# Sitzungsberichte

der

## mathematisch-physikalischen Classe

der

## k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band. IV. Jahrgang 1874.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

**München.**
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1874.

In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 7. Februar 1874.

## Mathematisch-physikalische Classe.

Herr J. Volhard trägt vor:

„Ueber eine neue Methode der massanalytischen Bestimmung des Silbers.

Die löslichen Rhodanverbindungen erzeugen in sauren Silberlösungen einen weissen käsigen Niederschlag von Rhodansilber, der dem Aussehen nach von Chlorsilber nicht zu unterscheiden ist; derselbe ist in Wasser und verdünnten Säuren ebenso unlöslich wie Chlorsilber, so dass die von dem Rhodansilber abfiltrirte Flüssigkeit, wenn genügend Rhodansalz zugesetzt worden war, durch Salzsäure oder Kochsalzlösung nicht im Mindesten getrübt wird. Den gleichen Niederschlag von Rhodansilber gibt mit Silberlösung auch die blutrothe Lösung des Eisenoxydrhodanats, indem ihre Farbe augenblicklich verschwindet. Tropft man daher eine Lösung von Rhodan-Kalium oder Ammonium zu einer sauren Silberlösung, der man etwas schwefelsaures Eisenoxyd zugesetzt hat, so erzeugt zwar jeder Tropfen der Rhodansalzlösung sofort eine blutrothe Wolke, die aber beim Umrühren ebenso rasch wieder verschwindet, indem die Flüssigkeit rein milchweiss wird. Erst wenn alles Silber als Rhodansilber gefällt ist, wird die rothe Farbe des Eisenoxyd-

rhodanats bleibend. Bei der ausserordentlich intensiven Farbe dieses Eisensalzes gibt sich schon die geringste Spur von überschüssigem Rhodansalz durch eine bleibende Röthlichfärbung der Flüssigkeit zu erkennen. Weiss man wie viel Rhodansalzlösung zur Ausfällung einer bestimmten Menge Silber nöthig ist, so kann man mit der Rhodansalzlösung den Silbergehalt jeder sauren Silberlösung massanalytisch bestimmen, und durch die ungemeine Empfindlichkeit des Indicators wird diese Bestimmung so scharf und zuverlässig, dass das neue Verfahren, was Leichtigkeit der Ausführung und Genauigkeit der Ergebnisse anlangt, von keiner bis jetzt bekannten Titrirmethode übertroffen wird.

Diese Methode ist einer sehr allgemeinen Anwendung fähig, denn es lassen sich mit derselben alle durch Silber aus sauren Lösungen fällbare Körper, wie Chlor, Brom, Jod, ungemein rasch und sicher bestimmen, indem man dieselben mit Silberlösung von bekanntem Gehalt vollständig ausfällt und den Ueberschuss des zugesetzten Silbers mit einer Lösung von Rhodansalz zurücktitrit; besonders für die Bestimmung der genannten Elemente in organischen Verbindungen wird die neue Methode einem längst gefühlten Bedürfniss abhelfen.

Vor dem bekannten von Mohr angegebenen Verfahren der Titrirung des Chlors in neutralen Chlormetallen, bei welcher die Farbe des chromsauren Silbers als Indicator dient, hat die neue Methode sehr wesentliche Vorzüge: 1) sie wird in saurer Lösung ausgeführt, während das Mohr'sche Verfahren neutrale Flüssigkeiten voraussetzt, was seine Anwendung sehr beschränkt; 2) die Verbindung deren Farbe als Indicator dient ist löslich; die Färbung einer vorher farblosen Lösung ist aber viel leichter zu erkennen als das Entstehen eines gefärbten Niederschlags inmitten eines ihn umhüllenden und seine Farbe verdeckenden weissen Niederschlags; 3) das Salz, welches man zusetzt, um mit der Titrir-

flüssigkeit die Färbung zu erzeugen, das schwefelsaure Eisenoxyd, ist selbst ungefärbt und kann daher in beliebiger Menge zugesetzt werden. Dies ist für die neue Methode sehr wesentlich. Da das Eisenoxydrhodanat sich in einer Flüssigkeit bildet, welche von Mineralsäuren stark sauer ist, findet nur partielle Umsetzung statt und bei diesen ist bekanntlich das Mengenverhältniss der auf einander wirkenden Körper von grossem Einfluss. Man kann sich leicht davon überzeugen, dass die Intensität der Färbung, welche durch eine gegebene Menge von Rhodansalz in einer Eisenoxyd haltenden Flüssigkeit hervorgebracht wird, im Verhältniss zu der Menge des Eisenoxyds steht; durch einen Tropfen einer verdünnten Lösung von Rhodanammonium wird die concentrirte Eisenoxydlösung viel stärker gefärbt als die verdünnte, wenn auch letztere schon viel mehr Eisenoxyd enthält als zur Bindung aller Rhodanwasserstoffsäure nöthig wäre. Man setzt also der Silberlösung, um sie mittelst Rhodanlösung zu titriren, eine beträchtliche Menge von Eisenoxydlösung zu; wenn genügend Säure vorhanden ist verschwindet die braune Farbe der Eisenlösung vollständig.

