

## Notiz zur Bestimmung der Blausäure in Bohnen.

Von

A. Czapski.

Gelegentlich der Ermittlung der Blausäure in den aus Indien eingeführten Bohnen wurde im hiesigen Laboratorium dem Übelstand, dass beim Destillieren der eingeweichten zerkleinerten Substanz im Wasserdampfstrom starkes Schäumen eintrat, dadurch zu begegnen versucht, dass man dem Destillationsgemisch Paraffin zufügte.

Es ergab sich aber, dass dieser Zusatz insofern von bedeutendem Einfluss auf die Ergebnisse ist, als er das vollständige Übergehen der durch Weinsäure in Freiheit gesetzten Blausäure in das Destillat verhindert, wie aus nachstehenden Zahlen erhellt:

Es wurden gefunden in 6 Proben Bohnen: Blausäure

mit Paraffin	ohne Paraffin
%	%
0,007	0,013
0,005	0,018
0,006	0,014
0,008	0,017
0,005	0,018
0,013	0,026.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass bei Anwesenheit von Paraffin ganz erhebliche Differenzen auftreten und sich mindestens die Hälfte der vorhandenen Blausäure der Bestimmung entzieht. Von seiner Verwendung ist also abzusehen. Bei vorkommendem Schäumen muss man ein Übersteigen des Schaumes in die Vorlage durch Regulierung des Wasserdampfstromes zu verhindern suchen und sich überhaupt eines geräumigen Destillationskolbens bedienen.

## Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

### II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

**Nachweis und Bestimmung des Bleis.** Zur maßanalytischen Bestimmung des Bleis hat Alexander<sup>1)</sup> vorgeschlagen, mit Ammoniummolybdat unter Anwendung von Tannin als Tüpfelindikator zu titrieren. J. F. Sacher<sup>2)</sup> weist darauf hin, dass das Verfahren unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln ausgeführt werden muss, wenn man zu richtigen Resultaten gelangen will.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrift. 42, 630 (1903). — <sup>2)</sup> Chem. Ztg. 33, 1257 (1909).

Arbeitet man genau nach der Alexanderschen Vorschrift, so erhält man, wie Sacher an zahlreichen Analysen festgestellt hat, nur dann einwandfreie Resultate, wenn die Konzentration (bezogen auf Blei) und das Volumen der Bleilösung bei der Ausführung der Bestimmung und bei der Titerstellung ungefähr gleich sind. Diese Bedingung lässt sich aber nur bei annähernd bekanntem Bleigehalt der zu untersuchenden Substanz ausnahmsweise einhalten. Je nachdem die Konzentration der zu untersuchenden Bleilösung grösser oder kleiner ist als die der zur Titerstellung dienenden, wird das Resultat zu niedrig, bezw. zu hoch ausfallen. Dieser Fehler erklärt sich dadurch, dass zur Erkennung der vollständigen Ausfällung des Bleies mittels der Tanninlösung ein bestimmter Überschuss an Ammoniummolybdat erforderlich ist, der mit steigendem Volum der zu titrierenden Bleilösung wächst. Dieser Überschuss an Ammoniummolybdat lässt sich aber für jedes Endvolumen einer titrierten Lösung genau ermitteln, indem die gleiche Menge Blei in verschiedenen Flüssigkeitsmengen vergleichend titriert wird. Man erhält auf diese Weise die folgende Korrekcionstafel:

Für 50 <i>ccm</i> sind 0,18 <i>ccm</i>	Für 175 <i>ccm</i> sind 0,50 <i>ccm</i>
> 100 > > 0,30 >	> 200 > > 0,54 >
> 125 > > 0,40 >	> 250 > > 0,60 >
> 150 > > 0,45 >	> 300 > > 0,75 >

Ammoniummolybdatlösung, von welcher 1 *ccm* 0,01 g Pb entspricht, abzuziehen, die für das Eintreten der Tüpfelreaktion mit 0,3% iger Tanninlösung verbraucht werden. Die Korrektur muss selbstverständlich sowohl bei der Titration der Bleilösung, wie auch bei der Titerstellung angebracht werden.

Zur Ausführung der Titration ist es nicht nötig, das Blei aus einer salpetersauren Lösung mit Schwefelsäure auszufällen und das gebildete Bleisulfat mit Ammoniumazetat wieder in Lösung zu bringen, sondern man kann die salpetersaure Lösung nach Zusatz von Ammoniak und Essigsäure direkt zur Titration verwenden<sup>1)</sup>.

