

Unter Verwendung von gepufferten $0,5 \cdot 10^{-4}$ -m. Indigolösungen lassen sich Ozonmengen von 0—1,8 γ bei Konzentrationen, wie sie in der Erdnähe vorkommen, anhand der Ausbleichwirkung kolorimetrisch bestimmen, sofern ein genügend intensiver Kontakt des Gases mit der Farblösung hergestellt wird. Aus dem Vergleich mit den Makroversuchen ist ersichtlich, dass für ein bestimmtes Konzentrationsgebiet des Ozons im Betrage von ca. 1,3 Zehnerpotenzen der Wirkungswert jeweils besonders geeicht werden muss.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine einfache Vorrichtung zur Erzeugung eines auf $\pm 5\%$ konstanten Ozon-Sauerstoffstromes mit einem Gehalt von O_3 zwischen $4,8 \cdot 10^{-3}$ und $2,2 \cdot 10^{-6}$ Volumprozent beschrieben.

2. Für die rasche Absorption ohne Druckverlust wurde ein spezieller Absorber gebaut.

3. Es wurde gezeigt, dass der O_3 -Gehalt des Gases durch Messung der Ausbleichung von $0,5 \cdot 10^{-4}$ -m. Indigodisulfosäurelösung, welche mit Hilfe eines Phosphatpuffers auf p_{H} 6,85 gehalten wird, bestimmt werden kann.

Laboratorium für anorganische Chemie der
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

49. Zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Silberkonzentrationen als Silbersol

von Heinrich Hepenstrick.

(29. XII. 48.)

Zur photometrischen Bestimmung von kleinen Silbermengen ist die klassische Methode von *Richards* und *Wells*¹⁾ hervorragend geeignet, sofern reine Silberionenlösungen vorliegen. Wenn dagegen mit der Anwesenheit von Komplexbildnern für das Silberion zu rechnen ist, wäre eine auf die Färbung des Silbersols sich gründende Methode von allgemeinerer Anwendbarkeit, vorausgesetzt, dass es gelingt, das Silbersol mit einem reproduzierbaren Dispersitätsgrad zu erzeugen, wobei jedoch die Streuung des Tyndall-Lichtes gegenüber der Lichtabsorption des Sols zu vernachlässigen bleibt. *Von Meyer* und *Lottermoser*²⁾ haben schon vor längerer Zeit festgestellt, dass es gelingt, Silbersole mit Hilfe von organischen Hydroxylverbindungen zu

¹⁾ Am. 31, 235 (1904).

²⁾ J. pr. (2) 56, 241 (1897).

stabilisieren. Von dieser Eigenschaft hat *G. St. Whitby*¹⁾ Gebrauch gemacht, um den Gehalt von hochverdünnten Silberlösungen zu bestimmen, indem er dieselben durch Erwärmen mit einem Zusatz von Dextrin, Gummi arabicum, Glycerin, Cellulose, Stärke, am besten aber mit Rohrzucker, zum Sol reduzierte. Er bemerkt in der kurzen Mitteilung über diese Untersuchung, dass die braune Färbung, welche er in *Nessler*-Gläsern bestimmt, der angewendeten Silbermenge proportional ausfalle.

In neuerer Zeit hat *B. Lange*²⁾ gezeigt, dass sich auch Goldsole in geeigneten Konzentrationsgebieten so stabilisieren lassen, dass ihre Färbung dem Goldgehalt proportional erscheint.

Beschäftigt mit der Bestimmung von schwerlöslichen Silber-salzen, schien es mir nun von Interesse, den Vorschlag von *Whitby* (l. c.) einer sorgfältigen Prüfung zu unterziehen. Über die Resultate dieser Untersuchung soll im folgenden berichtet werden.

Experimentelles.

