

# Urprüfung der maßanalytischen Chamäleonlösung mittels Silber

von

**K. Hopfgartner.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1905.)

Die Zahl der Stoffe und Verfahren, welche zur Verwendung bei der Urprüfung von maßanalytischer Chamäleonlösung vorgeschlagen wurden, ist schon recht beträchtlich und vergrößert sich noch immer.

Der Abhandlung von Vanino und Seitter: »Die Maßflüssigkeiten und Urtitersubstanzen in der Literatur«<sup>1</sup> ist zu entnehmen, daß bis zum Jahre 1902 etwa 16 bis 20 Verfahren, je nachdem man die Grenzlinien zwischen neuer Methode und Modifikation einer schon bekannten zu ziehen geneigt ist, zu diesem Zweck angegeben worden waren. Allerdings sind darunter einige wenige, welche nicht als Urprüfung im strengen Sinne bezeichnet werden können, da sie andere titrierte Lösungen benützen. Seitdem hat sich ihre Anzahl noch weiter vermehrt. So wurde noch im gleichen Jahre von C. Rüst<sup>2</sup> die Verwendung von Manganoxalat vorgeschlagen.

Das müßte sicherlich als deutliches Zeichen dafür aufgefaßt werden, daß keine der Methoden allgemein befriedigt hat, auch wenn nicht einige ausführlichere kritische Untersuchungen<sup>3</sup> sowie zahlreiche gelegentliche Bemerkungen in Lehrbüchern der Maßanalyse und in Abhandlungen es ausdrücklich bestätigten. Man kann in der Tat sagen, daß den-

<sup>1</sup> Z. analyt. Chemie, *41*, 168 ff.

<sup>2</sup> Z. analyt. Chemie, *41*, 606.

<sup>3</sup> Vergl. Thiele und Deckert, Z. f. angew. Chem., *14*, 1233, und Z. analyt. Chemie, *42*, 174, ferner Skrabal, Z. analyt. Chemie, *42*, 359.

jenigen Verfahren zur Urprüfung, welche nach den Belegzahlen genaue und sichere Werte liefern, in der Regel entgegeng gehalten wird, sie seien aus dem einen oder dem anderen Grunde für die häufigere Anwendung im analytischen Laboratorium nicht gerade bequem, sei es, daß sie Apparate erfordern, welche nicht immer zur Hand sind und selbst wieder eine Prüfung ihrer Genauigkeit verlangen, wie das z. B. beim gasvolumetrischen Verfahren der Fall ist, sei es, daß sie umständlichere Vorarbeiten zum Zweck der Reindarstellung des Urprüfungsstoffes nötig machen. Gegen manche der öfter gebrauchten Schnellmethoden aber kann mit Recht eingewendet werden, daß sie wenig sichere Ergebnisse liefern, weil man der tadellosen Beschaffenheit der dazu benützten Stoffe nicht genügend vertrauen kann, gegen andere, daß die dabei benützten chemischen Vorgänge abseits von dem liegen, zu welchem die Permanganatlösung am häufigsten verwendet wird, der Oxydation von Ferro- zu Ferrisalz.

Im folgenden soll nun die Aufmerksamkeit auf ein Verfahren zur Urprüfung der maßanalytischen Permanganatlösung gelenkt werden, welches nur Stoffe benützt, die in jedem analytischen Laboratorium ohnehin zu anderen Zwecken in genügender Reinheit vorrätig sind und welches außerdem in der Ausführung nicht unbequemer ist als etwa die Auflösung von Blumendraht, jedoch wesentlich sicherere Ergebnisse liefert.

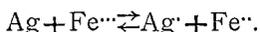
Die erforderlichen Stoffe sind reines Silber, das zur Urprüfung anderer Lösungen ja vorhanden sein muß, und Eisenalaun  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ , der frei von Chlor und Ferrosalz ebenfalls schon zu anderen Zwecken im Vorrat gehalten wird.

