

197. W. Manchot und G. Lehmann: Über Bestimmung von Kohlenoxyd mittels Silberoxyds.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]
(Eingegangen am 23. März 1931.)

I. Bestimmung von Kohlenoxyd mit alkalischer Silber-Pyridin-Lösung.

Vor einiger Zeit haben W. Manchot und O. Scherer¹⁾ über eine Methode zur Bestimmung von Kohlenoxyd berichtet, welche darin besteht, daß man eine abgemessene Menge Silberlösung mit Natronlauge und Pyridin vermischt und sie dann mit dem Kohlenoxyd in der Wärme in Reaktion bringt. Nachher wird mit Essigsäure angesäuert, filtriert und das unverbrauchte Silber mit Rhodanid zurückgemessen.

Im folgenden möchte ich einige Ergänzungen angeben, welche wegen mir zugegangener Äußerungen nützlich sein mögen, und neue Versuche und Erfahrungen hinzufügen. Die Reaktion zwischen dem Kohlenoxyd und der alkalischen Silber-Pyridin-Lösung erfordert eine gewisse Zeit. Deshalb muß man alles tun, was die Reaktion beschleunigt, und alles unterlassen, was sie verlangsamen könnte. Das, worauf es hierfür am meisten ankommt, ist ein sehr intensives Schütteln. Wenn man in der angegebenen Zeit von ca. $\frac{1}{2}$ Stde. fertig werden will, muß man die ganze Zeit ununterbrochen schütteln, was auch durch Schüttelmaschinen geschehen kann. Diese müssen aber einen sehr guten Effekt geben (vergl. S. 1265). Andernfalls muß man mehr Zeit aufwenden. Dieser Umstand ist in der ersten Mitteilung vielleicht nicht so stark betont worden wie zweckmäßig gewesen wäre. Es hängt das damit zusammen, daß infolge der vielen Arbeiten über Reaktionen von Gasen mit Flüssigkeiten, welche von meinen Mitarbeitern und mir ausgeführt worden sind, uns dieses intensive Schütteln zu etwas ganz Selbstverständlichem geworden ist.

Die zweite Bedingung, auf welche es ankommt, ist das Verhältnis zwischen Silberlösung und Kohlenoxyd. Nach unseren inzwischen vermehrten Erfahrungen ist es gut, etwa das Dreifache derjenigen Silbermenge anzuwenden, welche dem angewendeten Kohlenoxyd äquivalent ist. Dies ist so zu verstehen, daß zwar auch mit geringerer Silbermenge sich richtige Resultate sehr wohl erhalten lassen, daß man jedoch, wenn mit dem Silber unter dieses Verhältnis heruntergegangen wird, in das Gebiet hineinkommt, wo eine Minderleistung im Schütteln sich ungünstig auswirken kann, d. h. die Reaktion kommt dann in der angegebenen Zeit von $\frac{1}{2}$ Stde. evtl. noch nicht ganz zu Ende. Man geht dieser evtl. Auswirkung eines ungenügenden Schüttel-Effektes zweckmäßig dadurch aus dem Wege, daß man noch etwas mehr $\frac{1}{10}$ -Silberlösung — etwa 60 ccm — anwendet und zugleich über ca. 20 ccm Kohlenoxyd nicht hinausgeht.

Diesen beiden Hauptbedingungen gegenüber spielt die Temperatur eine geringe Rolle. Die früher angegebene Temperatur von ca. 65° ist so gemeint, daß man das Reaktionsgefäß in einen Thermostaten, der auf 65° gehalten wird, bis zum Hals einstellt. Hierbei fällt die wirkliche Reaktions-Temperatur etwas niedriger aus wegen der Notwendigkeit, so viel als nur

¹⁾ B. 60, 326 [1927].

möglich zu schütteln und hierbei das Reaktionsgefäß aus dem Bade herauszunehmen.

Es hat sich weiterhin gezeigt, daß auf das Erwärmen überhaupt verzichtet werden kann und das Reaktionsgemisch auch bei Zimmer-Temperatur genügend funktioniert, wenn etwas länger (nämlich ca. 1 Stde.) geschüttelt wird.