Zur Titerstellung nimmt man zweckmässig bei 140° C getr. Bleinitrat oder auch Bleisulfat, das aber erst mit Ammoniumazetat in Lösung gebracht werden muss. Von dem Bleinitrat löst man etwa 0,5 g in etwas Wasser, setzt 5 *ccm* Ammoniak, D. 0,91 zu, verdünnt mit heissem Wasser auf etwa 100 *ccm*, lässt einige Minuten auf dem Wasserbad stehen, säuert mit 5 *ccm* 80% iger Essigsäure an und titriert heiss mit Ammoniummolybdat. Nach beendigter Titration wird mit Hilfe eines Messzylinders das Volumen der titrierten Bleilösung ermittelt und die entsprechende Korrektur von dem Ammoniummolybdat in Abzug gebracht. Bei Anwendung von Bleisulfat als Titersubstanz bringt man dasselbe

<sup>1)</sup> Die zu titrierende Bleilösung soll etwa 0,15—1,5% iger sein. Bei geringerem Bleigehalt wird der Endpunkt undeutlich und bei zu hohem Bleigehalt wird der durch das Tüpfeln bedingte Fehler zu gross. Vergl. übrigens zu der ganzen Arbeit Lindt, diese Ztschrift. 57, 71 (1918).

mit einem Gemisch von 10 Tln. 80%iger Essigsäure und 15 Tln. Ammoniak D. 0,91 in Lösung.

Eine Ammoniummolybdatlösung, von welcher 1 *ccm* 0,01 *g* Blei entspricht, enthält etwa 8,54 *g* in 1000 *ccm*. Rein wässrige Tanninlösungen dürfen nur frisch bereitet zur Anwendung gelangen, ein Zusatz von 2% Essigsäure zu der 0,3%igen Tanninlösung macht dieselbe jedoch wochenlang haltbar, auch eignet sich alkoholische Tanninlösung als haltbarer Indikator.

Das Blei kann auch als Bleimolybdat  $\text{PbMoO}_4$  gravimetrisch bestimmt werden. 0,5 *g* Bleinitrat oder Sulfat fällt man aus Ammoniumazetatlösung mit etwa 40 *ccm* Ammoniummolybdat 8,5 *g/l*, lässt 2—3 Stdn. auf dem Wasserbad stehen, damit sich der Niederschlag besser filtrieren lässt, filtriert nach dem Erkalten und wäscht ihn mit Wasser aus, bis im Filtrat mit neutraler Bleilösung keine Trübung mehr entsteht. Der Niederschlag wird bei etwa 100° getrocknet, vom Filter getrennt, dasselbe für sich verascht, der Niederschlag dazu gebracht und mäßig gegüht.

Zur Analyse von Bleiaschen und sonstigen ungleichmäßigen Materialien löst man 5—10 *g* der gut zerkleinerten Probe zu 500, bzw. 1000 *ccm* und nimmt hiervon 50 *ccm* zur Bleibestimmung. Bleizucker und Bleiessig können direkt mit Ammoniummolybdat titriert werden, desgleichen Bleioxyd, sofern es kein Sulfat oder Metall enthält, in diesem Fall muss es erst in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Ammoniak und Essigsäure versetzt werden. Bei höherem Bleisulfatgehalt muss die Probe mit Ammoniumazetat behandelt werden. Mennige wird am besten mit Salpetersäure und Formaldehyd in Lösung gebracht.

Ist Eisen in grösserer Menge bei der Titration zugegen, so wirkt das durch Ammoniak ausgefällte Eisenhydroxyd störend, indem es das Erkennen des Endpunktes der Titration erschwert. Des Ferneren reagiert unter Umständen (bei Gegenwart von viel Eisen und Essigsäure und nicht genügend langem Erwärmen auf dem Wasserbad) die in Essigsäure gelöste Eisenmenge mit dem Tannin unter Bildung von gerbsaurem Eisenoxyd. Bei Eisengehalten bis zu etwa 5% kann man das Eisen zweckmässig zum grössten Teil als in Essigsäure schwer lösliches Hydroxyd abscheiden, die hierbei etwa noch in Lösung bleibende Eisenmenge ist für die Bleibestimmung nicht schädlich.

Bei der Analyse von Wolfram-Bleierzen muss man nach H. Lavers<sup>1)</sup> das Wolfram vor der Titration des Bleis mit Ammoniummolybdat entfernen, da man sonst einen dem Wolfram entsprechenden Teil Blei zu wenig findet, bzw. das Blei ganz übersehen kann, weil sich das in Ammoniumazetat gelöste Bleisulfat mit der Wolframsäure zu unlöslichem Bleiwolframat ( $\text{PbWO}_4$ ) umsetzt. Zur Abscheidung des Wolframs wird das Erz mit 10 *ccm* Salzsäure behandelt, dann fügt man

1) Chem. News 109, 97 (1914).

10 *ccm* Salpetersäure zu und dampft bis auf einen kleinen Rest ein. Man nimmt nun mit Wasser auf, kocht und filtriert die abgeschiedene Wolframsäure samt der Kieselsäure ab. Zu dem Filtrat setzt man Schwefelsäure, dampft ein und raucht ab, bis weisse Dämpfe weggehen, dann kann man damit wie üblich weiter verfahren.

Die Umsetzung des Bleiazetats mit Ammoniumwolframat gestattet auch eine schnelle maßanalytische Bestimmung des Wolframs. Die abfiltrierte Wolframsäure wird in Ammoniak gelöst, die Lösung mit Essigsäure neutralisiert und dazu Bleiazetatlösung von bekanntem Gehalt im Überschuss gegeben. Der Bleiüberschuss wird mit Ammoniummolybdat zurücktitriert.