1. Herstellung der Silbersole.

Wird eine hochverdünnte, 10^{-6} - bis 10^{-5} -normale Silberlösung mit einem grossen Überschuss von Saccharose versetzt und mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, so erfolgt beim Erwärmen auf dem Wasserbad quantitative Reduktion zu einem braunen Silbersol, welches in dem erwähnten Konzentrationsbereich während Tagen stabil bleibt, so dass die Lösungen unter Verwendung eines Farbfilters exakt kolorimetriert werden können. Bei der Herstellung des Sols sind jedoch die im folgenden beschriebenen Versuchsbedingungen genau einzuhalten:

Ausführung der Bestimmung.

- a) Die neutrale oder schwach saure, fremdelektrolytfreie, bis 1 mg Silber als Silbernitrat im Liter enthaltende Lösung wird pro 50 cm^3 mit 10 Tropfen einer Lösung von 10 g reiner Saccharose in 10 cm^3 Wasser versetzt.
- b) Die Probe wird im gut ausgekochten Jenaer Becherglas während 120 sec in das siedende Wasserbad gebracht und erreicht eine Temperatur von $83^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{ C}$.
- c) Durch Zusatz von $0,08 \text{ cm}^3$ 1-n. NaOH wird das p_{H} auf 11,2 (berechnet) gebracht.
- d) Die Probe wird während weiteren 60 sec in das siedende Wasserbad gebracht und erreicht eine Temperatur von $91^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{ C}$.
- e) Nach dem Erkalten wird die Lösung im *Pulfrich*-Stufenphotometer unter Verwendung des Hg-Filters 436—39 in 50-mm-Kuvetten gemessen. Als Vergleichslösung dient reines Wasser, da drei nach dem oben beschriebenen Verfahren behandelte Blindproben ohne Silbergehalt gegenüber reinem Wasser die relative Extinktion $rE = 0,000$ gezeigt hatten.

2. Eichkurve.

Die Silberlösungen der in Tabelle 1 wiedergegebenen Versuchsreihe wurden durch Verdünnung von exakt 0,01-n. Silbernitratlösung hergestellt. Die Sole wurden nach obiger Vorschrift erzeugt und die relative Extinktion $rE = \log(I_0/I)$ gemessen, wobei I_0 die Lichtintensität nach Durchtritt durch die Vergleichslösung, I die Lichtintensität nach Durchtritt durch eine gleich dicke Schicht des Silbersols bedeutet.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **67**, 62 (1910).

²⁾ Z. physikal. Ch. A **159**, 277 (1932).

Tabelle 1.

Extinktion von Silbersolen als Funktion der Konzentration.

| Konzentration | | $rE = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$ |
|---------------|-----------------------|--|
| mg Ag/l | g-Atom Ag/l | |
| 0,1 | $0,928 \cdot 10^{-6}$ | 0,023 |
| 0,2 | | 0,044 |
| 0,3 | | 0,066 |
| 0,4 | | 0,097 |
| 0,5 | | 0,117 |
| 0,6 | | 0,148 |
| 0,7 | | 0,168 |
| 0,8 | | 0,194 |
| 0,9 | | 0,212 |
| 1,0 | $0,928 \cdot 10^{-5}$ | 0,240 |
| 2,0 | $4,640 \cdot 10^{-5}$ | 0,638 |
| 3,0 | | 1,000 |
| 4,0 | | 1,220 |
| 5,0 | | 1,600 |

Gleichungen
(1) und (1')

Figur 1 zeigt die graphische Darstellung der gemessenen Extinktionswerte. Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate erhält man die linearen Gleichungen (1) und (1'),

$$(1) \quad rE = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = -0,003275 + 0,2455 \cdot x, \text{ für } x = \text{mg Ag/l,}$$

resp.

$$(1') \quad rE = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = -0,003275 + 0,2645 \cdot 10^5 \cdot x', \text{ für } x = \text{g-Atom Ag/l.}$$

Dass die Gerade nicht exakt durch den Nullpunkt geht, dürfte mit dem schwachen *Tyndall*-Effekt der Silbersole zusammenhängen.