Grundlage des Verfahrens ist die schon von Berzelius in seinem Lehrbuch (1827), III. Bd., I. Abt., S. 9, angeführte Auflösung von Silber in Ferrisulfatlösung, wobei für jedes gelöste Atomgewicht Silber ein Atomgewicht Eisen aus der Ferristufe in die Ferrostufe übergeht. Die so gebildete Menge Ferrosalz wird dann in schwefelsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat wieder oxydiert. In neuerer Zeit dürfte dieser Vorgang wohl dadurch wieder allgemein in Erinnerung gebracht

worden sein, daß Ostwald in den Grundlinien der anorganischen Chemie<sup>1</sup> ihn als Beispiel für die Überführung von metallischem Silber in Silberion verwendet, wobei das Ferriion eine Ladungseinheit abgibt und zu Ferroion wird. Er läßt sich unter der Voraussetzung, daß z. B. Ferrisulfat verwendet wird, darstellen durch:



oder einfacher und zugleich allgemeiner:



Der Prozeß ist, wie die Pfeile andeuten, umkehrbar. Das geht ja auch schon daraus hervor, daß vielfach umgekehrt Silber aus seinen Salzen durch Ferrosulfat als Metall ausgefällt wird. Es wird sich also mit anderen Worten bei Gegenwart von metallischem Silber zwischen Silber-, Ferro- und Ferriionen ein Gleichgewichtszustand ausbilden, der angenähert und schematisch durch

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3} = k$$

dargestellt werden kann, wobei  $c_1$ ,  $c_2$  und  $c_3$  die Konzentrationen der Silber-, Ferro- und Ferriionen und  $k$  eine Konstante bedeutet.

Geht man demnach von einer Ferrisalzlösung aus, die sich in Berührung mit metallischem Silber befindet, so wird Silber in den Ionenzustand übergeführt, indem sich Ferroionen bilden und die Zahl der Ferriionen abnimmt. Wenn ursprünglich wenig metallisches Silber vorhanden war, so kann dieses auch ganz aufgezehrt, d. h. in den Ionenzustand übergeführt sein, bevor die dem Gleichgewicht entsprechende Konzentration an Silberionen erreicht ist. Immerhin ist aber auch in diesem Falle eine der in Lösung gegangenen Anzahl von Silberionen gleiche Zahl von Ferroionen gebildet.

Setzt man an Stelle der nicht genau zu ermittelnden Konzentration der Ionen die analytischen Gesamtkonzentrationen, berechnet auf 1 l ohne Rücksicht auf die Dissoziationsgrade, so erhält die Konstante  $k$  nach einer Anzahl von Vor-

<sup>1</sup> A. a. O., II. Auflage, S. 585.

versuchen, bei welchen Eisenalaunlösungen, die zwischen 0·1 und 0·2 Grammatomgewichten Eisen enthielten, mit überschüssigem, feinverteiltem Silber bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Erreichung des Gleichgewichtes geschüttelt wurden, Werte zwischen 0·0035 und 0·004. Der Wert von  $k$ , in dieser Weise bestimmt, ändert sich ein wenig mit den Konzentrationen selbst und hängt auch davon ab, ob reines Ferrisulfat oder Eisenalaun verwendet wird. Er wächst rasch, wenn der Lösung steigende Mengen von Schwefelsäure hinzugefügt werden. Selbstverständlich ist die Temperatur von beträchtlichem Einfluß, und zwar steigt der Wert von  $k$  mit zunehmender Temperatur.<sup>1</sup> Für die angenäherte Abschätzung der von einer bestimmten Ferrisalzkonzentration in Lösung gebrachten Silbermenge soll der Kürze halber der Wert  $k = 0·004$  benützt werden. Dabei muß  $c_1 = c_2$  sein. Geht man daher von einer Ferrisalzlösung mit der Konzentration  $c$  aus, die man mit Silber schüttelt, so gilt nach Erreichung des Gleichgewichtes

$$c_1^2 = 0·004 (c - c_1)$$

oder

$$c_1 = -0·002 + \sqrt{\frac{0·004^2}{4} + 0·004 c}$$

Es kommt hier selbstverständlich nur das positive Vorzeichen der Wurzel in Betracht, da negative Werte für  $c_1$ , also für die Konzentration des Silbers, keinen Sinn hätten.

