsulfat abzufiltrieren, wie oben angegeben.

Bemerkung: Die nach der Methode von Volhard erhaltenen Resultate fallen stets etwas, um etwa 0.4%, zu hoch aus. Die Methode eignet sich daher nicht zum Probieren von Silberlegierungen.

Als Beleg hiefür diene folgendes. Schweizerische Zweifrankensteinchen wurden von Osann in diesem Laboratorium auf das Genaueste auf ihren Silbergehalt geprüft, und zwar sowohl nach der Gay-Lussacschen, als auch nach der Volhardschen und nach der Kupellationsmethode.

Die Legierung enthält in tausend Teilen nach

Gay-Lussac Mittel von 113 Versuchen	Kuppellation Mittel von 59 Versuchen	Volhard ¹⁾ Mittel von 182 Versuchen
835·6	834·9	839·2

Ich will noch erwähnen, daß bei der Ausführung der Silberbestimmung nach der Volhardschen Methode genau so wie bei der Gay Lussacschen Methode (vgl. S. 575) geschildert, verfahren wurde, d. h. man ging stets von 1000 Teilen Silber aus, fällte die Hauptmenge des Silbers mit 100 *ccm* empirisch-normaler Rhodankaliumlösung und beendete die Titration mit der Zehntel-Normalrhodankaliumlösung.

Der Verbrauch an Rhodankalium ist stets zu groß. Es scheint, nach den Versuchen von C. Hoitsema,²⁾ daß das frisch gefällte Silberrhodanat die Fähigkeit besitzt, erhebliche Mengen Kaliumrhodanat zu absorbieren.

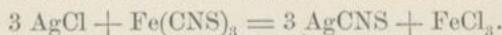
3. Bestimmung des Chlors.

a) Nach Volhard.

1000 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. AgNO_3 -Lösung = $\frac{1}{10}$ Cl. = 3·546 g Chlor.

Nach Volhards ursprünglicher Angabe versetzt man die zu titrierende Chloridlösung mit einem Überschuß von $\frac{1}{10}$ n. AgNO_3 -Lösung, fügt, ohne den Silberchloridniederschlag abzufiltrieren, 5 *ccm* einer kalt gesättigten, mit reiner Salpetersäure angesäuerten Ferriammoniumalaunlösung hinzu und titriert den Überschuß des Silbers mit $\frac{1}{10}$ n. Kalium- oder Ammonrhodanatlösung zurück (vergl. S. 578).

Bei großen Chlormengen liefert die Volhardsche Methode brauchbare, bei kleinen Chlormengen dagegen zu hohe Werte, worauf zuerst G. Drechsel³⁾ und später M. A. Rosanoff und A. E. Hill⁴⁾ u. a. aufmerksam machten. Drechsel zeigte, daß es unmöglich ist, den Endpunkt genau zu treffen; denn die durch einen geringen Überschuß von Kaliumrhodanid hervorgerufene Rotfärbung verschwindet nach einigem Umrühren und bleibt erst nach Zusatz eines bedeutenden Überschusses von Rhodanatlösung. Der Grund hiervon liegt in der verschiedenen Löslichkeit des Rhodan- und Chlorsilbers. Letzteres ist leichter löslich als Rhodansilber, und setzt sich durch Behandeln mit löslichen Rhodaniden um in Rhodansilber und lösliches Chlorid:



¹⁾ Hervorheben möchte ich, daß die drei Parallelbestimmungen stets mit derselben Münze vorgenommen wurden.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. (1904), S. 647.

³⁾ G. Drechsel, Journ. f. pr. Ch. [N. F.] 15 (1877), S. 191, und Zeitschr. f. analyt. Ch. 16 (1877), S. 351.

⁴⁾ M. A. Rosanoff und A. E. Hill, Journ. Amer. Chem. Soc. 29 (1907), S. 269.

Durch Schütteln des Chlorsilbers mit dem roten Ferrirhodanid verschwindet die Farbe des letzteren.

Um diesen Fehler zu vermeiden, empfiehlt Drechsel wie folgt zu verfahren:

Man bringt die Chloridlösung in einen 200 *ccm* fassenden Meßkolben, setzt einen Überschuß von $\frac{1}{10}$ n. Silberlösung zu, säuert mit Salpetersäure schwach an, verschließt den Kolben und schüttelt, bis der Niederschlag sich zusammenballt und die überstehende Lösung klar erscheint. Nun füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, mischt und gießt die Lösung durch ein trockenes Filter. Die ersten 10 *ccm* vernachlässigt man. Von der nachfolgenden Lösung pipettiert man 50 oder 100 *ccm* ab, fügt 1—2 *ccm* Eisenammoniumalaunlösung hinzu und titriert den Überschuß des Silbers mit $\frac{1}{10}$ n. Rhodanlösung zurück. Die so erhaltenen Resultate lassen nichts zu wünschen übrig.

Bemerkung: V. Rothmund und A. Burgstaller¹⁾ erwähnen, daß man auch direkt, ohne das Chlorsilber zu filtrieren, richtige Resultate erhalten kann, wenn man die mit überschüssiger Silberlösung versetzte Chloridlösung unter Umrühren solange erhitzt, bis das Silberchlorid sich zusammengeballt hat (in dieser Form ist das Silberchlorid löslichen Rhodanaten gegenüber weit weniger reaktionsfähig als das in der Kälte gefällte). Nach dem Erkalten titriert man das überschüssige Silber, nach Zusatz von Eisenammoniumalaunlösung, mit Rhodanlösung zurück. Auch folgende Abänderung soll nach obigen Forschern gute Resultate geben. Sie stützt sich auf eine Beobachtung von E. Alefeld²⁾, wonach Silberchlorid, durch Schütteln der Lösung, worin es suspendiert ist mit Äther (auf 100 *ccm* Lösung 5 *ccm* Äther) rasch gerinnt. Versetzt man daher die zu titrierende Lösung des Chlorids, die sich in einer Flasche mit gut schließendem Stöpsel befindet, mit 5 *ccm* Äther und dann mit einem Überschuß von Silberlösung und schüttelt, so klärt sich die Lösung in wenigen Minuten. Fügt man nun 1—2 *ccm* Eisenammoniumalaunlösung hinzu, so läßt sich die Titration mit Rhodanlösung ausführen. Der Endpunkt wird durch eine rötliche Färbung der Lösung angezeigt.

b) Nach Fr. Mohr.

Versetzt man die neutrale Lösung eines Alkali- oder Erdalkalichlorids³⁾ mit einigen Tropfen neutraler Kaliumchromatlösung⁴⁾

¹⁾ V. Rothmund und A. Burgstaller, Zeitschr. f. anorgan. Ch. 63 (1909), S. 330.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Ch. 48 (1909), S. 79.