Bezüglich der Anwendung meiner Methode zur indirecten Bestimmung der durch Silber fällbaren Körper habe ich bis jetzt erst wenige Versuche anstellen können. Ich richtete mein Augenmerk vorerst auf die Anwendung derselben zur directen Bestimmung des Silbers in Silberlegirungen.

In den Münzen und Scheideanstalten wendet man jetzt zur Bestimmung des Feingehaltes von Silberlegirungen ganz allgemein das Gay-Lussac'sche Titrirverfahren an. Die salpetersaure Lösung der Legirung wird mit einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalt versetzt, so lange bis ein erneuter Zusatz in der durch Schütteln geklärten Flüssigkeit keine Trübung mehr hervorruft. Dies Verfahren hat einen Vorzug, der es vielleicht unthunlich macht dasselbe durch ein anderes wenn auch einfacheres und eben so genaues Verfahren zu

ersetzen. Mit bewunderungswürdiger Ingeniosität hat es der alte Meister verstanden das Resultat von dem subjectiven Urtheil und der Geschicklichkeit des Ausführenden möglichst unabhängig zu machen, denn es gibt wohl kaum eine Erscheinung deren Erkennen weniger Beobachtungsgabe, Urtheil und Uebung in Anspruch nimmt als das Entstehen einer Trübung in einer vorher klaren Flüssigkeit. Die ausserordentliche Einfachheit und Sicherheit in der Ausführung wird bei dem Gay-Lussac'schen Verfahren dadurch erreicht, dass man zur Analyse immer solche Mengen von Legirung abwägt, welche die gleiche Menge von Silber enthalten. Gerade in diesem Umstand liegt aber auch der Hauptnachtheil der Gay-Lussac'schen Methode. Sie ist eigentlich gar nicht eine Methode den Silbergehalt zu bestimmen, sondern nur eine Methode, den schon bekannten Silbergehalt bis auf die Tausendtheile genau festzustellen; sie setzt voraus, dass der Feingehalt der zu untersuchenden Legirung schon sehr annähernd bekannt sei. In den Münzen und Scheideanstalten geht daher der Titrirung immer die altbekannte Silberbestimmung auf trocknem Wege durch Abtreiben oder Cupelliren voraus und erst wenn so der Silbergehalt schon ziemlich genau bestimmt ist, wird mit der Kochsalzlösung titrirt. Im Ganzen ist daher das Verfahren doch nichts weniger als einfach und rasch auszuführen und eine einfachere Methode bei gleicher Genauigkeit dürfte vielleicht den Münzscheidern doch willkommen sein.

Zur Darstellung der Titrirflüssigkeit wendete ich Rhodanammonium an. Man kann dieses Salz nicht wohl in bestimmter Menge abwägen um die Titrirflüssigkeit zu bereiten, es ist zu hygroscopisch; man stellt daher die Lösung empirisch auf eine Silberlösung, die man erhält indem man 10 grm.*) reines Silber in Salpetersäure auflöst und auf

*) Der Chemiker wird natürlich das Aequivalentverhältniss vorziehen und 10,8 grm. Silber auf 1000 cc. nehmen.

1000 cc. verdünnt. Andererseits löst man eine grössere Menge von Rhodanammonium in Wasser auf, so dass etwa 8 grm. Rhodansalz auf 1 Liter Lösung kommen. Man misst 10 cc. der Silberlösung in ein Becherglas, gibt etwa 5 cc. einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd (im Liter etwa 50 grm. Eisenoxyd enthaltend) und 150—200 cc. Wasser zu. Aus einer Bürette lässt man jetzt unter stetem Umschwenken die Rhodanlösung zufliessen bis die Flüssigkeit bleibend einen schwach-röthlichen Ton angenommen hat. Die Reaction ist so scharf und sicher, dass man nie über einen Tropfen mehr oder weniger im Zweifel sein und bei öfterer Wiederholung des Versuchs immer die gleiche Menge Rhodanlösung brauchen wird, ohne auch nur die kleinste Differenz zu beobachten; vorausgesetzt, dass die Messgefässe gut sind, was allerdings nur ausnahmsweise der Fall zu sein pflegt.