Auf die Bestimmung von Zink ist die Anwesenheit von Wolfram ohne Einwirkung.

C. O. Bannister und W. Mc Namara<sup>1)</sup> haben Versuche über die Einwirkung des Kalziums bei der maßanalytischen Bestimmung des Bleis mit Ammoniummolybdat unternommen mit dem Ergebnis, dass sowohl Kalziumoxyd wie auch Kalziumsulfat zu hohe Werte für das Blei herbeiführen.

Titration mit Natriumhydrosulfid. H. Koch<sup>2)</sup> wendet das schon von ihm für die Bestimmung des Kupfers in Kupferlaugen benutzte Verfahren, das Metall durch Natriumhydrosulfid aus seinen Lösungen bei Gegenwart von spezifisch schweren, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten auszufällen, auch für die Ermittlung des Bleis in seinen Lösungen an<sup>3)</sup>.

Man behandelt das im Gang der Analyse erhaltene Bleisulfat auf dem Trichter über einer Schüttelflasche von 400—500 *ccm* mit heisser 15%iger Ammoniumazetatlösung, wäscht, wenn das Filtrat etwa 150 *ccm* beträgt, mit etwas Wasser nach und bringt die erkaltete Lösung nach Zusatz von 5 *ccm* Essigsäure und 60 *ccm* Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff unter die Bürette. Nach jedem Zusatz von Natriumsulfid wird geschüttelt. Das Bleisulfid ballt sich grösstenteils zusammen und setzt sich auf der Oberfläche der schwereren Flüssigkeit als Häutchen fest. So lange das Blei noch nicht vollständig ausgefällt ist, erscheint die obenstehende wässrige Flüssigkeit noch von kolloidalem Bleisulfid braun gefärbt; sie wird aber farblos und kristallklar, sobald alles Blei als Sulfid abgeschieden ist. Der Endpunkt lässt sich genau erkennen. Die schwere Flüssigkeit ist bisweilen so von der Sulfidschicht überdeckt, dass dieselbe wie flockiges Metall aussieht. Bei Gegenwart von Schwefelsäure und Essigsäure entstehen leicht in Flocken zerreissbare Häutchen, während Ammoniumazetat die Verdichtung des Bleisulfids zu begünstigen scheint.

Bei zu grossen Mengen von Blei ist die Klärung der Flüssigkeit nicht vollständig, man wendet deshalb nicht mehr als 0,2 *g* Blei an,

<sup>1)</sup> The Analyst **37**, 242, (1912); durch Chem. Zentrbl. **83**, II, 455, (1912). — <sup>2)</sup> Chem. Ztg. **32**, 124, (1908). — <sup>3)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **46**, 29, (1907).

oder man fällt grössere Mengen in einem Messkolben unvollständig und ohne Klärungsmittel mit Natriumhydrosulfid aus, füllt zur Marke auf, schüttelt und titriert einen aliquoten Teil der über dem Bleisulfid stehenden trüben Flüssigkeit nach Zusatz des Klärungsmittels zu Ende.

Die Natriumhydrosulfidlösung bereitet man durch Auflösen von 6 g Natriumhydroxyd in 500 *ccm* Wasser, Sättigung der Hälfte mit Schwefelwasserstoff, Hinzufügen der anderen Hälfte und Auffüllen zu 1000 *ccm*.

Kupfer, Silber, Wismut und Kadmium lassen sich auf dieselbe Weise wie das Blei bestimmen, während sich das Zinksulfid nicht verdichten lässt. Letzteres lässt sich aber wahrscheinlich auch bestimmen, indem man die ammoniakalische Zinklösung in einem Messgefäss mit überschüssigem Natriumhydrosulfid versetzt, zur Marke auffüllt und einen Teil der Lösung nach Zusatz von überschüssiger Silber- usw. Lösung, wie beim Blei angegeben, weiterbehandelt.

Zur Titerstellung nimmt man 20 *ccm*  $\frac{n}{10}$ -Metalllösung. Bei Anwendung von Silber muss etwas freie Salpetersäure und Schwefelsäure vorhanden sein, bei Kupfer fügt man 10—20 *ccm* Schwefelsäure von 25° Bé und 200 *ccm* Wasser zu und lässt die erforderliche Menge Natriumsulfid bis auf einen kleinen Rest auf einmal zufließen, ehe man zu Ende titriert. Auf diese Weise vermeidet man eine milchige Schwefelabscheidung, die nicht von Vorteil ist.