³⁾ Bei Baryumchlorid muß man wegen der Unlöslichkeit des Baryumchromats die Lösung zuerst mit einem Überschuß von Natriumsulfat versetzen, dann Kaliumchromat zusetzen und wie oben angegeben titrieren.

⁴⁾ Lunge empfiehlt Natriumarseniat als Indikator zu verwenden, wobei ein Umschlag von farblos in braun stattfindet.

und läßt dann Silberlösung zufließen, so entsteht an der Einfallsstelle eine rote Fällung von Silberchromat, die beim Umrühren sofort verschwindet, weil sich das Silberchromat mit dem Alkalichlorid zu Silberchlorid und Alkalichromat umsetzt:



Ist aber alles Chlor in Chlorsilber übergeführt, so erzeugt der nächste Tropfen Silberlösung eine bleibende rötliche Färbung der Flüssigkeit. Für geringe Chlormengen in konzentrierter Lösung liefert diese Methode sehr scharfe Resultate. Ist dagegen die zu titrierende Flüssigkeitsmenge sehr groß, so sind die Resultate nicht sehr scharf. In allen Fällen muß man durch einen blinden Versuch ermitteln, wieviel von der Silberlösung erforderlich ist, um die rote Nuance zu erzeugen und die so gefundene Menge von der eigentlichen Bestimmung in Abzug bringen.

Bemerkung: Handelt es sich um die Titration von freier Salzsäure, so neutralisiert man die Säure zuvor mit Ammoniak, Kalilauge oder Sodalösung. Bei farblosen, sauer reagierenden Chloriden (AlCl_3), setzt man der Lösung einen Überschuß von neutraler Natriumacetatlösung hinzu und führt erst dann die Titration aus. Bei gefärbten Schwermetallchloriden fällt man das Metall mit Kalilauge oder Natriumkarbonat aus, filtriert, wäscht, säuert das Filtrat schwach mit Essigsäure an und titriert wie oben angegeben.

4. Bestimmung des Broms.

a) Nach Volhard.

1000 ccm $\frac{1}{10}$ n. AgNO_3 -Lösung = $\frac{1}{10}$ Br. = 7.992 g Brom.

Man versetzt die Lösung des Bromids mit einem Überschuß an $\frac{1}{10}$ n. Silberlösung und titriert den Überschuß des Silbers, nach Zusatz von Eisenammoniumalaun und verdünnter Schwefelsäure, mit Rhodanammium zurück. Aus dem Verbrauch des Silbers berechnet sich das Brom.

Bemerkung: Bei der Bestimmung des Broms nach Volhard braucht man vor der Titration des Silberüberschusses das Bromsilber nicht abzufiltrieren, weil das Bromsilber schwerer löslich ist als das Rhodansilber, sich also mit diesem nicht wie Chlorsilber umsetzen kann.

b) Nach Fr. Mohr.

Man verfährt genau so wie bei der Bestimmung des Chlors.

5. Bestimmung des Jods nach Volhard.

1000 ccm $\frac{1}{10}$ n. AgNO_3 -Lösung = $\frac{1}{10}$ J = 12.692 g Jod.

Erzeugt man in der Lösung eines Jodids durch Zusatz von Silbernitrat Silberjodid, so umhüllt das letztere stets eine meßbare

Menge des löslichen Jodids oder des Silbernitrats, so daß man die Titration nicht ohne weiteres wie bei Chlor und Brom ausführen kann.

Dagegen erhält man nach Volhard ganz genaue Resultate, wie folgt. Man bringt die Lösung des Jodids in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, verdünnt auf 200—300 *ccm* und fügt unter heftigem Umschütteln Silberlösung hinzu, bis der gelbe Niederschlag sich zusammenballt und die überstehende Flüssigkeit klar erscheint. So lange die Lösung milchig trüb erscheint, ist die Fällung des Jods nicht vollendet. Nun fügt man noch ein wenig Silbernitrat hinzu und schüttelt wieder, um eventuell mitgerissenes Jodid zu zersetzen. Dann erst setzt man Eisenammoniumalaun¹⁾ hinzu, titriert das überschüssige Silber mit Rhodankalium zurück und berechnet das Jod aus dem Verbrache an Silber.

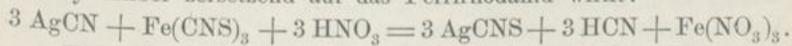
Die Bestimmung des Jods nach Mohr läßt sich nicht mit Schärfe ausführen.

6. Bestimmung des Cyans.

a) Nach Volhard.

1000 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. AgNO_3 -Lösung = $\frac{1}{10}$ CN = 2·601 g CN.

Versetzt man eine Cyankaliumlösung mit einem Überschuß an Silberlösung und versucht dann das nicht verbrauchte Silber mittels Rhodankalium und Anwendung von Ferrisalz als Indikator zurückzutitrieren, so wird man keinen deutlichen Endpunkt erhalten, weil das Cyansilber zersetzend auf das Ferrirhodanid wirkt:



Die rote Farbe wird immer nach einigem Umrühren verschwinden. Versetzt man die neutrale Cyanidlösung mit einem Überschuß an Silberlösung, säuert mit Salpetersäure schwach an, füllt in einem Meßkolben von passender Größe mit Wasser bis zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Filter, so kann man in einem gemessenen Teile des Filtrats den Überschuß des Silbers mit Rhodankalium zurücktitrieren.

b) Nach Liebig.²⁾

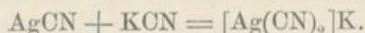
1000 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. AgNO_3 -Lösung = $\frac{1}{5}$ CN = 5·202 g CN.

Versetzt man eine neutrale oder alkalische Alkalicyanidlösung tropfenweise mit Silbernitratlösung, so entsteht an der Einfallsstelle eine weiße Fällung von Cyansilber, die beim Umrühren der Flüssigkeit sofort verschwindet, indem das Cyansilber sich in dem über-

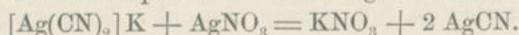
¹⁾ Vor der völligen Ausfällung des Jods als Jodsilber darf das Ferrisalz der Lösung nicht zugesetzt werden, weil dieses in saurer Lösung unter Abscheidung von Jod oxydierend auf den Jodwasserstoff wirkt. Das Jodsilber aber ist ohne Wirkung auf Ferrisalze.

²⁾ Ann. d. Ch. u. Pharm. 77, S. 102.

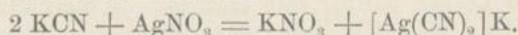
schüssig vorhandenen Alkalicyanid unter Bildung von Kaliumsilbercyanid löst:



Sobald alles Cyan in das Silberkaliumcyanid umgewandelt ist, erzeugt der nächste Tropfen der Silberlösung eine bleibende Trübung:



Die Gesamtreaktion ist daher:



1 Ag zeigt daher 2 CN an und der Endpunkt der Reaktion wird durch die erste bleibende Trübung angezeigt. Zur Ausführung der Titration bringt man die Alkalicyanidlösung in ein Becherglas, fügt etwas Kalilauge hinzu und verdünnt auf ca. 100 *ccm*. Man stellt das Glas auf ein Stück schwarzes Glanzpapier und titriert unter beständigem Umrühren bis zur bleibenden Trübung.