Vernachlässigt man  $\frac{0·004^2}{4} = 0·000004$  gegenüber  $0·004 \cdot c$ , was für angenäherte Rechnungen möglich ist, solange  $c$  noch groß im Vergleich zu 0·004 ist, so erhält man als Näherungsformel:

$$c_1 = -0·002 + \sqrt{0·004 \cdot c}$$

<sup>1</sup> Diese Versuche waren bis zu dem angegebenen vorläufigen Ergebnis abgeschlossen, als mir die vorläufige Mitteilung von Pissarjewsky Journ. russ. phys. chem. Ges. 35, 1204-15 in dem Autoreferat des phys. chem. Centralbl. 1, 265 und dem Referat des chem. Centralbl. 1904, I, 1314 zugänglich wurde, welche ebenfalls dieses Gleichgewicht zum Gegenstand hat. Pissarjewski verwendete nach diesen Notizen Eisenalaun nicht zu seinen Versuchen, bestimmte aber die Gleichgewichtskonstante in normaler Natriumsulfatlösung zu 0·00326 bei 25°. Das ist ein Wert, der sich dem oben gefundenen annähert.

Schüttelt man also beispielsweise eine Lösung von Eisenalaun mit 0·1 Grammatomgewicht Eisen im Liter bis zum Gleichgewicht mit metallischem Silber, so enthält sie dann  $c_1 = -0\cdot002 + \sqrt{0\cdot004 \times 0\cdot1} = 0\cdot018$  Grammatomgewichte, entsprechend ungefähr 1·9 g Silber neben gleichviel Grammatomgewichten Eisen in der Ferrostufe. Hätte man aber eine Eisenalaunlösung mit 0·2 Grammatomgewichten Eisen im Liter benützt, so müßte die Konzentration der Silberionen beim Gleichgewicht auf rund 0·026 Grammatomgewichte steigen, entsprechend etwa 2·8 g Silber.

Das ist unter dem Gesichtspunkte des Löslichkeitsproduktes für Silber- und Sulfationen sehr gut möglich, da 1 l reinen Wassers ja über 11 g von Silbersulfat, entsprechend ungefähr 0·07 Grammatomgewichten Silber in Lösung halten kann<sup>1</sup> und die in den angenommenen Beispielen gleichzeitig vorhandenen anderen Sulfate die Löslichkeit sicherlich nicht unter 0·026 Grammatomgewichte herabzusetzen vermögen. Schüttelt man also eine Eisenalaunlösung von einer der oben angenommenen Konzentrationen mit 1·9, beziehungsweise 2·8 g Silber oder weniger, so geht die ganze Menge allmählich in Lösung und gleichzeitig enthält diese die genau gleiche Anzahl von Ferroionen.

Darauf beruht das Verfahren. Man löst bei Luftabschluß eine gewogene Menge von Silber in einer hinreichend starken Lösung von Eisenalaun und titriert dann das gebildete, seiner Menge nach genau berechenbare Ferrosalz mit Kaliumpermanganat. Daraus kann der Gehalt der Chamäleonlösung oder ihr »Eisenwert« berechnet werden.

Da das Ferrisalz, wie ja auch ein Blick auf die Zahlenbeispiele lehrt, immer in beträchtlichem Überschuß vorhanden sein muß und die durch dessen Hydrolyse bewirkte braungelbe Färbung das Erkennen des Endpunktes bei der Titration mit der Permanganatlösung stören würde, drängt man diese durch reichlichen Zusatz von Schwefelsäure zurück, wie dies ja immer in ähnlichen Fällen geschieht. Man erzielt dadurch außerdem, wie erwähnt, den Vorteil, daß die Konstante  $k$  wächst,

---

<sup>1</sup> Gmelin-Kraut, III., 926.

eine gegebene Ferrisalzkonzentration also mehr Silber zu ionisieren vermag als ohne Säurezusatz. Ferner bewirkt man die Lösung bei Siedehitze, was ebenfalls ein Ansteigen von  $k$  gegenüber seinem Wert bei gewöhnlicher Temperatur zur Folge hat. Da man aber die Titration des gebildeten Ferrosalzes doch bei gewöhnlicher Temperatur vornehmen muß, so kann diese durch die Wärme bedingte Erhöhung der Lösungsfähigkeit für Silber nur dazu ausgenützt werden, den Lösungsvorgang zu beschleunigen, nicht aber dazu, mit weniger Ferrisalz auszukommen. Denn beim Abkühlen würde sich sonst so lange Silber wieder metallisch ausscheiden, bis die dem Gleichgewicht bei gewöhnlicher Temperatur entsprechende Konzentration erreicht ist. Wenn nun auch eine solche Fällung von Silber beim Abkühlen den Versuch nicht gerade unbrauchbar macht, da die Ausscheidung sehr fein verteilt ist und sich beim Zunehmen der Ferrisalzkonzentration mit der fortschreitenden Titration des Ferrosalzes allmählich wieder auflöst, so entstehen dadurch doch Verzögerungen und manchmal eine gewisse Unsicherheit über das Ende der Titration. Es ist daher besser, mit solchen Konzentrationen des Eisenalauns zu arbeiten, daß auch in der Kälte alles Silber gelöst bleibt.