Durch Titration der aus Bleisulfat mit Schwefelwasserstoff freigemachten Schwefelsäure führt Fr. Douglas Miles<sup>1)</sup> die volumetrische Bestimmung von Blei aus. Das im Gang der Analyse erhaltene Bleisulfat wird bei 50°C durch kräftiges Schütteln mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser zersetzt, das Bleisulfid abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat wird kurze Zeit gekocht und die freigewordene Schwefelsäure durch Titration mit Natronlauge und Methylrot ermittelt. Kalk stört nicht, bei Gegenwart von Baryt ist aber die Umwandlung des Bleisulfats in Sulfid unvollständig. Beträgt die Barytmenge nicht mehr als 25% vom Blei, so kann man das Bleisulfat in siedender Natronlauge lösen und durch Zusatz von 20%iger Schwefelsäure wieder fällen. Durch Kupfer wird kein merklicher Fehler verursacht, mitgefallenes Eisen muss jedoch durch Auflösen des Bleisulfats in Salzsäure und Wiederabscheidung desselben durch Eindampfen mit Schwefelsäure entfernt werden. Auch Wismut kann dem Bleisulfat durch Kochen mit verdünnten Säuren nicht entzogen werden.

Jodometrisch bestimmt J. Waddell<sup>2)</sup> das Blei in den am häufigsten vorkommenden Bleierzen, indem er es als Bleichromat abscheidet, dasselbe in Salzsäure löst und nach Zusatz von Kaliumjodid das abgeschiedene Jod mit Stärkelösung und Natriumthiosulfat titriert.

<sup>1)</sup> Journ. of Chem. Soc. (London) 107, 988; durch Chem. Zentrbl. II, 807 (1915).

— <sup>2)</sup> The Analyst 41, 270 (1916); durch Chem. Zentrbl. I, 129 (1917).

Kaliumbichromat als Titersubstanz verwenden B. Oddo und A. Beretta<sup>1)</sup> für die Bestimmung des Bleis und der Schwefelsäure in ihren Salzen nach der Methode von Schwarz<sup>2)</sup> mit dem Unterschied, dass nicht Silbernitrat, sondern Diphenylkarbazidazetatpapier als Indikator dient, wobei stets bessere Resultate erhalten werden. Die zu titrierende Bleilösung darf keine freie Mineralsäure enthalten, gegebenenfalls macht man sie durch Zusatz von Ammoniumazetat essigsauer. Der Bleichromatniederschlag selbst übt keine Wirkung auf den Indikator<sup>3)</sup> aus, besser ist es jedoch, wenn man die zwei Tropfen so auf das Filtrierpapier nebeneinander setzt, dass sie sich kreuzen, ohne dass das Bleichromat mit dem Diphenylkarbazidtropfen in Berührung kommt. Die Methode, die gute Resultate bei der Bleibestimmung liefert, lässt sich auch zur Ermittlung des Sulfations mit Erfolg verwenden<sup>3)</sup>.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Bleis als Chromat zieht M. J. A. Müller<sup>4)</sup> der Bichromatmethode von H. Schwarz vor, weil mit der letzteren die Resultate zu niedrig ausfallen, während die gewichtsanalytische Bestimmung als Bleichromat bessere Resultate gibt. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass bei der Titration mit Kaliumbichromat eine der Menge des anwesenden Ammoniumazetats entsprechende grössere oder geringere Menge Blei als Bleisulfat mit niedrigerissen wird, das der Titration entgeht, bei der Gewichtsanalyse aber infolge des annähernd gleich grossen prozentualen Gehalts der beiden Bleiverbindungen an Blei nur einen geringen Fehler bedingt. Je kleiner die Menge des in der Lösung enthaltenen Ammoniumazetats ist, um so grösser wird der durch das Mitfallen des Bleisulfats verursachte Fehler.

Bleiglantz wird zur Bestimmung des Bleis zuerst mit gelbem Schwefelammonium ausgezogen, der Rückstand mit Salpetersäure vollständig oxydiert und abgedampft. Zu dem Abdampfungsrückstand fügt man etwas Salpetersäure und zieht das Silber durch Behandlung mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat aus. Der verbleibende Rückstand wird mit warmer 2%iger Natronlauge wiederholt ausgelaugt, die vereinigten alkalischen Filtrate macht man schwach essigsauer, filtriert, wenn nötig, bringt auf Volumen und titriert in einem Teil der Lösung das Blei. In einer selbst hergestellten Mischprobe, die neben 1,359 g Bleisulfid noch zusammen 1,10 g FeS<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, Quarz, BaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, ZnS, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und Ag<sub>2</sub>S enthielt, fand Müller nach vorstehender Methode nur 1,159 g Pb anstatt der dem Bleisulfid entsprechenden Menge = 1,176 g Pb. Der Fehler wird hier wahrscheinlich durch die grosse Menge der in Lauge unlöslichen Bestandteile verursacht, die

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. **39**, I, 671; durch Chem. Zentrbl. II, 933 (1909). —

<sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **42**, 631 (1903). — <sup>3)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **50**, 188 (1911).

— <sup>4)</sup> Bull. soc. chim. de France [4], **3**, 1131 (1908).

teilweise das Blei mechanisch zurückhalten, aber auch, wie das Eisen, Blei chemisch gebunden enthalten.

Naszierender Wasserstoff reduziert Bleiverbindungen. Darauf gründet Gr. Torossian<sup>1)</sup> ein einfaches Schnellverfahren zu annähernder Bestimmung von Blei. 0,15—0,20 g der Probe werden in einem Aluminiumschälchen mit wenig Salzsäure (1:3) behandelt, bis die Reduktion vollendet ist, dann drückt man das schwammige Blei zusammen, giesst die Säure ab, wäscht mit Wasser nach, trocknet und wägt das Blei.