3. Analytischer Fehler.

Zur genaueren Beurteilung der zu erwartenden Fehler wurde eine Fehlerstatistik nach der *Gauss*'schen Methode errichtet mit Hilfe von Solen, die in der beschriebenen Weise aus Silbernitratlösungen entwickelt und gemessen wurden. Unter Verwendung von 29 gleichartigen Versuchen bei der Konzentration 0,5 mg Silber im Liter (reine Silbernitratlösungen) wurden die folgenden Fehler gefunden:

| | |
|-------------------------------------|---------------------|
| Mittlerer Fehler (Dispersion) . . . | $\sigma = 4,11\%$, |
| Wahrscheinlicher Fehler | $r = 2,77\%$, |
| Durchschnittlicher Fehler | $m_d = 3,28\%$. |

Die Bedingungen des Gesetzes von *Bernoulli*, wonach bei einer unter konstanten Bedingungen ausgeführten Versuchsreihe rund $\frac{2}{3}$ der gemachten Fehler absolut kleiner als die Dispersion und rund die Hälfte absolut kleiner als der wahrscheinliche Fehler sein müssen, wurden erfüllt, indem 20, resp. 14 der gemach-

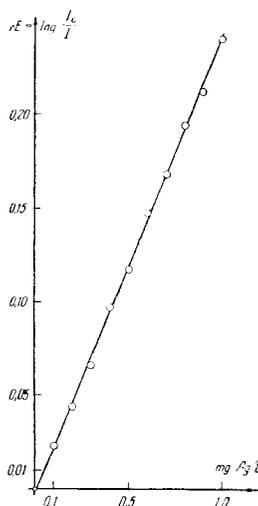


Fig. 1.

Extinktion von Silbersolen als Funktion der Konzentration.

ten 29 Fehler die erwähnten Grenzwerte unterschritten. Für die *Gauss'sche* Fehlerkurve ergab die Statistik die Gleichung

$$y = k \cdot e^{-h^2 x^2} = 0,0972 \cdot e^{-0,0296 \cdot x^2}, \text{ wobei } x = \pm 1, 2, 3, \dots \text{ Fehlerprocente sind.}$$

Durch Flächenintegration (graphische Auszählung) erhielt man daraus die folgenden Wahrscheinlichkeitsbereiche für die Abweichungen vom wahren Wert:

| Fehlergrenzen in Prozent | Wahrscheinlichkeit p, dass der gemachte Fehler zwischen diesen Grenzen liegt (p = 1 = Gewissheit des Eintretens) |
|--------------------------|--|
| + 1 bis - 1 | 0,1922 (19,22% der Versuche) |
| + 2 bis - 2 | 0,3742 |
| + 3 bis - 3 | 0,5356 |
| + 3,28/- 3,28 | 0,5763 |
| + 4 bis - 4 | 0,6692 |
| + 5 bis - 5 | 0,7684 |

Die Untersuchung zeigt, dass also bei einer Konzentration von 0,5 mg Silber im Liter ein durchschnittlicher Fehler von 3,28% zu erwarten ist, und dass 57,63% der gemachten Fehler unter dieser Grenze liegen. Daraus lässt sich die Anzahl der zur Erreichung der gleichen Genauigkeit bei kleineren Silberkonzentrationen notwendigen Parallelanalysen beurteilen.

4. Stabilität der reinen Silbersole.

Es wurden Silbersole mit einem Gehalt von 1 mg Silber im Liter nach der unter 1. gegebenen Vorschrift hergestellt und staubgeschützt, bei diffusum Tageslicht und ~ 20° C aufbewahrt. Ihre Extinktion wurde in grösseren Zeitabständen gemessen und in Prozenten des Anfangswertes, d. i. 30 Minuten nach Entwicklung, gemessen:

| | | | | |
|-------------------------------|-------|------|-------|------|
| Stunden nach Entwicklung . . | 15 | 40 | 100 | 150 |
| rE in % des Anfangswertes . . | 100,5 | 99,5 | 100,0 | 99,0 |