Handelt es sich um die Titration von freier Blausäure, so übersättigt man die Lösung mit Kalilauge und verfährt wie oben angegeben.

Bestimmung von Chlor neben Cyan.

Zunächst ermittelt man nach Liebig (S. 583) den Cyangehalt, fügt dann genügend Silberlösung hinzu, um alles Cyan und Chlor in Silbersalz zu verwandeln, säuert mit Salpetersäure an, verdünnt mit Wasser in einem Meßkolben von passender Größe auf ein bestimmtes Volum, filtriert durch ein trockenes Filter und titriert in einem aliquoten Teile des Filtrats den Überschuß des Silbers mit Rhodankalium nach Volhard zurück. Die Berechnung des Cyans und Chlors ergibt sich aus folgendem Beispiel:

10 *ccm* Lösung verbrauchten, um das Cyan nach Liebig zu titrieren, t *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Silberlösung. Hierauf wurde ein Überschuß $\frac{1}{10}$ n. Silberlösung zugesetzt (es seien im ganzen T *ccm* Silberlösung zugesetzt worden), mit Salpetersäure angesäuert, die Lösung auf 200 *ccm* verdünnt,¹⁾ durch ein trockenes Filter filtriert und in 100 *ccm* des Filtrats der Überschuß des Silbers mit t_1 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Rhodankaliumlösung zurückgemessen. Cyan ist demnach vorhanden: $t \cdot 0.005202$ g, und Chlor ist vorhanden $[T - 2(t + t_1)] \cdot 0.003546$ g.

7. Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure nach Volhard.

1000 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. AgNO_3 -Lösung = $\frac{1}{10}$ HCNS = 5.9088 g HCNS.

Es ist dies die umgekehrte Silberbestimmung (vgl. S. 578). Man versetzt die Lösung mit einem Überschuß an $\frac{1}{10}$ n. Silber-

¹⁾ Diese Operation nimmt man in einem Meßkolben vor. Nach dem Ansäuern der Lösung füllt man den Kolben bis zur Marke mit Wasser, mischt und filtriert.

lösung, säuert mit Salpetersäure an, fügt Eisenammoniumalaun hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. Rhodankaliumlösung den Überschuß des Silbers zurück.

Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure neben Cyanwasserstoffsäure.

Man versetzt die Lösung mit wenig Kalilauge, verdünnt auf ca. 100 *ccm* und titriert das Cyan nach Liebig (S. 583). Hierauf fügt man einen Überschuß an Silberlösung hinzu, säuert mit Salpetersäure an, filtriert durch ein trockenes Filter und titriert in einem aliquoten Teile des Filtrats den Überschuß des Silbers mit Rhodankalium nach Volhard zurück.

Bestimmung von Chlor-, Cyan- und Rhodanwasserstoff nebeneinander.

Man bestimmt in einer Probe das Cyan nach Liebig. Eine zweite Probe versetzt man mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ n. Silberlösung, säuert mit Salpetersäure an, filtriert, wäscht den Niederschlag mit Wasser und bestimmt den Überschuß des Silbers im Filtrat nach Volhard. Der gewaschene Niederschlag wird nun, nach Durchstechung des Filters, mit konzentrierter Salpetersäure in einen Kolben gespült und $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht. Hierbei geht das Rhodan- und Cyansilber in Lösung, während das Chlorsilber ungelöst bleibt. Nun verdünnt man die Lösung auf ca. 100 *ccm*, fügt Baryumnitrat in genügender Menge hinzu, um die Schwefelsäure zu fällen, und titriert das Cyan- und Rhodansilber, ohne das Chlorsilber und Baryumsulfat abzufiltrieren, mit $\frac{1}{10}$ n. Rhodankalium, nach Volhard.

Die Berechnung ergibt sich wie folgt:

Es seien t *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Silberlösung zur Titrierung des Cyans in alkalischer Lösung verbraucht worden und zur Fällung derselben Cyanmenge in saurer Lösung würden $2t$ *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Silberlösung erforderlich sein.

Es seien T *ccm* $\frac{1}{10}$ n. Silberlösung zur Fällung des Chlors + Cyan + Rhodans in saurer Lösung verwendet worden.

Es seien t_1 *ccm* $\frac{1}{10}$ n. KCNS-Lösung verbraucht worden, um Cyan + Rhodansilber zu fällen.

So ist:

$$\text{Cyan} = t \cdot 0.005202 \text{ g CN.}$$

$$\text{Rhodan} = (t_1 - 2t) \cdot 0.00591 \text{ g CNS.}$$

$$\text{Chlor} = (T - t_1) \cdot 0.003546 \text{ g Cl.}$$

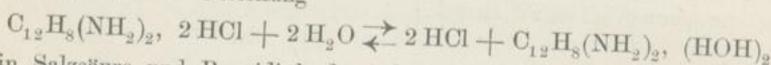
Bestimmung der Schwefelsäure nach Raschig.*1)

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. NaOH} = \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{20} = \frac{98 \cdot 086}{20} = 4 \cdot 9043 \text{ g H}_2\text{SO}_4.$$

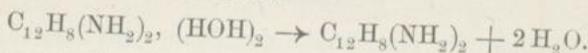
Diese, aus der Wolf Müllerschen²⁾ hervorgegangene Methode beruht auf den folgenden Tatsachen:

1. Auf der sehr geringen Löslichkeit des Benzindisulfats $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2, \text{H}_2\text{SO}_4$ und

2. Auf dem Umstand, daß Benzidin als schwache Base, mit den starken Säuren Salze bildet, die in wässriger Lösung weitgehend hydrolytisch in freie Säure und gegen Phenolphthalein neutral reagierendes Benzidin zersetzt werden. So zerfällt z. B. das Benzidinchlorhydrat nach der Gleichung

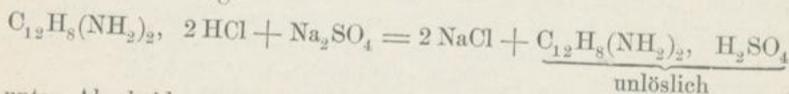


in Salzsäure und Benzidinhydrat, das als sehr schwache Base weiter in Wasser und Benzidin zerfällt:



Eine wässrige Lösung von Benzidinchlorhydrat verhält sich daher wie eine Lösung von Salzsäure und Benzidin, und da letzteres gegen Phenolphthalein sich neutral verhält, so läßt sich die Gesamtmenge der Salzsäure unter Anwendung dieses Indikators glatt mit Lauge titrieren.