Der Nachweis kleinster Bleimengen im Wasser gelingt nach W. N. Iwanow<sup>2)</sup> mit saurem Natriumsulfit  $\text{NaHSO}_3$  besser als auf jede andere Weise. Man verwendet hierzu eine 2%ige jedesmal frisch zu bereitende Lösung, die mit Methylorange keine saure Reaktion geben darf.

Bei der Untersuchung von Wasser wird folgendermaßen verfahren: Zu 50 *ccm* des zu untersuchenden Wassers setzt man die gleiche Menge der 2%igen Natriumhydrosulfitlösung, worauf bei Anwesenheit von Blei eine milchig weisse Trübung entsteht. Erfolgt diese erst nach einigen Minuten, so ist der Bleigehalt etwa 1:1 000 000. Kupfer, Silber, Eisen, Nickel, Aluminium, Kalzium und Magnesium beeinflussen die Reaktion nicht, Baryum und Zinn, besonders in Oxydulform, dürfen aber nicht vorhanden sein. Hat man nur Blei z. B. in destilliertem Wasser nachzuweisen, so kann man auch eine 2%ige Lösung von neutralem Natriumsulfit anwenden, letzteres gibt jedoch mit allen angeführten Metallen gleichfalls die Reaktion. Die Empfindlichkeit ist hierbei 1:20 000 000.

Die kolorimetrische Bestimmung kleiner Bleimengen gelingt nach M. Siegfried und W. Pozzi<sup>3)</sup> gut, wenn man die mit Salzsäure schwach angesäuerte Flüssigkeit mit ein wenig Gummi arabicum versetzt und dann Schwefelwasserstoff zufügt. Die so erhaltene Braunfärbung wird mit der in einer Lösung von bekanntem Bleigehalt in gleicher Weise erzielten im Kolorimeter von Duboscq verglichen. Eisen und Mangan beeinflussen die Resultate in keiner Weise.

H. W. Woudstra<sup>4)</sup> hat Versuche über die Genauigkeit kolorimetrischer Bleibestimmungen ausgeführt. Die 0,1—1 *mg* Blei enthaltenden Lösungen wurden in einer Verdünnung von 125 *ccm* 1 Stde. lang mit Schwefelwasserstoff behandelt und über Nacht stehen gelassen. Das Bleisulfid wurde abfiltriert, ausgewaschen, in wenig heisser Salpetersäure D. 1,20 gelöst, die Lösung verdampft und der Abdampfungsrückstand mit 2 *ccm* gesättigter Natriumazetatlösung übergossen. Die mit etwas Wasser verd. Lösung wurde in ein Kolorimeterrohr gespült,

<sup>1)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. **8**, 331 (1916); durch Chem Zentrbl. **89**, I, 477 (1918). — <sup>2)</sup> Chem. Ztg. **38**, 450 (1914). — <sup>3)</sup> Biochem. Ztschrift. **61**, 149 (1914); durch Chem Zentrbl. **85**, I, 1899 (1914). — <sup>4)</sup> Ztschrift. f. anorg. Chem. **58**, 168 (1908).

mit 10 *ccm* gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser und 10 *ccm* Kaliumhydroxydlösung versetzt. In das andere Kolorimeterrohr kamen zu denselben Reagenzien einige *ccm* einer Bleinitratlösung von bekanntem Gehalt.

Zur Einstellung auf gleiche Farbe benutzte Woudstra ein Niveaufäss, das mittels eines Kautschukschlauches mit dem Vergleichskolorimeter verbunden und an einem Stativ bewegbar befestigt war. Durch Heben oder Senken des Gefässes konnte der gewünschte Farbenton in dem Vergleichsrohr erhalten werden. Im Mittel von 10 Versuchen ergab sich eine Differenz von  $-18\%$  bis  $+70\%$  der angewandten Bleimenge. Wenn bei einer weiteren Versuchsreihe die Menge des anwesenden Eisens das Zehnfache der Bleimenge betrug, war die Differenz am grössten ( $+70\%$ ), bei Abwesenheit von Eisen  $+40\%$  für dieselbe Bleimenge.

Die Versuche wurden nun unter Anwendung grösserer Wassermengen fortgesetzt, wobei das Bleisulfid nach dem etwas abgeänderten Kühnschen<sup>1)</sup> Verfahren abgeschieden wurde.