Was die Form des Silbers anlangt, so wurde am häufigsten solches verwendet, welches aus reinem Silbersulfat durch Fällen der heißen Lösung mit chlorfreiem, in verdünnter Schwefelsäure gelöstem Eisenvitriol gewonnen war. Dieses fein verteilte Silber löst sich sehr schnell in siedender, mit Schwefelsäure angesäuerter Eisenalaunlösung. Die später zu erwähnenden Mengen bis zu 2·5 g erforderten z. B. höchstens 20 Minuten bei lebhaftem Sieden. Neben diesem Präparat wurde noch elektrolytisch durch schwache Ströme aus konzentrierter Silbernitratlösung abgeschiedenes Silber und endlich noch Feinsilber in Blechform benützt. Diese beiden Formen bedurften etwas längeren Siedens in der Eisenalaunlösung, und zwar die größte davon verwendete Menge von 2·1 g etwa eine Stunde und zehn Minuten. Dabei ist jedoch zu bemerken, daß das Silberblech absichtlich nicht fein zerschnitten, sondern in größeren Streifen eingetragen wurde. Durch Zerteilen in

erheblich kleinere Schnitzel läßt sich diese Zeit noch sehr abkürzen. Das Blech war ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Zehntelmillimeter dick und enthielt  $0\cdot08\%$  fremde Stoffe, darunter etwas Kupfer. Da dieses Metall in ähnlicher Weise auf Ferrisalzlösungen wirkt wie Silber, aber bei gleichem Gewicht mehr Ferriionen reduziert, so wurde keine Korrektur wegen dieser Fremdstoffe an den Resultaten angebracht.

Zur Prüfung der Methode wurden zwei Kaliumpermanganatlösungen in größerem Vorrat hergestellt, eine verdünnte mit etwa  $1\cdot7\text{ g}$  und eine konzentrierte mit ungefähr  $16\text{ g}$  im Liter. Beide Lösungen wurden zuerst in großen Kolben einen Tag lang auf dem Wasserbad erhitzt, dann durch geglühten und mit Chamäleonlösung ausgewaschenen Asbest filtriert und blieben hierauf bei Tageslicht, aber ohne jemals unmittelbar von der Sonne beschienen zu werden, noch eine Woche stehen, damit sie sicher den »Dauerzustand« erreicht hätten, bevor damit gearbeitet würde. Ihr Gehalt an Kaliumpermanganat wurde bei der ersten Gruppe von Versuchen gasvolumetrisch nach Lunge<sup>1</sup> bestimmt, bei der zweiten maÑanalytisch unter Verwendung von elektrolytisch abgeschiedenem Eisen.

Die Meßröhre des benützten Lunge'schen Gasvolumeters war durch Auswägen kalibriert. Die Ablesungen wurden selbstverständlich mit Sorgfalt vorgenommen, jedoch ohne ein Ablesefernrohr dabei zu benutzen. Auf die Verwendung des Reduktionsrohres wurde verzichtet, vielmehr das Volumen des Gases unter den Normalbedingungen jeweils berechnet. Die Temperatur wurde dabei an einem geeichten Thermometer abgelesen, und das benützte Barometer mit Glasskala war mit den Instrumenten der hiesigen meteorologischen Station verglichen. Diese Vergleichung hatte der Vorstand des Institutes für kosmische Physik, Herr Professor Dr. W. Trabert, die Freundlichkeit auszuführen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank ausspreche. Um auch bei der verdünnten Permanganatlösung genügend große Gasvolumina zu erhalten, wurde ein größeres Anhängefläschchen verwendet. Die zum Abmessen benützten Pipetten wurden immer nach

---

<sup>1</sup> Chem. techn. Untersuchungsmeth., Bd. I, S. 102 ff.

zwei Minuten ausgeblasen und das von ihnen unter diesen Bedingungen gelieferte Flüssigkeitsvolumen durch Auswägen ermittelt. Das Gewicht von 1 l Sauerstoff wurde zum Zweck der Umrechnung des gefundenen Gasvolumens in Gramm nach Morley zu 1·429 g angenommen.