Versetzt man nun eine Lösung von Benzidinchlorhydrat von bekanntem Titer³⁾ mit einem neutralen Alkalisulfat, so bildet sich, nach der Gleichung:



unter Abscheidung von Benzidinsulfat, Natriumchlorid; d. h. es verschwindet eine der Schwefelsäure äquivalente Menge Salzsäure, und diese mißt Wolf Müller nach dem Abfiltrieren des Niederschlages, indem er die übriggebliebene Säure titriert und von der anfangs vorhandenen abzieht.

Bei den Sulfaten der schweren Metalle muß man diese vor der Titrierung der übriggebliebenen Säure entfernen. Raschig nun erspart sich dadurch diese Mühe, daß er das Benzidinsulfat abfiltriert, wäscht, in Wasser suspendiert und bei 50° direkt mit $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge titriert.

¹⁾ F. Raschig, Zeitschr. f. angew. Ch. 1903, S. 617 u. 818.

²⁾ Wolf Müller, B. B. 35 (1902), S. 1587, und Wolf Müller & Dürkes, Zeitschr. f. analyt. Ch. 42 (1903), S. 477.

³⁾ Eine klare Lösung von Benzidinchlorhydrat in Wasser kann wegen der Abspaltung von unlöslichem Benzidin nicht erhalten werden; man fügt daher etwas Salzsäure hinzu, bis zum Klarwerden der Lösung.

Das zur Fällung der Schwefelsäure dienende Reagens wird nach Raschig wie folgt bereitet: 40 g Benzidin werden mit 40 ccm Wasser gut verrieben; den Brei spült man mit ca. $\frac{3}{4}$ l Wasser in einen Literkolben, fügt 50 ccm konzentrierte Salzsäure ($d = 1.19$) hinzu, füllt bis zur Marke mit Wasser auf und schüttelt um. In kurzer Zeit löst sich alles zu einer braunen Flüssigkeit, die, wenn nötig, filtriert wird. Durch Verdünnen dieser Lösung auf das Zwanzigfache erhält man das Reagens zur Fällung der Schwefelsäure.

Ausführung:

Man läßt die neutrale oder ganz schwach saure Sulfatlösung zu der Benzidinlösung in der Kälte unter Umschütteln fließen, und zwar wendet man zur Fällung von je 0.1 g Schwefelsäure 150 ccm der verdünnten Benzidinchlorhydratlösung an. Sofort scheidet sich das Benzidinsulfat als kristallinischer Niederschlag aus, der nach 5 Minuten wie folgt filtriert wird.

In einem Trichter von 200 ccm Inhalt, der im Gummistopfen einer Saugflasche sitzt, legt man eine Wittsche perforierte Porzellanplatte von 40 mm oberem, und 35 mm unterem Durchmesser. Auf diese Platte kommen zwei feuchte Papierfilter von 46 mm Durchmesser; und während man das Papier mit der Saugpumpe glatt ansaugt, drückt man ringsherum den vorstehenden Rand von 3 mm Breite mit einem scharfkantigen Glasstabe zu einem Wulst zusammen. Durch dieses Filter gießt man die überstehende Flüssigkeit, spült dann den Niederschlag mit der Mutterlauge auf das Filter und saugt die Mutterlauge soweit als möglich ab; nun wäscht man mit 10—15 ccm Wasser, die man in kleinen Portionen aufgießt und jedesmal möglichst vollständig absaugt.

Hierauf bringt man den Niederschlag samt Filter, aber ohne Porzellanplatte, in einem Erlenmeyerkolben, gibt 50 ccm Wasser zu, verschließt mit einem Gummistopfen und schüttelt kräftig durch, damit das Papier vollständig zerfasert und das Benzidinsulfat fein verteilt wird. Nun entfernt man den Stopfen, spült ihn und den Kolbenhals ab, fügt 1 Tropfen Phenolphthalein hinzu, erwärmt auf ca. 50° und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge. Sobald bleibende Rötung eintritt, erhitzt man zum Sieden, um ganz sicher zu sein, daß nicht etwa noch kleine Teilchen von Benzidinsulfat unzersetzt vorhanden sind, und titriert, wenn Entfärbung eintritt, mit Natronlauge weiter.

Bemerkung: Nach dieser Methode kann man die freie und gebundene Schwefelsäure genau bestimmen, vorausgesetzt, daß kein Ferrisulfat zugegen ist. Ferrisulfat wird von Benzidinsulfat okkludiert, was eine genaue Titrierung unmöglich macht. Da nun Ferroeisen ohne Belang ist, so reduziert Raschig etwa vorhandenes Ferrieisen mittels Hydrazinchlorhydrat und führt dann die Fällung und Titrie-

nung wie oben angegeben aus. Für genaue Details verweise ich auf Raschigs Originalabhandlung.¹⁾

8. Bestimmung der Schwefelsäure nach Andrews.²⁾

$$1000 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{30} = \frac{98 \cdot 086}{30} = 3 \cdot 2695 \text{ g H}_2\text{SO}_4.$$

Man versetzt die Lösung des Sulfats mit einer salzsauren Lösung von Baryumchromat im Überschuß, wobei Baryumsulfat fällt, während eine der vorhandenen Schwefelsäure äquivalente Menge Chromsäure in Freiheit gesetzt wird. Neutralisiert man hierauf die Lösung mit Ammoniak oder Calciumcarbonat, so fällt das überschüssige Baryumchromat aus, welches mit dem Baryumsulfat abfiltriert wird. In dem Filtrat bestimmt man die von der Schwefelsäure freigesetzte Chromsäure auf jodometrischem Wege, indem man mit Salzsäure ansäuert, Jodkalium hinzufügt und das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung titriert.

Das zu dieser Methode zu verwendende Baryumchromat muß frei von löslichen Chromaten sein und darf weder lösliche Baryumsalze noch Baryumcarbonat enthalten; ein Gehalt an Baryumsulfat ist ohne Belang.

Am besten stellt man das Baryumchromat selbst dar durch Füllen von Baryumchlorid mit Kaliumchromat bei Siedehitze. Das so erhaltene Salz wird zuerst mit essigsäurehaltigem kochenden Wasser und hierauf mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet. Die zur Fällung der Schwefelsäure dienende salzsaure Baryumchromatlösung erhält man durch Lösen von 2—4 g des trockenen Salzes in 30 ccm konzentrierter Salzsäure und Verdünnen zu 1 Liter.³⁾

Ausführung der Bestimmung:

Die Lösung des Sulfats, welche höchstens 2% SO₃ enthalten darf, wird, falls sie sauer reagiert, mit Kalilauge annähernd neutralisiert, bei Siedehitze mit überschüssiger salzsaurer Baryumchromatlösung gefüllt und 1 Minute im Sieden erhalten. Waren ursprünglich Carbonate in der Lösung vorhanden, so setzt man das Kochen 5 Minuten lang fort. Das gefällte Baryumsulfat reißt stets etwas Baryumchromat mit nieder und erscheint deshalb gelb gefärbt.