Woudstra führt die Koagulation des aus 5 Liter Wasser ausgefallten<sup>2)</sup> Bleisulfids ebenso rasch aber bequemer wie Kühn, der Asbest und Natriumnitrat benutzt, durch Zusatz von etwas Asbest, 10 *g* Baryumchlorid und darauffolgendes energisches Rühren aus. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. ist das Bleisulfid filtrierbar. Das auf dem Asbestfilter gesammelte Bleisulfid wird 5 Minuten lang mit 2 *ccm* 38%iger heisser Salzsäure behandelt, mit heissem Wasser nachgewaschen und die Bleichloridlösung zur Trockne verdampft. Der Abdampfungsrückstand wird mit 2 Tropfen Salzsäure befeuchtet, mit Wasser auf 125 *ccm* verdünnt; in die Lösung leitet man Schwefelwasserstoff und lässt über Nacht stehen. Das abgeschiedene Bleisulfid wird abfiltriert, ausgewaschen, in heisser starker Salzsäure gelöst und die Lösung zur Trockne verdampft. Den Rückstand befeuchtet man nun mit etwas Königswasser, dampft nochmals zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und bringt diese Lösung in das Kolorimeter.

Bei Anwendung von eisenhaltigem Asbest verursacht das Eisen viel zu hohe Resultate. Man bewirkt deshalb die ursprüngliche Bleisulfidfällung besser mit einer Lösung von 8 *g* Natriumsulfid und 50 *ccm* 38%iger Salzsäure, die mit Wasser auf 500 *ccm* verdünnt sind. Nach vorstehender Methode lassen sich Mengen von 0,05 *mg* Blei noch mit ziemlicher Sicherheit kolorimetrisch bestimmen, aber nicht nach dem von Kühn ausgearbeiteten jodometrischen Verfahren, bei welchem die Fehlergrenzen für solch geringe Bleimengen zu gross sind.

Die aus saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff erzeugte Bleisulfidfällung eignet sich infolge des ins Graue schimmernden braunen Farbtones nicht so sehr zum kolorimetrischen Vergleich, wie die in alkalischer

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 46, 62, (1907). — <sup>2)</sup> Zur Fällung diente eine Lösung von 8 *g* Natriumsulfid in 500 *ccm* Wasser, die mit 25 *ccm* Eisessig versetzt war.



Lösung bei Gegenwart organischer Substanzen, speziell Cyanwasserstoffsäure, erzeugte schokoladenfarbene Tönung, welche aber bei Gegenwart kleinster Mengen von Eisen einen gelben oder grünlichen Schimmer aufweist und so die genaue Bestimmung des Bleis erschwert oder auch unmöglich macht. Zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Bleimengen macht J. M. Wilkie<sup>1)</sup> Mitteilungen. Teed<sup>2)</sup> versuchte die ungünstige Einwirkung des Eisens durch Zusatz von Weinsäure und Kaliumcyanid zu der schwach ammoniakalisch gemachten Lösung zu beheben. J. M. Wilkie fand jedoch später, dass eine Eisenoxyd und Blei enthaltende Lösung nach Zusatz von Kaliumcyanid mit Ammoniak eine Fällung gab, die sich selbst beim Kochen mit überschüssigem Kaliumcyanid nicht wieder auflöste, und im Filtrat von dieser Fällung war kein Blei mehr nachweisbar. Derselbe Versuch, unter Zusatz von Weinsäure wiederholt, ergab zwar mit Ammoniak keine Fällung, aber die Flüssigkeit war stark gelb gefärbt und entfärbte sich nicht beim Kochen. Durch weitere Versuche wurde nun festgestellt, dass bei Gegenwart von Ferroion die vorstehend angegebenen Misstände nicht auftreten. Ferroion wird am besten mit Natriumthiosulfat, das leicht bleifrei zu erhalten ist, reduziert. Weinsäure und Zitronensäure verhindern die reduzierende Wirkung von Natriumthiosulfat auf Ferroion und erzeugen mit nur 0,1 mg Ferroion eine so starke Färbung der Versuchsflüssigkeit, dass die durch Bleisulfid entstandene Braunfärbung nicht mehr zu erkennen ist. Aus demselben Grunde muss die zu untersuchende Flüssigkeit auch schon farblos sein, bevor man Alkalisulfid zusetzt. Die Vorbereitung zu der kolorimetrischen Prüfung führt man deshalb wie folgt aus: Die zu prüfende Lösung muss, wenn nötig, mit wenig Säure schwach, aber deutlich angesäuert werden, dann fügt man 1 *ccm* 10%iger Kaliumcyanidlösung und Ammoniak in beträchtlichem Überschuss zu. Wenn die Flüssigkeit farblos bleibt, kann man jetzt einige Tropfen Natriumsulfidlösung zusetzen, ist sie aber gefärbt, so ist Eisen zugegen. Ist dasselbe als Ferroion vorhanden, so verschwindet die Farbe beim Kochen, anderenfalls enthält die Lösung Ferroion, und man muss dasselbe in einer neuen Probe zuerst reduzieren. Die schwach saure Lösung wird, dem vorhandenen Eisen entsprechend, mit wenigen Tropfen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  versetzt und langsam zum Kochen erhitzt. Wenn die Färbung nach einigem Stehen nun plötzlich verschwindet, setzt man etwas Kaliumcyanid zu, dann Ammoniak und verfährt weiter wie angegeben.