**a) Verdünnte Kaliumpermanganatlösung.**

Für die gasvolumetrische Bestimmung wurden jeweils Mengen von 130·59  $cm^3$  der Permanganatlösung, 11  $cm^3$  Wasserstoffsüperoxyd und 25  $cm^3$  verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) angewendet. Dabei wurden folgende auf 0°, 760 mm Barometerstand und Trockenheit reduzierte Gasvolumina erhalten:

1. 79·12  $cm^3$
2. 79·00 »
3. 79·13 »

im Mittel also 79·08  $cm^3$  Gas, entsprechend 0·11300 g Sauerstoff oder 0·22346 g  $KMnO_4$ .

1000  $cm^3$  dieser Kaliumpermanganatlösung enthielten daher 1·7112 g  $KMnO_4$ , entsprechend 3·0222 g Eisen.

**b) Konzentrierte Kaliumpermanganatlösung.**

Zu den gasvolumetrischen Bestimmungen dienten jeweils 19·97  $cm^3$  der Kaliumpermanganatlösung, 15  $cm^3$  Wasserstoffsüperoxyd und 25  $cm^3$  verdünnte Schwefelsäure (1 : 5). Dieses Volumen der Lösung lieferte folgende auf 0°, 760 mm Barometerstand und Trockenheit reduzierte Sauerstoffmengen:

1. 113·24  $cm^3$
2. 113·13 »
3. 113·32 »
4. 113·27 »

im Mittel also 113·24  $cm^3$  Gas, entsprechend 0·16182 g Sauerstoff oder 0·3200 g  $KMnO_4$ .

1000  $cm^3$  dieser Kaliumpermanganatlösung enthielten demnach 16·024 g  $KMnO_4$ , entsprechend 28·300 g Eisen.

Diese beiden Permanganatflüssigkeiten dienten nun zur Titration des Ferrosalzes, das sich beim Auflösen gewogener Silbermengen in Eisenaunlösungen bildete. Indem das dem

Silber äquivalente Gewicht Eisen berechnet wurde, konnte aus den verbrauchten Kubikzentimetern der »Eisenwert« der Permanganatlösungen ermittelt und mit dem gasvolumetrisch festgestellten verglichen werden.

Diesen Rechnungen liegen die Atom- und Molekulargewichtszahlen der Küster'schen Rechentafeln zu Grunde.

Eine nach der abgewogenen Silbermenge bemessene Portion von chlor- und oxydulfreiem Eisenalaun, 15 bis 30 g, wurde in einem geräumigen Kolben in mäßig viel Wasser, 150 bis 300  $cm^3$ , gelöst, stark mit konzentrierter reiner Schwefelsäure angesäuert und dann unter Einleiten eines langsamen Stromes gewaschener Kohlensäure zum Sieden erhitzt. Nach kurzem Kochen wurde das Silber eingeworfen und, ohne den Kohlensäurestrom zu unterbrechen, weiter erhitzt, bis alles gelöst war.

Nach dem Wegnehmen der Flamme wurde dann der Kohlensäurestrom etwas verstärkt und durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt, um die Intensität der Färbung der Lösung herabzusetzen. Vor dem Titrieren wurde immer das Volumen der Lösung auf etwa 600  $cm^3$  gebracht durch Zusatz von ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser, dem auf je 100  $cm^3$  10  $cm^3$  konzentrierte Schwefelsäure beigemischt waren. Von der verdünnten Permanganatlösung wurde, um mehrmaliges Anfüllen der Bürette zu vermeiden, jeweils zunächst eine passende Menge mittels ausgewogener Pipetten zugesetzt und dann aus einer kalibrierten Bürette der erforderliche Rest.

Die Ablesungen geschahen ohne Schwimmer, Blenden oder ähnliche Hilfsmittel. Benützte man sie, so ließe sich die Genauigkeit wohl noch etwas steigern. Die Ergebnisse der Titrationen sind folgende:

#### a) Verdünnte Permanganatlösung.

1. Angewendet gefälltes Silber 0.6470 g = 0.33497 g Eisen, 150  $cm^3$  Wasser, 25 g Eisenalaun, 10  $cm^3$  konzentrierte Schwefelsäure.

Verbraucht 110.80  $cm^3$  Permanganatlösung, daher Eisenwert: 1000  $cm^3$  Lösung = 3.0232 g Eisen.