Nun trägt man in die siedende Flüssigkeit alkalikarbonatfreies Calciumcarbonat in kleinen Mengen ein, bis keine weitere Kohlen-

¹⁾ Ich verweise noch auf H. v. Knorre, Chem. Industrie 28 (1905), und Zeitschr. f. analyt. Ch. 1910, S. 461

²⁾ Amer. Ch. Journ. 2, S. 567. Vgl. ferner: Pennock u. Morton, Journ. Amer. Soc. 1903, S. 1265, sodann Bruhns, Zeitschr. f. analyt. Ch. 45 (1906), S. 573. — M. Holliger, Zeitschr. f. analyt. Ch. 49 (1910), S. 84. — M. Reuter, Ch. Ztg. 1898, S. 357.

³⁾ M. Reuter, Ch. Ztg. (1898), S. 357.

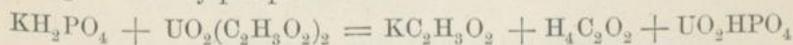
dioxydentwicklung mehr konstatiert werden kann, filtriert die noch heiße Flüssigkeit und wäscht mit möglichst wenig heißem Wasser.

Nach dem Erkalten fügt man genügend Jodkalium und für je 100 *ccm* Flüssigkeit 5 *ccm* rauchende Salzsäure zu und titriert das ausgeschiedene Jod nach Seite 534.

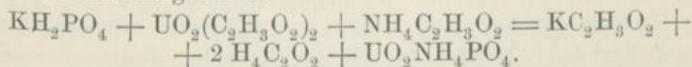
Bemerkung: Bei Anwesenheit von Eisen, Nickel oder Zinksalzen darf die Neutralisation der sauren Lösung nicht mit Calciumkarbonat geschehen, weil Ferri-, Nickel- oder Zinksalze, mit einem löslichen Chromat und Calciumkarbonat gekocht, unlösliche basische Chromate bilden, so daß man im Filtrat zu wenig Chromsäure und daher zu wenig Schwefelsäure finden würde. Die Neutralisation wird in diesem Falle mit Ammoniak vorgenommen, und zwar setzt man einen deutlichen Überschuß an Ammoniak zu, kocht, bis dieser Überschuß fast ganz vertrieben ist, und filtriert erst dann.

9. Bestimmung der Phosphorsäure nach Pincus.

Prinzip: Versetzt man eine neutrale oder schwach essigsäure Phosphatlösung mit Uranylacetat, so fällt ein grünlichweißer Niederschlag von Uranylphosphat aus:



Sind gleichzeitig Ammonsalze zugegen, so geht noch Ammonium in den Niederschlag hinein.



Die vollständige Ausfällung erkennt man durch Tüpfeln mit Ferrocyankalium. Sobald alle Phosphorsäure gefällt ist und die Lösung eine Spur überschüssiger Uranylacetatlösung enthält, erzeugt Ferrocyankalium in einem herausgenommenen Tropfen der Lösung eine braune Färbung.

Zur vollständigen Ausfällung der Phosphorsäure als Uranyl-ammoniumphosphat ist es notwendig, die Titrierung bei Siedehitze vorzunehmen. Da aber Calciumphosphatlösungen sich beim Kochen unter Abscheidung von sekundärem Calciumphosphat (CaHPO_4) trüben, so fällt man den größten Teil der Phosphorsäure in der Kälte, erhitzt dann zum Sieden und beendet die Titration in der Hitze, was ohne nennenswerten Fehler geschehen kann.

Erfordernisse.

1. Kaliumphosphatlösung erhält man, indem man 19.157 *g* (entsprechend 10 *g* P_2O_5) des in reinem Zustand im Handel erhältlichen Monokaliumphosphats (KH_2PO_4) zu 1 *l* löst.

Man überzeugt sich stets von der Richtigkeit der Lösung, einmal durch Eindampfen von 50 *ccm* derselben in einem geräumigen

Platintiegel und Glühen des erhaltenen Rückstandes über der vollen Flamme des Bunsenbrenners, dann durch Fällen der Phosphorsäure in einer anderen Probe von 50 *ccm* als Magnesiumammoniumphosphat und Wägen des Magnesiumpyrophosphats.

50 *ccm* der Lösung, entsprechend 0·5 *g* P_2O_5
liefern 0·8311 *g* KPO_3
und 0·7834 *g* $Mg_2P_2O_7$.

2. Calciumphosphatlösung.

Man löst 5·4624 *g* $Ca_3P_2O_8$, entsprechend 2·5 *g* P_2O_5 , in möglichst wenig Salpetersäure, löst in Wasser zu 1 *l* und prüft die Lösung auf Richtigkeit durch Fällen der Phosphorsäure nach Woys Molybdänmethode (vgl. Seite 361).

3. Uranylacetatlösung. Man löst ca. 35 *g* Uranylacetat zum Liter.

4. Ammonacetatlösung. 100 *g* reines Ammonacetat und 100 *ccm* Essigsäure vom spezifischen Gewicht 1·04 werden in Wasser zu 1 *l* gelöst.

5. Ferrocyankalium. Man wendet das Salz in Pulverform an. Ausführung der Bestimmung.

a) Titerstellung der Uranlösung.

50 *ccm* der Kaliumphosphat- oder Calciumphosphatlösung versetzt man mit 10 *ccm* der Ammonacetatlösung und läßt von der Uranylacetatlösung aus einer Bürette in der Kälte zufließen, bis ein herausgenommener Tropfen mit einigen Körnchen festem Ferrocyankalium eine braune Färbung zeigt. Dann erhitzt man zum Sieden. Ein nunmehr herausgenommener Tropfen reagiert nicht mehr mit Ferrocyankalium; man läßt daher von neuem Uranlösung zufließen, bis dies der Fall ist.

Werden zur Fällung der in 50 *ccm* Kaliumphosphatlösung enthaltenen Phosphorsäure (0·5 *g* P_2O_5) *T* *ccm* Uranlösung verbraucht, so ist der Titer der letzteren = $\frac{0·5}{T}$.

Zur Titrierung von Alkaliphosphaten stellt man den Titer der Uranlösung mit der Kaliumphosphatlösung ein, zur Titrierung von Calciumphosphat mit der Calciumphosphatlösung.

b) Bestimmung der Phosphorsäure in Alkaliphosphaten.

Man gibt der zu analysierenden Lösung ungefähr dieselbe Stärke an Phosphorsäure wie der zur Titerstellung verwendeten Kaliumphosphatlösung und verfährt dann genau wie oben angegeben. Titrierungen von Phosphatlösungen verschiedener Konzentration geben verschiedene Resultate.

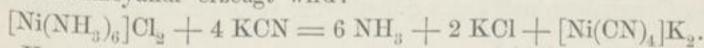
c) Bestimmung der Phosphorsäure im Calciumphosphat.