Bei zu hoher Entwicklungstemperatur oder zu langer Entwicklungsdauer werden Silbersole höherer Extinktion, jedoch geringerer Beständigkeit erhalten:

| Entwicklung in Minuten | Temperatur | Extinktion nach | | |
|------------------------|---------------------------|-----------------|-------------------|-------|
| | | 30 min | 10 h | 40 h |
| 2 + 1 | Siedendes Wasserbad | 0,188 | 0,189 | 0,187 |
| 2 + 3 | | 0,631 | 0,486 | 0,390 |
| 2 + 6 | | 1,126 | 0,951 | 0,808 |
| 2 + 8 | | 1,048 | 0,900 | 0,772 |
| 2 + 1 | Heizkalotte, Probe siedet | 0,357 | Hydrosol zerstört | |

Ausser der von *Whitby* (l. c.) speziell empfohlenen Saccharose wurden einige weitere Reduktionsmittel für die Entwicklung des Sols geprüft, wobei die folgenden Extinktionen mit Silberlösungen von 1 mg Silber im Liter erhalten wurden:

| Reduzens | Extinktion rE |
|-----------------|---------------|
| Saccharose . . | 0,246 |
| Speisezucker . | 0,123 |
| Stärke | 0,297 |
| Glukose | 0,291 |
| Glykol | 0,187 |
| Äthanol | 0,230 |
| Phenol | 0,340 |

Die Reduktionsmittel wurden in Mengen von 10 Tropfen von Lösungen, resp. Gemischen mit Wasser im Gewichtsverhältnis 1 : 1 den Silberlösungen von 50 cm³ zugesetzt. Von den geprüften Reagenzien erwies sich in Übereinstimmung mit *Whitby* (l. c.) chemisch reine Saccharose als das geeignetste Reduzens und als bester Kolloidschutz. Mit Speisezucker wurden nur halb so hohe Extinktionswerte erreicht, was vielleicht mit der hier zur Anwendung kommenden Farbkompensation durch Blaufärbung zusammenhängen könnte. Um Speisezucker für die Reduktionsversuche vorzubereiten, sollte er daher aus Wasser-Alkohol umkristallisiert und mit Entfärbungskohle behandelt werden.

5. Salzepfindlichkeit der erzeugten Silbersol-Färbungen.

Beim Ansäuern der Silbersol-Lösungen tritt sofortige Ausflockung ein, aber auch im alkalischen Gebiet sind die Färbungen merklich salzepfindlich. Mit Rücksicht auf die geplanten Löslichkeitsbestimmungen an schwerlöslichen Silbersalzen wurde speziell die Empfindlichkeit der Sole gegen Natriumperchlorat-Lösungen verschiedener Konzentration geprüft.

Zu diesem Zwecke wurden Silbernitratlösungen der Gehalte 0,1 und 1,0 mg Silber im Liter mit wechselnden Mengen von Natriumperchlorat versetzt. Die Silbersole wurden dann wie beschrieben entwickelt und ihre beobachtete Extinktion mit jener der Sole ohne Fremdelektrolytzusatz verglichen. Es zeigte sich ein mit der steigenden Konzentration des zugesetzten Natriumperchlorats linear verlaufender Rückgang der Extinktion. Dieser Einfluss überschreitet die Fehlergrenze der Methode erst dann, wenn das Konzentrationsverhältnis (NaClO₄) : (Ag) $\geq 10^4$ wird und bleibt kontrollierbar, bis letzteres den Wert 10^5 erreicht.

Tabelle 2.