I. 60 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃ + 50 ccm 0.15-n. NaOH + 50 ccm Pyridin, reinst D.Ap.V. Kahlbaum, bei 65° 30 Min. auf der Schüttelmaschine. — 0.0720 g Ba-Formiat, ber. CO 0.01775 g = 14.2 ccm; gef. 0.01789 g = 14.31 ccm. — 0.0520 g Ba-Formiat, ber. CO 0.0128 g = 10.24 ccm; gef. 0.01305 g = 10.44 ccm.

II. Zimmer-Temperatur u. 60 Min., sonst wie oben. — 0.0784 g Ba-Formiat, ber. CO 0.01813 g = 14.74 ccm, gef. CO 0.01848 g = 14.78 ccm. — 0.0578 g Ba-Formiat, ber. CO 0.01428 g = 11.38 ccm, gef. CO 0.01400 g = 11.2 ccm.

Ferner spielt die Qualität des Pyridins eine gewisse Rolle. Es ist uns gelegentlich käufliches Pyridin begegnet, welches, obgleich mit Qualitätsvermerk versehen, doch unbrauchbar war, weil schon ein paar Kubikzentimeter davon, mit ammoniakalisch-alkalischer Silberlösung geschüttelt, starke Schwärzung zeigten. Solche Pyridin-Sorten sind natürlich unbrauchbar. Verwendet man Pyridin von genügender Qualität, so ist bei gewöhnlicher Temperatur die im Leerversuch in einer ganzen Stunde auftretende Silbermenge überhaupt zu vernachlässigen, während sie bei 60° oder 65° für 60 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃ und $\frac{1}{2}$ Stde. etwa 0.1 ccm $\frac{1}{10}$ -Silberlösung beträgt, wenn man die gleichen Bedingungen wie im CO-Versuch (vergl. oben) bezüglich Temperatur und Schütteln herstellt.

Schließlich wäre noch ein Wort über Vermischen und Zusammensetzung des Pyridin-Gemisches zu sagen. Ein in der Reihenfolge 60 ccm $\frac{1}{10}$ -Silberlösung + 50 ccm Pyridin + 50 ccm 0.15-n. Natronlauge hergestelltes Gemisch gab bei Zimmer-Temperatur in 1 Stde. ebenso gute Resultate, wie wenn das Pyridin zuletzt zugegeben wurde.

0.0726 g Ba-Formiat, ber. CO 0.01788 g = 14.3 ccm, gef. CO 0.01783 g = 14.26 ccm.

Diese Art des Vermischens ermöglicht eine Ersparnis an Pyridin; z. B. wurde die Fällung von 60 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃ durch 50 ccm 0.15-n. NaOH von 26 ccm Pyridin verhindert. Auch diese bedeutend pyridin-ärmere Mischung gab bei Zimmer-Temperatur in 1 Stde. richtige Resultate.

0.0596 g Ba-Formiat, ber. CO 0.01467 g = 11.74 ccm; gef. CO 0.01460 g = 11.68 ccm. — 0.0735 g Ba-Formiat, ber. CO 0.01806 g = 14.48 ccm; gef. CO 0.01806 g = 14.48 ccm.

Dagegen erwies sich halbstündige Versuchsdauer bei Zimmer-Temperatur als nicht ganz ausreichend. Der Leerversuch ergab in 1 Stde. nur eine in Gestalt eines leisen Schattens gerade erkennbare Veränderung der Flüssigkeit.

Das Vorstehende dürfte zur Genüge bestätigen, daß nach der Silber-Pyridin-Methode sehr gute Resultate gewonnen werden können. Es zeigt zugleich, daß, wie schon in der früheren Mitteilung betont wurde, noch mancherlei Varianten dieses Verfahrens ausgebaut werden können. Wir wollen darauf gegenwärtig nicht weiter eingehen, weil die nachstehenden Versuche eine neue Form der Bestimmung von Kohlenoxyd mit Silberlösung ergeben haben, welche noch einfacher und bequemer zum Ziel führt.

2. Bestimmung von Kohlenoxyd mittels gefällten Silberoxyds.

Wenn doch so stark geschüttelt werden muß, so drängte sich der Gedanke auf, ob man auf das Pyridin nicht überhaupt verzichten könne, und

dementsprechend wurden nach dem Vorschlage von G. Lehmann Versuche unternommen, die Oxydation des Kohlenoxydes mit einer bekannten Menge von gefällttem Silberhydroxyd durchzuführen, zumal die früher gefundene Möglichkeit, Silber und Silberlösung mit Hilfe von Essigsäure zu trennen, auch hier angewendet werden konnte. Hieraus hat sich die nachstehende neue Variante der Kohlenoxyd-Bestimmung entwickelt, welche in der Ausführung bequemer als die Pyridin-Methode ist und vor dieser auch den Vorteil hat, daß sie im Materialverbrauch viel billiger kommt.

Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß man eine abgemessene Silberlösung mit chlor-freier Natronlauge in geringem Überschuß fällt, mit dem auf Kohlenoxyd zu prüfenden Gas schüttelt, nachher mit Essigsäure ansäuert und im Filtrat das unverbrauchte Silbernitrat mit Rhodanid zurücktitriert.

Auch hier kommt es in erster Linie für die glatte Durchführung der Bestimmung auf intensives Schütteln mit dem Gas und auf das Verhältnis des Kohlenoxydes zum Silber an. Wiederum ist es zweckmäßig, das Dreifache der Silbermenge zu nehmen, welche dem zu erwartenden Kohlenoxyd entspricht, was sich auch durch die Regel ausdrücken läßt, daß man ungefähr 3-mal so viel Kubikzentimeter Silbernitrat anwendet als Kubikzentimeter Kohlenoxyd zu erwarten sind. Als Normal-ansatz verwenden wir 75 ccm $\frac{1}{10}$ -Silberlösung, vermischt mit 25 ccm 0.45-n. Natronlauge (chlorfrei). Mit diesem Gemisch konnten bei 1-stdg. Schütteln, wie die nachstehenden Versuche zeigen, 27 ccm Kohlenoxyd noch gut bestimmt werden, während bei 39 ccm CO ein Fehlbetrag von 1.55 ccm beobachtet wurde. Also reichte im letzten Fall 1 Stde. nicht mehr aus.

Wie früher, ist im folgenden stets unter „angewandtem Kohlenoxyd“ das durch Zersetzen einer gewissen Menge Bariumformiat erhaltene CO zu verstehen.

Angew. 13.3 ccm CO = 0.01660 g, gef. 13.36 ccm = 0.01670 g. — Angew. 13.16 ccm CO = 0.01645 g, gef. 13.12 ccm = 0.01639 g. — Angew. 14.93 ccm CO = 0.01866 g, gef. 14.87 ccm = 0.01856 g. — Angew. 27.0 ccm CO = 0.03375 g, gef. 26.77 ccm = 0.03346 g. — Angew. 38.96 ccm CO = 0.04870 g, gef. 37.55 ccm = 0.04694 g.

Andererseits werden die Versuche um so genauer, je mehr man mit dem Kohlenoxyd bei gleichem Ansatz (75 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃) heruntergeht. Es empfiehlt sich deshalb nicht, um Silberlösung zu sparen, für kleinere CO-Mengen entsprechend weniger Silbernitrat zu nehmen.

Temperatur. Der Versuch wird zweckmäßig bei Zimmer-Temperatur durchgeführt. Erwärmen ist zwar zulässig, bietet aber, so weit unsere, bis gegen 70° durchgeführten Versuche erkennen lassen, keinen eigentlichen Vorteil, zumal es das notwendige Schütteln umständlicher macht.

65.2°. Versuchsdauer 1 Stde. 75 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃. — Angew. 25.4 ccm CO = 0.03175 g, gef. 25.17 ccm = 0.03146 g. — Angew. 15.45 ccm CO = 0.01987 g, gef. 15.1 ccm = 0.01887 g. — Angew. 11.0 ccm CO = 0.01375 g, gef. 10.98 ccm = 0.01373 g. — Angew. 5.12 ccm CO = 0.00640 g, gef. 5.07 ccm = 0.00634 g.

Verkürzung der Versuchsdauer auf die halbe Zeit gab weniger befriedigende Werte.

Leerversuche ohne Kohlenoxyd ergaben, daß eine anderweitige Veränderung des Silberhydroxydes nicht in Betracht kommt. Nach dem Extrahieren mit Essigsäure verbleibt nur eine minimale Spur Silber auf dem Filter, welche einem kaum titrierbaren Verbrauch der Silberlösung entspricht, kaum einem halben Zehntel ccm 0.1-n. Silberlösung. Es kommt

übrigens nicht darauf an, ob noch länger als nötig geschüttelt wird. Auch bei 3-stdg. und noch längerer Dauer fiel der Leerversuch bei Zimmer-Temperatur ebenso aus. Um etwaige Einwirkung des Lichtes zu verhindern, haben wir das Reaktionsgefäß während des Schüttelns mit schwarzem Papier umwickelt. Im zerstreuten winterlichen Tageslicht kommt Licht-Wirkung kaum in Betracht.