Man löst eine abgewogene Probe des Calciumphosphats in verdünnter Salpetersäure, versetzt die Lösung mit Ammoniak bis zur bleibenden Fällung, die man durch Zusatz von wenig Essigsäure wieder in Lösung bringt, fügt dann 10 *ccm* Ammonacetat hinzu und titriert mit auf Calciumphosphat eingestellter Uranlösung.

Bemerkung. Bei Gegenwart von Eisen oder Aluminium liefert diese Methode keine genauen Resultate, weil die Phosphate dieser Metalle in Essigsäure unlöslich sind. Man filtriert in einem solchen Falle die trübe essigsäure Lösung und bestimmt die Phosphorsäure im Filtrat durch Titration mit der Uranlösung. Den Niederschlag, bestehend aus Aluminium- und Eisenphosphat, wägt man nach dem Glühen und bringt die Hälfte des Gewichtes als P_2O_5 in Rechnung, wenn die Menge desselben geringer als 0.01 *g* ist; andernfalls muß man die Phosphorsäure darin nach der Molybdatmethode bestimmen. In allen diesen Fällen verzichtet man besser auf die volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure überhaupt und wendet die Woysehe Molybdatmethode an.

Bestimmung des Nickels nach T. Moore.¹⁾

Prinzip: Versetzt man eine schwach ammoniakalische Nickelösung mit Cyankaliumlösung, so wird die Lösung entfärbt, indem Nickelkaliumcyanür erzeugt wird:



Um den Endpunkt deutlich erkennen zu können setzt man eine Spur Jodsilber zu, wodurch die Lösung zunächst trübe erscheint. Sie klärt sich aber vollkommen, nachdem alles Nickel in Nickelkaliumcyanür verwandelt ist und man noch eine geringe Menge überschüssiger Cyankaliumlösung zugesetzt hat.

Da nach Seite 583 $1 \text{ Ag} = 2 \text{ CN}$ ist, so entsprechen nach obiger Gleichung:

$$\begin{aligned} 2 \text{ Ag} &\longrightarrow 1 \text{ Ni} \\ 2 \cdot 107.88 &= 215.76 = 58.68 \text{ g Ni.} \\ \text{und } 1 \text{ g Ag} &= 0.27196 \text{ g Ni.} \end{aligned}$$

Erfordernisse:

1. Eine Nickellösung von bekanntem Gehalt. Man löst 10 *g* chemisch reines Nickel (aus Nickeltriacarbonyl dargestellt) in Salpetersäure, kocht bis zur völligen Vertreibung der Oxyde des Stickstoffs und verdünnt mit Wasser zu 1 *l*.

2. Eine Silbernitratlösung, erhalten durch Lösen von 5 *g* Silbernitrat zu 1 *l*.

¹⁾ Chem. News. 72 (1895), S. 92.

3. Eine Cyankaliumlösung, erhalten durch Lösen von 10—15 g reinsten Cyankaliums zum Liter.

4. Eine 10⁰/₀ige Kaliumjodidlösung.

Titerstellung der Cyankaliumlösung.¹⁾

10 *ccm* der Nickellösung (= 0.1 g Ni) versetzt man mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion,²⁾ verdünnt mit Wasser auf 100 *ccm*, setzt 6 Tropfen der Jodkaliumlösung und ca. 1 *ccm* Silberlösung hinzu und läßt unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe Cyankaliumlösung zuffießen, bis das Jodsilber sich klar löst. Nun fügt man sehr sorgfältig wieder Silberlösung bis zur bleibenden schwachen Opaleszenz und hierauf Cyankaliumlösung bis zur völligen Klärung der Lösung zu. Hierauf stellt man den Wirkungswert der Silberlösung gegen die Cyankaliumlösung fest, indem man 5 *ccm* der letzteren mit etwas Ammoniak und 2 *ccm* der Jodkaliumlösung versetzt, auf 100 *ccm* mit Wasser verdünnt, mit Silberlösung bis zur bleibenden Opaleszenz und hierauf mit einer Spur Cyankaliumlösung bis zur völligen Klärung der Lösung versetzt. Es seien hierzu t_1 *ccm* Silberlösung verbraucht worden.

1 *ccm* Silberlösung entspricht daher $\frac{5}{t_1}$ *ccm* Cyankaliumlösung.

Hatte man bei der Titration der Nickellösung (= 0.1 g Ni) T *ccm* Cyankalium und t *ccm* Silberlösung verbraucht, so entsprechen:

$$T - \frac{5 \cdot t}{t_1} \text{ ccm Cyankaliumlösung } 0.1 \text{ g Ni}$$

$$\text{und } 1 \text{ ccm Cyankaliumlösung} = \frac{0.1}{T - \frac{5t}{t_1}} \text{ g Ni.}$$

Die Titration einer unbekanntem Nickellösung, die ungefähr dieselbe Konzentration wie die zur Titerstellung verwendete Lösung haben muß, führt man genau wie oben angegeben aus.

Hat man keine reine Nickellösung zur Titerstellung der Cyankaliumlösung zur Verfügung, so kann man den Nickelgehalt einer unbekanntem Nickellösung aus dem Silberäquivalent des verbrauchten Cyankaliums ebenso genau berechnen.

Angenommen die Silberlösung enthalte in 1 *ccm* α g Silber, dann ist, wenn 5 *ccm* Cyankalium = t_1 *ccm* Silberlösung, und T *ccm*

¹⁾ Da die Cyankaliumlösung sehr veränderlich ist, so muß der Titer täglich gestellt werden. Haltbarer wird die Cyankaliumlösung nach H. Großmann (Ch. Ztg. 1908, S. 1223) durch Zusatz von ca. 5 g KOH pro Liter.

²⁾ Sollte beim Zusetzen von Ammoniak keine klare Lösung entstehen, so setzt man einige Kubikzentimeter Chlorammoniumlösung hinzu.

Cyankalium- und *t ccm* Silberlösung zur Titration des Nickels verbraucht wurden:

$$\left[\frac{T \cdot t_1}{5} - t \right] \alpha \cdot 0.27196 = \text{Ni.}$$

Anstatt mit zwei Lösungen zu arbeiten, kann man nach F. Sutton¹⁾ ebenso genaue Resultate erzielen durch Anwendung einer Cyankaliumlösung, die etwas Silbercyanid gelöst enthält. Man versetzt die oben beschriebene Cyankaliumlösung mit ca. 0.25 g Silbernitrat, das man zuvor in etwas Wasser gelöst hat. Läßt man diese Lösung zu einer mit 6 Tropfen Jodkaliumlösung versetzten Nickelösung fließen, so entsteht sofort eine Fällung von Silberjodid und die Trübung nimmt bei weiterem Zusatz von Cyankalium zu, bis alles Nickel in Nickelkaliumcyanür übergeführt ist, worauf ein weiterer Zusatz der Cyankaliumlösung die Trübung zum Verschwinden bringt. Wenn man nach dieser Modifikation der Mooreschen Methode arbeitet, muß die Cyankaliumlösung gegen eine Lösung von bekanntem Nickelgehalt eingestellt werden.

