Bleifolie gewickelt, in die Schmelze eingetragen, unmittelbar darauf fügt man etwa 5 g Cadmium hinzu. Durch leichtes Drehen des Scherbens wird innerhalb dreier Minuten ein vollständiges Legieren erzielt. Der Inhalt des Scherbens wird nun in eine Form ausgegossen, der Regulus vom Cyankalium befreit, mit heissem Wasser gewaschen, und in starker Salpetersäure gelöst. Man kocht die nitrosen Dämpfe weg, verdünnt die Lösung auf 100 ccm und titriert in Gegenwart von 5 ccm gesättigter Eisenalaunlösung mit Sulfocyankalium. Brzeziner.

Zum Nachweis von Cadmium und Nickel verwendet A. Agrestini¹⁾ konz. Lösungen von Alkalijodiden, besonders Jodkalium. Versetzt man eine ammoniakalische Cadmiumlösung mit 20—30%iger Jodkaliumlösung, so erhält man einen weissen, kristallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{J}_2$. Kupferlösungen geben keinen entsprechenden Niederschlag. Ebenso erhält man bei Kobalt- und Nickelsalzen in stark ammoniakalischer Lösung analog zusammengesetzte Doppeljodide. Will man Nickel neben Kobalt nachweisen, so muss man das Kobalt mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd in die Kobaltamminverbindung überführen oder auf andere Weise abscheiden, z. B. mit Kaliumnitrit, und fällt hierauf das Nickel als violettblauen, kristallinischen Niederschlag, dem die Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{J}_2$ zukommt. Die Reaktion erreicht bei weitem nicht die Empfindlichkeit der mit Dimethylglyoxim. Auch das von R. Salvadori²⁾ zum Nachweis von Cadmium empfohlene Perchlorat gibt in ammoniakalischer Lösung mit Ni und Co charakteristische Niederschläge. Mit Kobaltamminen jedoch nicht. Brzeziner.

Zink. Der Chemiker-Fachausschuss der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute hat für die Zinkbestimmung in Erzen und Röstblenden nach Schaffner folgende von F. Bullheimer³⁾ vorgeschlagene Arbeitsweise angenommen und sie als Normal-Schaffner-Methode für Schiedsanalysen anerkannt.

Prinzip. 1. Das Zinkerz wird derartig mit Säuren aufgeschlossen, dass ein zinkfreier Rückstand bleibt.

2. Es wird eine ammoniakalische Zinklösung hergestellt, welche frei ist von Bestandteilen, die bei der Titration mit Schwefelnatrium stören.

3. Eisen wird nur einmal gefällt.

4. Der durch die einmalige Eisenfällung bedingte Zinkverlust wird durch Zusatz von Eisen zum Titer ausgeglichen.

5. Titer und Probe werden gleichzeitig nebeneinander titriert.

Bereitung der Erzlösung. 1,25 g des fein gepulverten und bei 100° getrockneten Erzes werden zuerst mit Königswasser aufgeschlossen und dann mit 5 ccm Schwefelsäure (1:1 Vol.) eingedampft, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen. Den Trockenrückstand

¹⁾ Gazz. chim. ital. 48, 30 (1918); d. Chem. Zentrbl. 90, II, 644 (1919). —

²⁾ Vergl. diese Ztschrift. 58, 415 (1919). — ³⁾ Metall und Erz 17, 454 (1920).

nimmt man mit 5 *ccm* konz. HCl (1,19 spez. Gew.) und 20 bis 30 *ccm* H₂O auf, erwärmt, bis die Salze gelöst sind und fügt nun starkes H₂S-Wasser hinzu, um Cu, Pb usw. auszufällen. Von gutem H₂S-Wasser genügen hierzu ca. 100 *ccm*. Man lässt bei gelinder Wärme, ohne aber zu kochen, einige Zeit stehen, bis die Fällung sich zusammengeballt hat und filtriert dann durch ein glattes Filter in einen geeichten 500 *ccm*-Messkolben. Den H₂S-Niederschlag wäscht man mit einer lauwarmen Mischung von 5 *ccm* konz. HCl (1,19) und 100 *ccm* Wasser, dem man etwas H₂S-Wasser zugefügt hat, aus, worauf man den Kolbeninhalt zum Kochen bringt (unter Zusatz von Siedesteinchen), um den H₂S zu verjagen. Zu der noch heissen Lösung fügt man 5 *ccm* konz. HCl (1,19) und 5 *ccm* konz. HNO₃ (1,4 spez. Gew.) hinzu, um das Eisen zu oxydieren. Hierauf stellt man kalt. Nach dem Erkalten fügt man unter Umschütteln nach und nach 60 *ccm* konz. NH₃ (0,91 spez. Gew.) hinzu und, falls Mangan vorhanden, 5 bis 10 *ccm* 3 proz. Wasserstoffsuperoxyd. Man lässt über Nacht stehen. Beimanganfreien Erzen unterlasse man den H₂O₂-Zusatz. Anderen Tags füllt man bis zur Marke auf, mischt und filtriert 200 *ccm* = 0,5 Einwage durch ein Faltenfilter ab, bringt die Lösung in ein Titrierglas und spült den Messkolben mit 100 *ccm* Wasser nach.