Die stark entwickelte Fähigkeit des Eisens, Blei zurückzuhalten, kann vorteilhaft zur Herstellung bleifreier Reagenzien benutzt werden. Ist doppelt so viel Eisen als Blei vorhanden, so enthält die betr. Lösung nach der Fällung mit Ammoniak weder Eisen noch Blei, und dem Niederschlag kann durch Kochen mit Kaliumcyanid keines von beiden entzogen werden.

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 29, 7 (1910). — <sup>2)</sup> Analyst 17, 142 (1892); vergl. diese Ztschrift. 42, 647 (1903).

A. V. Elsdon und J. F. Stansfield<sup>1)</sup> machen von diesem Verhalten des Ferrihydroxyds zum Blei bei der Bestimmung der letzteren Gebrauch, indem sie das in geringer Menge vorhandene Blei aus einer Lösung zusammen mit wenig Eisenhydroxyd ausfällen, den Niederschlag in Säure lösen und das Blei, nach Reduktion des Ferriions mit Natriumthiosulfat, als Molybdat abscheiden. In Gegenwart von Ferriion kann Blei nicht direkt als Molybdat einwandfrei gefällt werden, weil freie Mineralsäuren die Ausfällung erschweren und in essigsaurer Lösung Eisen mitfällt. Ist aber Eisen als Ferroion vorhanden, so kann man das Blei aus essigsaurer Lösung fällen, ohne dass eine nennenswerte Menge Eisen mitgefällt wird. Bei doppelter Fällung erhält man reines Bleimolybdat. Man verfährt folgendermaßen: Zu der das Blei enthaltenden Lösung fügt man, falls kein oder nur wenig Eisen vorhanden ist, so viel Eisenchloridlösung zu, dass das Verhältnis des Eisens zum Blei nicht unter 10:1 ist. Man macht jetzt mit Ammoniak alkalisch, kocht und filtriert. Den Niederschlag löst man in der nötigen Menge heisser konz. Salzsäure und wäscht mit heissem Wasser nach, bis Filtrat und Waschwasser etwa 75 *ccm* betragen. Hierzu setzt man vorsichtig Ammoniak, bis ein geringer dauernder Niederschlag entsteht, der mit  $\frac{1}{2}$  HCl wieder in Lösung gebracht wird, dann gibt man krist. Natriumsulfid zu. Für je 0,01 *g* Fe wendet man 2 *ccm*  $\frac{1}{2}$  HCl, aber nicht unter 10 *ccm* und 0,2 *g* Natriumsulfid, aber wenigstens 1 *g* an. Die Lösung wird nun erwärmt, bis das Eisenoxyd reduziert ist und ohne das Schwefeldioxyd zu verjagen mit 10—20 *ccm* 10%iger Ammoniumazetatlösung versetzt, zum Kochen erhitzt und schliesslich vorsichtig unter stetem Umrühren mit 10—20 *ccm* 5%iger Ammoniummolybdatlösung das Blei gefällt. Nach weiterem kurzen Kochen filtriert man den Niederschlag rasch ab, wäscht ihn 2—3 mal mit heissem Wasser aus, löst ihn in 10 *ccm* heisser konz. Salzsäure und wäscht bis auf 50 *ccm* aus. Zu der Lösung gibt man einige Tropfen 5%iger Weinsäurelösung und neutralisiert hierauf nach Zusatz von etwas Lackmuslösung mit Ammoniak. Die neutrale Lösung wird mit einigen Tropfen HCl und etwas Ammoniumazetat versetzt, kurze Zeit gekocht und der entstandene Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, mit dem Filter verascht und gewogen. Vorhandenes Zinn, Antimon und Phosphor gehen mit dem Blei zusammen teilweise oder ganz in den Eisenniederschlag. Zinn, Antimon, und Blei kann man aus schwach salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff fällen und die Sulfide mit Schwefelammonium trennen. Das ungelöste Bleisulfid löst man am besten in bromhaltiger Salzsäure und bewirkt in dieser Lösung die Fällung als Molybdat.

In eisenfreien Legierungen, Messing, Phosphorbronze usw., die nur geringe Mengen Blei enthalten, verfährt man zur Bestimmung desselben so, dass die salpetersaure Lösung der Legierung nach Entfernung des Stannihydroxyds mit der genügenden Menge Eisen versetzt und das Blei

<sup>1)</sup> Journ. of. Chem. Soc. (London) 103, 1039 (1913).

auf vorstehende Weise bestimmt wird. Die »Eisen-Molybdat«-Methode gibt gegenüber der Abscheidung des Bleis als Sulfat bessere Resultate.