Bemerkung: Geringe Kobaltmengen beeinflussen das Resultat kaum; sie werden aber mit dem Nickel titriert und als Nickel berechnet. Die Anwesenheit des Kobalts verrät sich sofort dadurch, daß die Lösung auf Zusatz von Cyankalium eine dunkle Farbe annimmt.

Bei Anwesenheit von Mangan und Kupfer ist die Methode unbrauchbar, ebenso bei Anwesenheit von Zink. Fügt man aber der Lösung Alkalipyrophosphat hinzu, so übt Zink keinen nachteiligen Einfluß aus. Bei Gegenwart von Aluminium, wenig Eisen oder Magnesium läßt sich die Titration des Nickels ausführen, wenn man der Lösung genügend Citronensäure, Weinsäure oder Natriumpyrophosphat zusetzt.

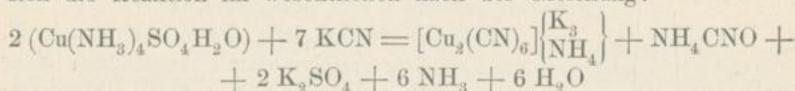
Die Temperatur der zu titrierenden Nickellösung sollte 20° C nicht wesentlich überschreiten, denn in der Wärme sind die Resultate erheblichen Schwankungen unterworfen. Auch die Menge des Ammoniaks darf nicht allzu groß sein, weil die Reaktion dadurch sehr verzögert, wenn nicht gänzlich aufgehoben wird; die Lösung darf nur schwach ammoniakalisch sein. Ferner ist zu erwähnen, daß nur das reinste Cyankalium zur Titration verwendet werden soll; Sulfid enthaltendes Cyankalium ist ganz zu verwerfen.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate sind außerordentlich genau, ebenso genau wie die durch Elektrolyse erhaltenen.

¹⁾ F. Sutton, Volumetric analysis, 8. Aufl. (1904), S. 252.

Bestimmungen des Kupfers nach der Cyankaliummethode. ¹⁾

Prinzip: Versetzt man eine ammoniakalische Cuprisalzlösung mit Cyankalium, so wird die intensiv blaue Lösung entfärbt, indem sich die Reaktion im wesentlichen nach der Gleichung:



abspielt. Daneben finden aber je nach der Temperatur, nach der Konzentration des Ammoniaks und der Ammoniumsalsze andere Vorgänge statt, so daß man für dieselbe Kupfermenge nur dann einen konstanten Verbrauch des Cyankaliums beobachtet, wenn die Versuchsbedingungen in jedem einzelnen Falle fast dieselben sind. Die Titerstellung der Cyankaliumlösung muß also unter den gleichen Umständen wie die eigentliche Bestimmung vorgenommen werden.

Titerstellung der Cyankaliumlösung.

Man löst ca. 20 g reines Cyankalium zu 1 l in Wasser auf. Hierauf werden 0.2 g reinste Kupferfolie in einem 200 ccm Erlenmeyerkolben in 5 ccm konzentrierter Salpetersäure gelöst. Nachdem dies geschehen, fügt man 25 ccm Wasser und 5 ccm Bromwasser hinzu und kocht, bis das überschüssige Brom vertrieben ist. Jetzt setzt man 50 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniak (d = 0.9) zu, kühlt, durch Einstellen in Wasser auf Zimmertemperatur und läßt dann Cyankaliumlösung aus der Bürette langsam unter beständigem Umrühren zufließen, bis die Lösung nur noch schwach blau erscheint, worauf man Wasser zugießt, so daß das Volum 150 ccm beträgt, und läßt wieder Cyankaliumlösung bis eben zur Entfärbung zufließen. Die abgewogene Kupfermenge dividiert durch die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Cyankaliumlösung ergibt den Titer der letzteren.

Ausführung nach A. H. Low. ²⁾

Bei kupferreichen Erzen verwendet man 0.5 g, bei kupferarmen Erzen 1—2 g. Die abgewogene Probe wird in einem Erlenmeyerkolben à 200 ccm mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt und gekocht bis zur vollständigen Zersetzung des Erzes. Hierauf fügt man nach dem Erkalten 7 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu und kocht, bis reichliche Schwefelsäuredämpfe entweichen; dann läßt man wieder erkalten, setzt nun 20 ccm Wasser und 1 Tropfen konzentrierter Salzsäure ³⁾ hinzu und kocht, um das Kupfer- und Eisensulfat in Lösung zu bringen.

¹⁾ Vergl. Steinbeck, Zeitschr. f. anal. Ch. 8 (1869), S. 8. — Dulin, Journ. Amer. Chem. Soc. 17, S. 346. — A. H. Low, Technical Methods of ore Analyses, 1905, S. 88.

²⁾ Loc. cit.

³⁾ Um etwa vorhandenes Silber als Chlorid zu fällen.

Den Rückstand filtriert und wäscht man mit heißem Wasser, gießt das Filtrat, dessen Volum höchstens 70 *ccm* betragen sollte, in den Zersetzungskolben zurück und füllt das Kupfer als Metall durch Einlegen von drei 5 *cm* langen und 8 *cm* breiten Aluminiumstreifen, deren Enden umgebogen sind, so daß die Blechstücke nicht flach auf dem Boden des Kolbens zu liegen kommen, und Kochen der Flüssigkeit aus. Nach 5—10 Minuten ist alles Kupfer bis auf geringe Spuren gefällt; um auch diese zu gewinnen, entfernt man den Brenner, fügt 15 *ccm* starkes Schwefelwasserstoffwasser hinzu und gießt, nach einigem Stehen, die Flüssigkeit sorgfältig durch ein 9 *ccm*-Filter ab, und wäscht den Niederschlag durch 2—3malige Dekantation mit je 25 *ccm* schwachem Schwefelwasserstoffwasser, wobei man trachte, möglichst wenig Niederschlag auf das Filter zu bringen. Nun stellt man den Kolben unter den Trichter und übergießt das Filter mit 10 *ccm* heißer, verdünnter Salpetersäure (1 : 1). Sobald die Säure völlig durch das Filter geflossen ist, ersetzt man den Kolben durch ein Becherglas, ohne das Filter vorher zu waschen. Durch Umschwenken des Kolbeninhaltes geht alles Kupfer rasch in Lösung, das Aluminium aber wird von der Säure kaum angegriffen, vorausgesetzt, daß man die Säure nicht zum Sieden erhitzt. Sobald alles Kupfer gelöst ist, gießt man die Flüssigkeit vom Aluminium ab und spült dasselbe vom Kolben mit möglichst wenig Wasser in das Becherglas, stellt dieses unter den Trichter, übergießt das Filter mit 5 *ccm* starkem Bromwasser (um Spuren von Kupfersulfid zu lösen) und wäscht mit heißem Wasser. Durch Kochen des Filtrats vertreibt man das Brom, kühlt hierauf die Lösung ab, fügt 10 *ccm* starkes Ammoniak hinzu; sollte die Flüssigkeit trübe erscheinen, so wird sie filtriert, und das Filtrat titriert, genau wie bei der Titerstellung der Cyankaliumlösung.