Gesetzt, man habe für 10 cc. Silberlösung 9,6 cc. Rhodanlösung gebraucht, so verdünnt man je 960 cc. der letzteren auf 1000 cc.; 1 cc. zeigt dann 10 mgrm. Silber an. Vor der Anwendung wird diese Lösung nochmals geprüft. Man wägt zu diesem Zweck 1 grm. reines Silber ab, löst in 8 bis 10 cc. Salpetersäure, erhitzt auf einem Sandbad bis keine Spur von salpetrigen Dämpfen mehr entweicht, setzt etwa 5 cc. Eisenlösung zu und verdünnt mit etwa 200 cc. Wasser. Nach dem Erkalten lässt man unter fortwährendem Umrühren oder Umschwenken die Rhodansalzlösung zufliessen. Mit dem letzten Tropfen des hunderten Cubikcentimeters muss die röthliche Färbung deutlich und bleibend eingetreten sein.

Um mittelst dieser Lösung den Silbergehalt einer Silberlegirung zu bestimmen, lösst man 1 grm. der Legirung in Salpetersäure auf und verfährt damit wie für reines Silber soeben angegeben wurde. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Rhodansalzlösung gibt den Feingehalt in Procenten an; $^1/_{10}$ cc. Rhodanlösung entspricht 1 pro mille Silbergehalt.

In Büretten, welche 100 cc. fassen, können Zehntel eines Cubikcentimeters nur mehr geschätzt werden; um diese Schätzung, die immerhin einige Uebung erfordert, zu umgehen, kann man zum Austitriren zehnfach verdünnte Silber- und Rhodansalzlösungen anwenden, die man aus sehr engen getheilten Pipetten zufliessen lässt. Man bringt die Färbung durch Zehntel-Silberlösung zum Verschwinden und ruft sie durch die Zehntelrhodanlösung wieder hervor. Die combinirte Anwendung dieser Zehntellösungen gibt gleichsam einen Nonius für die Ablesung der Bruchtheile von Cubikcentimetern ab. Beispielshalber lasse ich zwei solcher Bestimmungen hier folgen:.

1) 1 grm. eines neuen Einmarkstückes wurde wie oben behandelt. Die röthliche Färbung war bleibend nachdem eine kaum zu schätzende Spur weniger als 90 cc. der Rhodanlösung zugelassen war; es wurde dann bis gerade 90 cc. zugelassen. Nun wurde Zehntel-Silberlösung zugegeben; nach Zusatz von $^1/_2$ cc. Zehntel-Silberlösung war jede Spur von Röthung verschwunden, zugelassen wurde 1 cc. Zehntel-Silberlösung; zum Wiederhervorrufen der röthlichen Färbung war erforderlich 0,8 cc. Zehntel-Rhodanlösung. Der Silbergehalt der Probe ergibt sich hieraus zu

$$90 - 0{,}1 + 0{,}08 = 89{,}98 \text{ pC.}$$

2) 1 grm. von demselben Einmarkstück; gebraucht Rhodanlösung gerade auf 90 cc.; zugelassen Zehntel-Silberlösung 1 cc.; gebraucht Zehntel-Rhodanlösung 1,2 cc.; Gehalt $= 90 - 0{,}1 + 0{,}12 = 90{,}02$.

Differenz beider Bestimmungen 0,04 pC.

Für den Chemiker wird, wie ich glaube, durch Anwendung der Zehntellösungen ein Vortheil nicht zu erreichen sein; dem Ungeübten könnten sich dieselben wohl von Nutzen erweisen.

Der Kupfergehalt der Legirungen ist innerhalb gewisser Gränzen ohne Einfluss auf diese Bestimmungsmethode. Ich

habe gefunden, dass ein Kupfergehalt bis zu 70 pC. die Genauigkeit der Bestimmung nicht beeinträchtigt. Bei einem Silbergehalt von nur etwa 20 pC. ist schon einige Uebung erforderlich, um den Eintritt der röthlichen Färbung scharf zu erkennen; sinkt der Silbergehalt noch weiter, so wird die Gränze der Reaction undeutlich, sei es, dass die blaue Farbe der Kupferlösung die rothe Farbe verdeckt, oder dass das Kupfersalz auf die Rhodanverbindung einwirkt. Man könnte, um in so silberarmen Legirungen das Silber zu titriren, der Probe eine bestimmte Menge reines Silber zusetzen; man kann aber auch in anderer Weise ohne grosse Umständlichkeit den Zweck erreichen.