2. Angewendet gefälltes Silber  $0.7506 \text{ g} = 0.38861 \text{ g}$  Eisen,  $200 \text{ cm}^3$  Wasser,  $20 \text{ g}$  Eisenalaun,  $15 \text{ cm}^3$  konzentrierte Schwefelsäure.

Verbraucht  $128.54 \text{ cm}^3$  Permanganatlösung, daher Eisenwert:  $1000 \text{ cm}^3$  Lösung =  $3.0233 \text{ g}$  Eisen.

3. Angewendet gefälltes Silber  $0.8200 \text{ g} = 0.42453 \text{ g}$  Eisen,  $200 \text{ cm}^3$  Wasser,  $20 \text{ g}$  Eisenalaun,  $5 \text{ cm}^3$  konzentrierte Schwefelsäure.

Verbraucht  $140.22 \text{ cm}^3$  Permanganatlösung, daher Eisenwert:  $1000 \text{ cm}^3$  Lösung =  $3.0276 \text{ g}$  Eisen.

4. Angewendet elektrolytisches Silber  $0.7334 \text{ g} = 0.37970 \text{ g}$  Eisen,  $200 \text{ cm}^3$  Wasser,  $15 \text{ g}$  Eisenalaun,  $15 \text{ cm}^3$  konzentrierte Schwefelsäure.

Verbraucht  $125.50 \text{ cm}^3$  Permanganatlösung, daher Eisenwert:  $1000 \text{ cm}^3$  Lösung =  $3.0255 \text{ g}$  Eisen.

Es wurden also die Eisenwerte gefunden:

3.0232

3.0233

3.0276

3.0255

im Mittel  $3.0249 \text{ g}$  Eisen. Nach dem gasvolumetrischen Verfahren hatte sich der Mittelwert  $3.0222$  ergeben, demnach eine Differenz von  $0.09\%$ .

#### b) Konzentrierte Permanganatlösung.

1. Angewendet elektrolytisches Silber  $1.8324 \text{ g} = 0.94868 \text{ g}$  Eisen,  $300 \text{ cm}^3$  Wasser,  $25 \text{ g}$  Eisenalaun,  $10 \text{ cm}^3$  konzentrierte Schwefelsäure.

Verbraucht  $33.56 \text{ cm}^3$  Permanganatlösung, daher Eisenwert:  $1000 \text{ cm}^3$  =  $28.268 \text{ g}$  Eisen.

2. Angewendet Feinsilber in Blechform  $2.1225 \text{ g} = 1.09888 \text{ g}$  Eisen,  $250 \text{ cm}^3$  Wasser,  $30 \text{ g}$  Eisenalaun,  $10 \text{ cm}^3$  konzentrierte Schwefelsäure.

Verbraucht  $38.85 \text{ cm}^3$  Permanganatlösung, daher Eisenwert:  $1000 \text{ cm}^3$  =  $28.285 \text{ g}$  Eisen.

3. Angewendet gefälltes Silber  $2 \cdot 5365 \text{ g} = 1 \cdot 31324 \text{ g}$  Eisen,  $250 \text{ cm}^3$  Wasser,  $30 \text{ g}$  Eisenaun,  $10 \text{ cm}^3$  konzentrierte Schwefelsäure.

Verbraucht  $46 \cdot 55 \text{ cm}^3$  Permanganatlösung, daher Eisenwert:  $1000 \text{ cm}^3 = 28 \cdot 211 \text{ g}$  Eisen.

Es wurden also die Eisenwerte gefunden:

28·268

28·285

28·211

im Mittel  $28 \cdot 255 \text{ g}$  Eisen. Das gasvolumetrische Verfahren hatte den Wert  $28 \cdot 300$  ergeben. Die Differenz beträgt also  $0 \cdot 16\%$ . Eine etwas verringerte Genauigkeit war bei einer so konzentrierten Lösung von vornherein zu erwarten, schon wegen der verminderten Schärfe der Ablesungen an der Bürette. Ein Blick auf das Mengenverhältnis zwischen Silber und Ferrisalz lehrt auch, daß bei allen Versuchen mit der konzentrierten Permanganatlösung so viel Silber in Lösung war, daß nach den Gleichgewichtsbedingungen für neutrale Lösungen beim Erkalten Silber sich wieder hätte ausscheiden müssen. Die Gegenwart der Schwefelsäure verhinderte dies aber bei Nr. 1 und 2, bei Nr. 3 trat jedoch eine erkennbare Silberfällung beim Abkühlen ein. Es mußte deshalb sehr langsam titriert werden, um ihr Zeit zur Wiederauflösung zu lassen, und der Endpunkt war nicht ganz so scharf erkennbar wie in den übrigen Fällen.