Um das Extrahieren des unverbrauchten Silberhydroxydes zu bewirken, benutzt man ca. 20-proz., auf etwa 50° erwärmte Essigsäure, mit der man auch auswäscht. Schließlich wäscht man noch mit Wasser aus. Die Filtration geht, sofern man einen Trichter von normaler Beschaffenheit (60° Öffnungswinkel) verwendet, sehr rasch vonstatten. Das auf dem Filter hinterbleibende Silber ist ziemlich kompakt, von heller Farbe und fast metallischem Aussehen. Das Filtrat wird mit Salpetersäure angesäuert und unter Benutzung von Ferri-ammonium-sulfat als Indicator in bekannter Weise mit Ammoniumrhodanid zurücktitriert. Zweckmäßig ist es natürlich, das Verhältnis zwischen Rhodan- und Silberlösung bei etwa der gleichen Verdünnung zu bestimmen, wie sie bei dem Kohlenoxyd-Versuch nach dem Filtrieren und Auswaschen auftritt.

Gemische von Kohlenoxyd mit anderen Gasen.

Das gleiche Resultat wie mit Luft gab der Leerversuch mit Wasserstoff, Methan, Äthylen oder einem Gemenge aller dieser Gase. Dementsprechend liefern Gemische von Kohlenoxyd mit Wasserstoff, Methan und Äthylen richtige Kohlenoxyd-Werte.

Dauer 1 Stde., Zimmer-Temp., 75 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃. Angew. 9.49 ccm CO + 17.5 ccm H₂ = 0.01186 g CO, gef. 9.31 ccm = 0.01164 g. — Angew. 16.00 ccm CO + 21.0 ccm H₂ = 0.02000 g CO, gef. 15.97 ccm = 0.02456 g. — Angew. 9.57 ccm CO + 17.5 ccm CH₄ = 0.01224 g CO, gef. 9.54 ccm = 0.01193 g. — Angew. 17.89 ccm CO + 26.3 ccm CH₄ = 0.02236 g CO, gef. 17.58 ccm = 0.02198 g. — Angew. 11.39 ccm CO + 17.6 ccm C₂H₄ = 0.01424 g CO, gef. 11.37 ccm = 0.01421 g. — Angew. 17.43 ccm CO + 26.8 ccm C₂H₄ = 0.02179 g CO, gef. 17.02 ccm = 0.02128 g. — Angew. 13.0 ccm CO + 14.3 ccm H₂ + 14.1 ccm CH₄ + 18.5 ccm C₂H₄ = 0.01625 g CO, gef. 12.99 ccm = 0.01624 g.

Ferner wurden mit Leuchtgas richtige Kohlenoxyd-Werte erhalten. Hierbei wurde das Leuchtgas in der üblichen Weise nach Wegnahme von CO₂ mit rauchender Schwefelsäure vorbehandelt und dann mit dem obigen Gemisch aus 75 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃ 1 Stde. bei Zimmer-Temperatur geschüttelt. Gef. 23.98% CO. Das Resultat stimmte bei gleichzeitiger Probenahme mit demjenigen überein, welches mit ammoniakalischem Kupferchlorür in der üblichen Weise erhalten wurde (23.8% CO), auch dann, wenn die Vorbehandlung mit Schwefelsäure weggelassen wurde. Gef. 23.73% CO. Soweit die bisherige Erfahrung reicht, scheint die Vorbehandlung mit Schwefelsäure unnötig zu sein, ebenso ist natürlich auch das Wegnehmen von CO₂ und Sauerstoff überflüssig.