Bereitung der Titerlösung. Der annähernde Zinkgehalt ist in der Regel bekannt; wenn dies ausnahmsweise nicht der Fall ist, so muss er durch eine Vorprobe festgestellt werden. Man wägt so viel chemisch reines Zink ab, dass Erzlösung und Titerlösung nicht mehr als 3 % im Zn-Gehalt verschieden ausfallen, ferner eine dem Gehalt des Erzes an Eisen, Mangan und Tonerde entsprechende Menge Eisendraht, berechnet die für das Lösen von Zn und Fe annähernd nötige Menge an Säure, fügt diese, sowie das gleiche Quantum Säure, das bei der Erzbehandlung gebraucht wurde, hinzu, verdünnt nach dem Auflösen und füllt mit 60 *ccm* konz. NH₃. Ist das Gewicht der Summe von Fe₂O₃, Mn₃O₄ und Al₂O₃, die bei der NH₃-Fällung entstehen, nicht bekannt, so muss man es durch eine Vorprobe ermitteln. Ein H₂O₂-Zusatz ist hier nicht nötig. Die Titerflüssigkeit wird dann genau wie die Erzlösung behandelt, so dass schliesslich ebenfalls 200 *ccm* Lösung und 100 *ccm* Spülflüssigkeit in ein Titrierglas gebracht werden.

Titration. Man titriert Titer und Probe aus zwei geeichten Büretten nebeneinander unter Verwendung von glänzendem Bleipapier als Indikator, wobei das Tüpfeln gleichzeitig auf demselben Streifen des Reagenspapiers vorgenommen wird. Man lässt die Tropfen ca. 10 Sekunden auf das Papier einwirken, dann spült man ab und setzt die Titration fort, bis die Flecken von Titer und Probe gleichstarke Färbung aufweisen. Nach dem Ablesen überzeugt man sich von der Gleichwertigkeit von Titer- und Probelösung dadurch, dass man einseitig 0,2 *ccm* Na₂S-Lösung hinzufügt, wodurch eine Übertitration der anderen Lösung sich bemerkbar machen muss. Die Schwefelnatriumlösung wird in solcher Stärke hergestellt, dass 1 *ccm* ca. 0,005 g Zink = 1 % entspricht.

Bei Erzen von bekannter Herkunft und im wesentlichen sich gleichbleibender Zusammensetzung kann zwischen den beiden Parteien eine Korrektur vereinbart werden, welche den Eisenzusatz zum Titer erspart. So betrug z. B. für australische Zinkkonzentrate mit ca. 45% Zink das durch die einfache Eisenfällung bedingte Minus an Zink 0,35%.

Janssen.

Blei. Der Chemiker-Fachausschuss der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute hat für die gewichtsanalytische Bleibestimmung in Erzen, Blenden und oxydischen Produkten folgende vom Chefchemiker Marcus¹⁾ ausgearbeitete Methoden angenommen und als Normalmethoden für Schiedsanalysen anerkannt.

Die gewichtsanalytische Bleibestimmung in Erzen.
(Blenden und oxydischen Produkten.)

1. Methode der gewichtsanalytischen Bleibestimmung von Erzen ohne Barium- und Kalkgehalt. Das zu untersuchende feingepulverte Erz wird mit rauchender Salpetersäure behandelt und die abfiltrierte, klare, alles Blei enthaltende Lösung mit Schwefelsäure bis zum Abrauchen dieser Säure fast zur Trockne eingedampft. Den mit schwefelsaurem Wasser verdünnten Rückstand filtriert man ab, wäscht ihn mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus und behandelt Niederschlag und Filter mit einer Lösung von weinsaurem oder essigsaurem Ammon. In dieser abfiltrierten Flüssigkeit, der man etwas Ammoniak hinzusetzt, wird dann mit verd. Schwefelsäure unter Zugabe von Alkohol das Bleisulfat gefällt. Dieses wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen in bekannter Weise zur Auswage gebracht.

2. Methode der gewichtsanalytischen Bleibestimmung für barium- und kalkhaltige Erze. Etwa 1 g der feingeriebenen, bei 100° getrockneten Probe wird in einer Porzellanschale bei aufgelegtem Deckglas mit Königswasser (ca. 10 ccm Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. und 40 ccm Salzsäure von 1,12 spez. Gew.) bei mäßiger Wärme längere Zeit behandelt und dann eingedampft. Hiernach wird auf dem Sandbade die Kieselsäure bei etwa 110 bis 120° C unlöslich gemacht, der Schaleninhalt mit 20 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew. übergossen und einige Zeit erhitzt. Man verdünnt mit 150 ccm heissem Wasser, kocht zur vollständigen Lösung des Bleichlorids kurze Zeit auf, filtriert noch heiss und wäscht mit heissem Wasser gut aus. Der auf dem Filter zurückbleibende Rückstand wird nach dem Trocknen und Veraschen des Filters im Platintiegel mit entwässertem Natriumcarbonat aufgeschlossen. Die aus der Schmelze erhaltene salzsaure Lösung (nach Abscheidung der Kieselsäure usw.) wird mit dem ersten Filtrate vereinigt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach dem Absetzen filtriert man und durchstösst das Filter mit einem spitzen Glasstab, spritzt den Niederschlag mit Wasser

¹⁾ Metall und Erz 17, 454 (1920).