Zur weiteren Prüfung diente dann noch eine Versuchsreihe, bei welcher der mittels des Silberverfahrens gefundene Eisenwert der verdünnten Kaliumpermanganatlösung mit dem durch elektrolytisch abgeschiedenes Eisen ermittelten verglichen wurde. Zu diesem Zweck wurde das Eisen nach der allerdings umständlichen, aber wohl alle möglichen Fehlerquellen berücksichtigenden Erweiterung gewonnen, welche Skrabal<sup>1</sup> der Classen'schen elektrolytischen Eisenabscheidung gegeben hat.

Die Versuche fanden fünf Wochen nach den beiden ersten Reihen statt. Inzwischen hatte sich der Gehalt der verdünnten Permanganatlösung um ein Geringes geändert, und als äußer-

---

<sup>1</sup> Z. analyt. Chem., 43, 97 und 42, 346.

liches Kennzeichen dessen war ein schwacher Braunsteinniederschlag in der Flasche entstanden.

Mit dem Skrabal'schen Eisen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1.  $0\cdot7062\text{ g}$  Eisen brauchten  $233\cdot49\text{ cm}^3$  Permanganatlösung, daher Eisenwert:  $1000\text{ cm}^3 = 3\cdot0245\text{ g}$  Eisen.

2.  $0\cdot2425\text{ g}$  Eisen brauchten  $80\cdot46\text{ cm}^3$  Permanganatlösung, daher Eisenwert:  $1000\text{ cm}^3 = 3\cdot0140\text{ g}$  Eisen.

3.  $0\cdot6694\text{ g}$  Eisen brauchten  $221\cdot89\text{ cm}^3$  Permanganatlösung, daher Eisenwert:  $1000\text{ cm}^3 = 3\cdot0168\text{ g}$  Eisen.

Demnach beträgt der Eisenwert der Lösung, bestimmt mit elektrolytischem Eisen, im Mittel  $3\cdot0184$ .

Nach dem Silberverfahren wurden diesmal folgende Werte erhalten:

1. Feinsilberblech in fünf Stücke zerschnitten  $0\cdot7445\text{ g} = 0\cdot38545\text{ g}$  Eisen,  $250\text{ cm}^3$  Wasser,  $20\text{ g}$  Eisenalaun,  $10\text{ cm}^3$  konzentrierte Schwefelsäure.

Verbraucht  $127\cdot93\text{ cm}^3$  Permanganatlösung, daher Eisenwert:  $1000\text{ cm}^3 = 3\cdot0130\text{ g}$  Eisen.

2. Gefälltes Silber  $0\cdot5970\text{ g} = 0\cdot30908\text{ g}$  Eisen,  $250\text{ cm}^3$  Wasser,  $20\text{ g}$  Eisenalaun,  $10\text{ cm}^3$  konzentrierte Schwefelsäure.

Verbraucht  $102\cdot32\text{ cm}^3$  Permanganatlösung, daher Eisenwert:  $1000\text{ cm}^3 = 3\cdot0207\text{ g}$  Eisen.

3. Gefälltes Silber  $0\cdot9183\text{ g} = 0\cdot47542\text{ g}$  Eisen,  $300\text{ cm}^3$  Wasser,  $30\text{ g}$  Eisenalaun,  $10\text{ cm}^3$  konzentrierte Schwefelsäure.

Verbraucht  $157\cdot38\text{ cm}^3$  Permanganatlösung, daher Eisenwert:  $1000\text{ cm}^3 = 3\cdot0209\text{ g}$  Eisen.

4. Gefälltes Silber  $0\cdot8264\text{ g} = 0\cdot42785\text{ g}$  Eisen,  $300\text{ cm}^3$  Wasser,  $30\text{ g}$  Eisenalaun,  $15\text{ cm}^3$  konzentrierte Schwefelsäure.

Verbraucht  $141\cdot62\text{ cm}^3$  Permanganatlösung, daher Eisenwert:  $1000\text{ cm}^3 = 3\cdot0211\text{ g}$  Eisen.