Im Zusammenhang mit der oben betonten Wichtigkeit des Schüttelns sind noch ein paar Worte über das Reaktionsgefäß zu sagen. Es ist zweckmäßig, dasselbe nicht unnötig groß zu wählen, weil das Gas sonst in dem leeren Raum zu sehr verdünnt wird, was die Bindung des Kohlenoxydes durch das Silberoxyd verlangsamt. Man kommt jedoch mit zwei Größen von 300 ccm bzw. 1200 ccm Inhalt gut aus. Bezüglich der Form vergl. die

frühere Abbildung. Das größere Gefäß benutzt man nur für sehr verdünntes Kohlenoxyd, wenn man, um nicht allzu kleine Titrierwerte zu erhalten, ein größeres Gesamtvolumen des zu prüfenden Gases zur Untersuchung bringen will.

Versuche mit verdünntem und äusserst verdünntem Kohlenoxyd.

Um die Wirkung zunehmender Verdünnung zu erkennen, haben wir Versuchsreihen durchgeführt, bei welchen das Kohlenoxyd in fortschreitendem Maße mit einer gemessenen Menge Luft verdünnt wurde. Hierbei zeigte sich der obige Normalansatz von 75 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃ + 25 ccm 0.45-n. NaOH ausreichend für 1-stdg. Schüttelzeit und Zimmer-Temperatur bis herunter zu einem CO-Gehalt von ca. 2%. In allen diesen Fällen genügt die kleinere Flasche von 300 ccm Inhalt vollkommen, indem das Reaktionsgemisch mit dem Niederschlag ca. 100 ccm von ihrem Inhalt beanspruchte und das Kohlenoxyd-Luft-Gemisch 35.5 bis 145 ccm. Da nach dem Vermischen von Silberlösung und Lauge, also vor dem Einfüllen des Gases, evakuiert wurde, verblieb somit bei dem nur 2-proz. Gas noch ein Unterdruck von ca. $\frac{1}{4}$ Atm. Ein gewisser Unterdruck ist sehr nützlich, um den Stopfen bei dem andauernden starken Schütteln zu sichern. Schmiermittel für den Stopfen sind unnötig.

Angew. CO 0.02994 g = 23.95 ccm entspr. 76.92%; gef. CO 0.02973 g = 23.78 ccm entspr. 76.37%. — Angew. CO 0.02176 g = 17.41 ccm entspr. 43.15%; gef. CO 0.02156 g = 17.25 ccm entspr. 42.75%. — Angew. CO 0.01742 g = 13.94 ccm entspr. 13.70%; gef. CO 0.01734 g = 13.87 ccm entspr. 13.63%. — Angew. CO 0.00500 g = 4.0 ccm entspr. 6.52%; gef. CO 0.00503 g = 4.03 ccm entspr. 6.57%. — Angew. CO 0.00496 g = 3.97 ccm entspr. 3.44%; gef. CO 0.00489 g = 3.91 ccm entspr. 3.39%. — Angew. CO 0.00368 g = 2.95 ccm entspr. 2.34%; gef. CO 0.00377 g = 3.00 ccm entspr. 2.38%.

Unter Verwendung eines Reaktionsgefäßes von ca. 1200 ccm Inhalt konnte noch ein Gehalt von ca. 1—0.25% CO bestimmt werden, wobei das Gesamtvolumen des Gases 500—800 ccm betrug. Hierbei wurde in allen Fällen das Reagens auf 100 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃ + 30 ccm 0.45-n. Natronlauge vermehrt; außerdem wurden noch 170 ccm Wasser zugefügt (vergl. unten), so daß 300 ccm vom Flaschen-Inhalt mit Flüssigkeit, der Rest mit 500 bis 800 ccm Kohlenoxyd-Luft-Gemisch erfüllt waren und wiederum in jedem Fall noch ein genügendes Vakuum zur Sicherung des Stopfens verblieb. Zugleich wurde bei 1% CO die Schüttelzeit auf 2 Std., bei noch geringerem CO-Gehalt auf 3 Std. verlängert. Es ist übrigens in jedem Fall gleichgültig, ob noch länger als die angegebene Mindestdauer geschüttelt wird, weil der Leerversuch bei Licht-Abschluß auch bei 14-stdg. Dauer keinen in Betracht kommenden Verbrauch gab.