Rhodansilber wird durch concentrirte Schwefelsäure beim Erwärmen zersetzt und unter völliger Zerstörung des Rhodans als schwefelsaures Silber gelöst. Dieses Verhalten lässt sich bei der Titrirung silberarmer Legirungen sehr vortheilhaft benutzen. Man titrirt wie oben angegeben und setzt Rhodanlösung zu bis die Flüssigkeit stark roth gefärbt ist. Lässt man jetzt ruhig stehen, so setzt sich der Niederschlag sehr rasch vollständig ab, so dass man vermittelst einer einfachen Saugfiltrirvorrichtung die Flüssigkeit leicht und gänzlich klar abziehen kann. Mit der Flüssigkeit wird das Kupfer bis auf einen unbedeutenden Rest entfernt. Das zurückbleibende Rhodansilber übergiesst man mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt im Sandbad. Unter Aufschäumen zersetzt sich das Rhodansilber, es entweichen Blausäure, wahrscheinlich auch Kohlenoxydsulfid, darnach schweflige Säure; nach einigen Minuten sieht man den Niederschlag schwarz werden und sich zusammenklumpen; giebt man jetzt einige Tropfen Salpetersäure zu, so löst sich rasch Alles auf. Man erwärmt dann noch bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen und die Flüssigkeit farblos geworden ist, lässt erkalten, versetzt mit Eisenlösung, verdünnt und titrirt nochmals mit der Rhodanlösung. Man erhält durchaus zuverlässige Resultate.

Ich bin darüber nicht im Zweifel, dass diese Methode der Silberbestimmung durch Titrirung mit Rhodansalz dem Gay-Lussac'schen Verfahren an Genauigkeit nicht nachsteht, an Einfachheit und Raschheit der Ausführung aber es weit übertrifft. Nichtsdestoweniger nehme ich vorerst noch Anstand meine Methode den Technikern zu empfehlen. Ich möchte zuvor noch einige Fragen erledigen, welche gerade für die technische Anwendung von wesentlicher Bedeutung sind.

Es ist vor Allem zu entscheiden, ob die Rhodansalzlösung bei längerer Aufbewahrung ihren Titre beständig erhält; weiter ist ein etwaiger Einfluss anderer Metalle auf die Resultate der Silbertitrirung zu untersuchen; auch wäre es wünschenswerth, ein luftbeständiges Rhodansalz, das sich in trockenem Zustand genau abwägen lässt, zur Herstellung der Titreflüssigkeit verwenden zu können. Endlich scheint mir das oben für die Bestimmung des Feingehaltes sehr kupferreicher und silberarmer Legirungen gegebene Verfahren noch nicht einfach genug. Vielleicht dürfte sich eine für solche silberarme Legirungen geeignetere Titrirmethode entwickeln lassen auf Grund einer Beobachtung, die ich erst vor einigen Tagen machte.

Es ist bekannt, dass Silber eine ausserordentlich grosse Verwandtschaft zu allen Kohlenstickstoffsäuren hat; die Salze solcher Säuren werden in der Regel, selbst wenn sie ganz unlöslich sind, durch Silbersalze zersetzt. Salpetersaures Silber zerlegt z. B. die unlöslichen Ferrocyanmetalle; Ferrocyankupfer wird durch Silberlösung augenblicklich entfärbt, Kupfer geht in Lösung und Silber tritt an Stelle des Kupfers mit dem Ferrocyan in Verbindung. In der salpetersauren Lösung einer Kupfer-Silberlegirung entsteht daher bei allmäligem Zusatz einer verdünnten Ferrocyankaliumlösung nicht eher die rothbraune Kupferverbindung, als bis alles Silber als Ferrocyansilber niedergeschlagen ist. Das Ferrocyansilber bildet jedoch, da es farblos und etwas durchscheinend ist,

für die Farbe der Kupferverbindung keine gute Folie, es ist schwer die erste Spur von Färbung zu erkennen. Dagegen scheint man nach einigen Vorversuchen recht gute Resultate zu erzielen, wenn man nur eine abgemessene, zur Fällung des Silbers nicht ausreichende Menge von Blutlaugensalzlösung zusetzt und dann mit verdünnter Salzsäure von bekanntem Gehalt austitrirt. Sobald das noch in Lösung befindliche Silber in Chlorsilber übergegangen ist, wird durch den nächsten Tropfen Salzsäure Ferrocyanwasserstoff aus dem Ferrocyansilber ausgeschieden, es bildet sich Ferrocyankupfer, das jetzt auf dem weissen Chlorsilber auch in minimaler Menge eine deutlich erkennbare Färbung hervorbringt.

Die Erledigung dieser Fragen verlangt mehr Zeit und Arbeit als ich, seither durch vielfache andere Arbeit in Anspruch genommen, auf diese Untersuchung verwenden konnte. Ich habe mich daher darauf beschränkt, die Methode kurz zu schildern, die ausführliche Beschreibung mit den Beleganalysen werde ich nach Abschluss der angedeuteten Untersuchungen an einem andern Orte veröffentlichen.