Daraus folgt als Eisenwert im Mittel die Zahl  $3\cdot0189$ , was mit dem bei elektrolytischem Eisen gefundenen Mittelwert von  $3\cdot0184$  sehr gut übereinstimmt.

Die Beobachtung, daß Silber auch in kompakterer Form sich verhältnismäßig leicht in Gegenwart angesäuerten Ferrisalzes auflöst, veranlaßte den Versuch, auch Kupfer-Silberlegierungen mit Permanganat auf analoge Art zu titrieren.

Ein Verfahren, wobei Kupfer durch Titration des bei seiner Auflösung in angesäuerter Ferrisulfatlösung gebildeten Ferrosalzes bestimmt wird, ist in Mohr-Classens Lehrbuch der Titriermethode angeführt.<sup>1</sup> Dort verlangt aber die Vorschrift vorhergehende Ausfällung des Kupfers durch Zink in schwammiger Form, Auswaschen dieses Kupferschwammes und dann erst Auflösen im Ferrisalz. Durch diese Behandlung ist zwar die Raschheit der Auflösung gesichert, aber das Verfahren verliert etwas an Handlichkeit und es besteht die Möglichkeit, daß das Kupfer durch Verunreinigungen des Zinks selbst in seiner Reinheit geschädigt wird.

Es lassen sich nun, wie Versuche zeigten, Kupfer-Silberlegierungen unmittelbar durch angesäuerten Eisenalaun auflösen. Allerdings ist die dazu erforderliche Zeit, wenn einigermaßen kompakte Stückchen angewendet werden, ziemlich beträchtlich.

Von einem Einkronenstück wurden mit der Blechschere 10 Stückchen im Gesamtgewicht von  $1.725\text{ g}$  abgeschnitten, also ziemlich große Schnitzel. Diese wurden unter Luftabschluß durch einen Kohlensäurestrom mit einer Lösung von  $45\text{ g}$  Eisenalaun in  $300\text{ cm}^3$  Wasser und  $10\text{ g}$  konzentrierter Schwefelsäure unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers bis zur Auflösung gekocht. Es waren dazu fünf Stunden erforderlich. Nach dem Erkalten und Verdünnen wurde das gebildete Ferrosalz mit der konzentrierteren der beiden Chamäleonlösungen titriert. Es wurden  $43.97\text{ cm}^3$  davon verbraucht, so daß der »Eisenwert« der gelösten Legierung  $1.2444\text{ g}$  Eisen betrug. Aus diesen Daten berechnet sich der Silbergehalt der Legierung auf  $83.57\%$ , der Kupfergehalt zu  $16.43\%$ , während der gesetzliche Feingehalt  $0.835$  Teile Silber beträgt.

Durch feine Verteilung der Legierung, etwa durch Anwendung von Feil- oder Drehspänen, läßt sich die Auflösungszeit natürlich ungemein abkürzen.

Wenn es demnach auch möglich erscheint, in dem oben auseinandergesetzten Verfahren zur Urprüfung der Permanganatlösungen das Silber durch Kupfer zu ersetzen, so stehen

---

<sup>1</sup> A. a. O., VII. Auflage, S. 243.

der Verwirklichung dieses Gedankens doch zwei Bedenken entgegen, nämlich einmal die größere Schwierigkeit, reines Kupfer zu beschaffen und unverändert aufzubewahren, und dann der Umstand, daß die Äquivalenzverhältnisse bei Kupfer ungünstiger sind. 1 g Kupfer entspricht 1·7573 g Eisen, während 1 g Silber mit 0·51773 g Eisen äquivalent ist.

#### **Zusammenfassung:**

Die Urprüfung von maßanalytischen Permanganatlösungen wird in der Weise vorgenommen, daß gewogene Mengen von reinem Silber in mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen von reinem Eisenalaun aufgelöst werden. Dabei entsteht genau die aus den Äquivalentgewichten berechenbare Menge von Ferrosalz. Diese wird titrimetrisch bestimmt. Man titriert also schließlich eine bekannte Eisenmenge. Die Lösung des Silbers geht genügend schnell vor sich.

Das Verfahren erfordert keine besonderen Apparate und seine Ergebnisse sind ebenso genau wie bei den anderen guten, aber umständlicheren Titerstellungsmethoden.

Die dazu notwendigen Stoffe, Silber und Eisenalaun, sind leicht in genügender Reinheit zu beschaffen und aufzubewahren.

---