Extinktion von Silbersolen in Anwesenheit von NaClO₄.

| Messreihe I: 1,0 mg Ag/l als AgNO ₃ (0,928 · 10 ⁻⁵ g-Atom) | | Messreihe II: 0,1 mg Ag/l als AgNO ₃ (0,928 · 10 ⁻⁶ g-Atom) | |
|--|-----------------------------------|---|-----------------------------------|
| Normalität von NaClO ₄ | Reduktion der rE in Prozent | Normalität von NaClO ₄ | Reduktion der rE in Prozent |
| 0,000 | 0 | 0,0000 | 0 |
| 0,333 | 17 | 0,0334 | 14 |
| 0,500 | 33 | 0,0500 | 33 |
| 0,834 | 48 | 0,0834 | 37 |
| 1,000 | 45 | 0,1167 | 57 |

Die beobachteten, Einzelmessungen entsprechenden Punkte bei den Messreihen liegen in grober Annäherung auf der gleichen, durch den Nullpunkt des Koordinatensystems gehenden Geraden, wenn als Abszisse $x = (\text{NaClO}_4) : (\text{Ag})$ und als Ordinate

y = der Rückgang der rE in Prozent des Wertes in Abwesenheit von Natriumperchlorat gesetzt wird (Fig. 2).

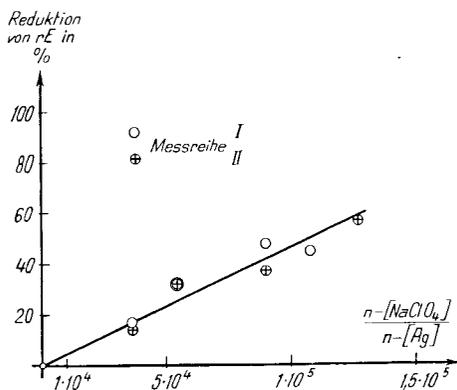


Fig. 2.

Extinktion von Silbersolen in Anwesenheit von $NaClO_4$.

Auf Grund der beobachteten Extinktion wird der wahre Silbergehalt (Ag_w , g-Atom/l) eines Silbersols in Anwesenheit einer bekannten Natriumperchlorat-Konzentration ($NaClO_4$, g-Äquivalent/l) mit Hilfe des aus Figur 1 ablesbaren Wertes für den scheinbaren Silbergehalt (Ag_{sch} , g-Atom/l) unter Benützung von Figur 2 durch eine einfache Rechnung ermittelt:

Der Geraden in Figur 2 entspricht:

$$\frac{(NaClO_4)}{(Ag_w)} = k \cdot (\text{rE-Rückgang in } \%)$$

wobei die Konstante k aus jedem Wertepaar zu $k = x/y = 2,15 \cdot 10^3$ hervorgeht. Es ergibt sich also:

$$(NaClO_4) = (Ag_w) \cdot k \cdot \frac{[(Ag_w) - (Ag_{sch})] \cdot 100}{(Ag_w)}$$

und

$$(Ag_w) = (Ag_{sch}) + \frac{(NaClO_4)}{k \cdot 100}$$

In anderen Fällen, zum Beispiel für Kaliumchlorid, wurden unkontrollierbare Einflüsse des Fremdelektrolyts auf die Extinktion des Silbersols festgestellt, so dass die Bestimmung nicht direkt, sondern erst nach elektrolytischer Abscheidung des Silbers an der Platin-Schalenkathode und Ablösung mit dem Minimum an Salpetersäure möglich war.

Zusammenfassung.

Es wurde eine spektralphotometrische Bestimmung von Silberlösungen im Konzentrationsbereich 10^{-5} - bis 10^{-6} -m. Ag^+ , welche in der Reduktion des Silberions zu einem stabilen Sol mit Hilfe von Saccharose besteht, beschrieben.

Es wurde die Salzempfindlichkeit gegenüber Natriumperchlorat untersucht und die Fehlergrenze der Bestimmung nach der *Gauss*'-schen Methode ermittelt.

Herrn Professor Dr. *W. D. Treadwell* möchte ich für die Anteilnahme und Förderung dieser Arbeit meinen besten Dank aussprechen.

Laboratorium für anorganische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.