Bestimmung des Bleis nach Alexander ¹⁾-Low. ²⁾

Prinzip: Die Methode gründet sich auf die Ausfällbarkeit des Bleis als Bleimolybdat in essigsaurer Lösung, wobei das Ende der Reaktion durch Tüpfeln mit Tanninlösung, die mit dem überschüssig zugesetzten Ammonmolybdat eine gelbe Färbung erzeugt, erkannt wird.

Erfordernisse:

1. Eine empirische Ammonmolybdatlösung, die durch Lösen von ca. 4.25 *g* Ammonmolybdat zu 1 *l* hergestellt wird.
2. Eine frisch bereitete Tanninlösung. 0.1 *g* Tannin in 20 *ccm* Wasser.

¹⁾ Berg- u. Hüttenmännische Ztg. 52 (1893), S. 201; ferner Ch. Ztg. 16 (1892), S. 181.

²⁾ Low, Technical Methods of ore Analyses, 1905, S. 113.

Titerstellung der Ammonmolybdatlösung.

Man wägt ca. 0.2 g reine Bleifolie genau ab, löst sie in einem 100 ccm fassenden Erlenmeyerkolben in verdünnter Salpetersäure (2 ccm konz. HNO_3 + 4 ccm Wasser) auf und dampft fast oder auch ganz zur Trockene ein, löst den Rückstand in 30 ccm Wasser, fügt 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu, schüttelt, läßt das Bleisulfat sich völlig absetzen, filtriert und wäscht mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10). Nun wirft man das Filter samt Niederschlag in einen Erlenmeyerkolben, fügt 10 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu und kocht, bis das Filter ganz zergeht. Hierauf setzt man noch 15 ccm konzentrierte Salzsäure, 25 ccm kaltes Wasser und dann sorgfältig 25 ccm Ammoniak ($d = 0.90$) zu, wodurch die Säure fast gänzlich neutralisiert wird. Nun wirft man ein Stückchen blaues Lackmuspapier in die Lösung und fügt hierauf Ammoniak hinzu bis zur schwach alkalischen Reaktion, und dann starke Essigsäure bis zur sauren Reaktion, verdünnt auf ca. 200 ccm mit heißem Wasser und gießt etwa $\frac{2}{3}$ dieser Lösung in ein Becherglas. Nun läßt man aus einer Bürette Molybdatlösung zufließen, bis ein herausgenommener Tropfen auf einer Porzellanplatte mit einem Tropfen der Tanninlösung eine braune oder gelbe Färbung gibt, dann gießt man noch mehr Bleilösung hinzu und titriert weiter und wiederholt diese Operation, bis nur noch einige Kubikzentimeter der Bleilösung in dem Erlenmeyerkolben übrig bleiben. Schließlich gießt man den ganzen Inhalt des Becherglases in den Kolben zu der Bleilösung, mischt, gießt zurück in das Becherglas und beendet die Titration, indem man die Molybdatlösung — 2 Tropfen auf einmal — zusetzt, bis ein herausgenommener Tropfen mit Tannin eine gelbe Färbung gibt. Es seien für a g Blei t ccm der Molybdatlösung verbraucht worden; der Titer der Lösung ist demnach:

$$1 \text{ ccm Molybdatlösung} = \frac{a}{t} \text{ g Blei.}$$

Ausführung: Man wägt 0.5 g Erz in einem 200 ccm fassenden Erlenmeyerkolben ab, versetzt mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure und 20 ccm Wasser und kocht, bis der Schwefelwasserstoff vollständig vertrieben ist. Sollte sich nicht alles lösen, so fügt man etwas Salpetersäure hinzu und erhitzt weiter um völlige Zersetzung zu bewirken. Sobald dies geschehen ist, läßt man erkalten und kocht nach Zusatz von 7 ccm konzentrierter Schwefelsäure über freier Flamme, bis reichlich dicke Schwefelsäuredämpfe entweichen, läßt erkalten und fügt 20 ccm Wasser hinzu und erhitzt wiederum zum Sieden und erhält ca. $\frac{1}{4}$ Stunde bei dieser Temperatur, damit etwa vorhandenes wasserfreies Ferrisulfat in Lösung geht.

Nach dem Erkalten filtriert man das Bleisulfat, das häufig durch Eisen- und Calciumsulfat verunreinigt ist, ab, und wäscht mit kalter, verdünnter Schwefelsäure (1 : 10). Vor der Titration muß das unreine

Bleisulfat gereinigt werden. Zu diesem Zweck spritzt man den Niederschlag vom Filter mit kaltem Wasser in den Zersetzungskolben zurück, fügt 5 g reines Ammoniumchlorid hinzu und ca. 1 *ccm* konz. Salzsäure und kocht, bis alles Blei- und Calciumsulfat gelöst ist — die Gangart, die leicht von obigen Salzen zu unterscheiden ist, bleibt ungelöst. Nun versetzt man die Lösung mit einem Überschuß von Schwefelammonium, kocht, läßt den Niederschlag sich absetzen und filtriert dann durch das ursprüngliche Filter und wäscht mit heißem Wasser, bis das Filtrat keine Calciumreaktion mehr gibt. Da das Bleisulfid noch eisenhaltig sein kann, so spült man es mit möglichst wenig heißem Wasser in den Zersetzungskolben, fügt 5 *ccm* verdünnte Schwefelsäure hinzu, schüttelt bis zur feinen Zerteilung des Niederschlages, setzt 25 *ccm* starkes Schwefelwasserstoffwasser zu, filtriert durch das letzte Filter und wäscht mit kaltem Wasser aus. Jetzt ist das Bleisulfid frei von Eisen und Calcium. Man wirft das Filter samt Niederschlag in den Zersetzungskolben, fügt 5 *ccm* konzentrierte Salzsäure hinzu, kocht bis zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffes und gibt dann 2—3 Tropfen konzentrierte Salpetersäure zu der heißen Lösung, um die letzten Spuren Schwefelwasserstoff zu zerstören. Nun setzt man 25 *ccm* kaltes Wasser zu, macht die Lösung schwach ammoniakalisch, säuert sie dann mit Essigsäure an und titriert mit Ammonmolybdat, genau wie oben bei der Titerstellung angegeben. Es seien t_1 *ccm* Ammonmolybdat verbraucht worden. Betrug die angewandte Menge Substanz a , g , so ist der Prozentgehalt an Blei

$$= \frac{a t_1}{a_1 t} 100.$$