Angew. CO 0.00620 g = 4.96 ccm entspr. 0.99%; gef. CO 0.00605 g = 4.84 ccm entspr. 0.97%. — Angew. CO 0.00625 g = 5.00 ccm entspr. 1.00%; gef. CO 0.00609 g = 4.87 ccm entspr. 0.97%. — Angew. CO 0.00370 g = 2.96 ccm entspr. 0.49%; gef. CO 0.00375 g = 3.00 ccm entspr. 0.50%. — Angew. CO 0.00368 g = 2.95 ccm entspr. 0.49%; gef. CO 0.00360 g = 2.88 ccm entspr. 0.48%. — Angew. CO 0.00231 g = 1.85 ccm entspr. 0.23%; gef. CO 0.00200 g = 1.60 ccm entspr. 0.20%. — Angew. CO 0.00261 g = 2.09 ccm entspr. 0.26%; gef. CO 0.00244 g = 1.95 ccm entspr. 0.24%.

Wichtig ist, wie schon oben bemerkt, bei all diesen Versuchen, daß die zu verwendende Schüttelmaschine einen guten Effekt gibt. Wir verwenden eine Maschine von der bekannten Art, wo die Flasche in horizontaler Lage auf einem Brett oder niedrigen

Kasten ruht, der an 4 Stahlbändern aufgehängt ist und mit ca. 180 Touren in der Minute von einer Kurbel mit Motor-Antrieb hin und her bewegt wurde. Notwendig ist es dabei, daß die Flüssigkeit mit dem suspendierten Silberhydroxyd fortgesetzt die gesamte Innenwandung des Gefäßes bespült und nicht etwa nur in einzelnen Streifen herunterläuft, wie es namentlich eintreten kann, wenn — noch dazu bei zu langsamem Schüttelgang — die Flasche quer zur Schüttelrichtung liegt. Das Reaktionsgefäß wird deshalb am besten mit der Längsachse in die Schüttelrichtung gelegt. Ungünstig scheinen Flaschen von schmaler und hoher Form zu sein, günstig die gebräuchliche, auch der früheren Abbildung zugrunde gelegte Flaschenform, die etwa halb so breit wie hoch ist. Mindestens $\frac{1}{4}$ des Flaschen-Inhalts soll von der Flüssigkeit eingenommen werden, was durch Zugabe von Wasser erreicht werden kann, wie es bei den obigen Versuchen geschehen ist.

Das vorstehende Verfahren dürfte nach Einfachheit und Bequemlichkeit der Ausführung, sowie wegen der geringeren Kosten und der rascheren Filtrierbarkeit des Niederschlages vor dem Pyridin-Verfahren den Vorzug besitzen.

Zugleich ergeben sich einige Gesichtspunkte, welche für das Funktionieren des so viel gebrauchten Silber-Reagens auf reduzierende Stoffe einiges Interesse haben. Das Wesentliche an der ammoniakalisch-alkalischen Silberlösung ist offenbar das Silberhydroxyd, und das Ammoniak hat nur die Bedeutung, daß es die Unterscheidung von Silber und Silberhydroxyd gestattet. Diese Unterscheidung läßt sich aber nach unseren Versuchen auch durch Essigsäure bewirken. Das Silberhydroxyd ist das eigentliche Reagens, auf das es ankommt, und der Ammoniak-Zusatz bringt eine Verschlechterung der Empfindlichkeit dieses Reagens mit sich. Wenn das Silberhydroxyd statt im gefällten Zustand zur Anwendung zu kommen, in Ammoniak gelöst wird, so bekommt man unter sonst gleichen Bedingungen eine bedeutend geringere Oxydation des Kohlenoxydes. Die komplexe Ammoniak-Verbindung des Silberhydroxydes ist offenbar weniger empfindlich als das Silberhydroxyd selbst. Deshalb hat schon vor längerer Zeit Tollens²⁾ empfohlen, der ammoniakalischen Silberlösung Ätznatron zuzusetzen, wodurch diese wieder empfindlicher werden soll. Dagegen ist das durch Pyridin-Zusatz löslich bleibende Silberhydroxyd gegen Kohlenoxyd empfindlicher als das in Ammoniak gelöste und anscheinend auch noch mehr als das nur durch Natronlauge gefällte Silberhydroxyd, zumal wenn die Pyridin-Menge möglichst klein genommen wird (vergl. oben). Es ließen sich also auch hier noch verschiedene Varianten und Abstufungen in der Empfindlichkeit des Reaktionsgemisches herausfinden, welche vielleicht im einen oder anderen Fall nützlich verwendet werden und evtl. zu einer Abkürzung der Reaktionsdauer führen könnten.

²⁾ B. 15, 1635 [1882].