Eine einfache Methode zur Trennung von Blei und Eisen beruht auf der Abscheidung des Eisens durch Erhitzen der Nitrate, wobei unlösliches basisches Ferrinitrat entsteht, das Bleinitrat dagegen keine Zersetzung erleidet und mit Wasser ausgelaugt werden kann. Nach J. F. Sacher<sup>1)</sup> löst man von der zu untersuchenden Probe 1—2 g in einem Becherglas mit Salpetersäure D. 1,15 und erhitzt auf dem Wasserbad, bis alle Salpetersäure verdampft ist. Zweckmäßig trocknet man noch 15—20 Minuten bei 100° C, setzt nach dem Abkühlen etwa 50 *ccm* heisses Wasser zu, erwärmt kurze Zeit unter zeitweiligem Umrühren und lässt erkalten. Den unlöslichen Rückstand filtriert man ab, löst ihn in Salzsäure und bestimmt das Eisen in der Lösung. Das bleihaltige Filtrat wird auf bekannte Weise weiter verarbeitet. Enthält die zu untersuchende Substanz durch Säuren zersetzbare Silikate (z. B. Bleisilikat), so erhitzt man die Probe nach dem Verdampfen der Salpetersäure besser bei 125—130° C im Trockenschrank, wobei das Bleinitrat noch keine Zersetzung erleidet. Bleisulfat kann aus dem unlöslichen Rückstand mit Ammoniumazetat ausgezogen werden. Die Abscheidung des Eisens ist so vollkommen, dass im Filtrat mit Kaliumrhodanid nichts mehr nachzuweisen ist.

Angaben über die Untersuchung von Mennige macht A. P. West<sup>2)</sup>. Handelsmennige enthält meist einige % freies Bleioxyd neben anderen Verunreinigungen. Um die unlöslichen Bestandteile zu bestimmen, behandelt man 2 g mit 100 *ccm* 10%iger Salpetersäure unter Zusatz von etwas Rohrzuckerlösung, um das Bleisuperoxyd zu reduzieren. Das freie Bleioxyd wird durch Kochen von  $\frac{1}{2}$  g Substanz mit 100 *ccm* 10%iger Bleinitratlösung ermittelt. Um den Gehalt an Bleisuperoxyd und gebundenem Bleioxyd zu bestimmen, erwärmt man  $\frac{1}{2}$  g Mennige  $\frac{1}{2}$  Stde. lang mit 100 *ccm* 10%iger Salpetersäure. Das Bleisuperoxyd bleibt hierbei ungelöst und wird mit samt den anderen unlöslichen Bestandteilen auf einen Goochtiiegel abfiltriert und gewogen. Zieht man hiervon den vorher ermittelten unlöslichen Teil der Probe ab, so erhält man den Gehalt an Bleisuperoxyd. Das Filtrat von Bleisuperoxyd plus Unlöslichem wird mit 20 *ccm* Schwefelsäure (1 : 5) eingedampft, bis zum Auftreten von weissen Dämpfen stärker erhitzt, nach dem Erkalten mit etwas Wasser verdünnt und durch Zusatz von 100 *ccm* 75%igem Alkohol das Bleisulfat vollständig abgeschieden. Dasselbe wird abfiltriert, zur Wägung gebracht und zweckmäßig durch Behandlung mit Ammoniumazetat auf Reinheit geprüft, bezw. nochmals als Bleisulfat abgeschieden. Aus dem Gewicht des erhaltenen Bleisulfats ergibt sich der Gesamtgehalt an Bleioxyd; zieht man hiervon das freie Bleioxyd ab, so erhält man die Menge des gebundenen Bleioxyds. Bleisuperoxyd

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. **41**, 245 (1917). — <sup>2)</sup> The Philippine Journ. of science **8** A. 429 (1913); durch Chem. Zentrbl. **85**, II, 508 (1914).

plus gebundenes Bleioxyd gibt den Gesamtgehalt an Mennige. Unter Berücksichtigung des gefundenen ungebundenen Bleioxyds kann man den Gehalt an  $Pb_3O_4$ , bezw.  $Pb_4O_5$  feststellen, bezw. mit Hilfe einer dem Original beigelegten Tabelle entnehmen.

Handelsmennige enthält nach den Angaben des Verf. 5,36—41,36% freies Bleioxyd, 51,85—83,14%  $Pb_3O_4$  und 6,41—20,37%  $Pb_4O_5$ .

Eine Schnellmethode zur Analyse von Rot- und Orangebleierz besteht darin, dass die Probe mit verd. Salpetersäure behandelt, das ungelöst bleibende Bleisuperoxyd mit Perhydrol zersetzt und der Überschuss des letzteren mit n-KMnO<sub>4</sub> titriert wird. Nach J. A. Schaeffer<sup>1)</sup> verfährt man dabei folgendermaßen: 1 g Mineral wird mit 15 ccm Salpetersäure D. 1,2 so lange digeriert, bis die rote Mennigfarbe verschwunden ist. Dann gibt man 10 ccm etwa 1%iges Perhydrol zu, rührt bis zur vollständigen Zersetzung um, verdünnt mit Wasser auf etwa 250 ccm und titriert sofort den Perhydrolüberschuss mit n-KMnO<sub>4</sub> zurück. Der Wirkungswert des Perhydrols muss unter Anwendung derselben Reagenzien ermittelt werden. Aus der Differenz beider Titrations berechnet man den Gehalt an Bleisuperoxyd.

Die Bleibestimmung in kalkhaltigen Eisenerzen kann nicht derart erfolgen, dass das Erz nach der Oxydation mit roter rauchender Salpetersäure mit Schwefelsäure eingedampft, das so erhaltene Bleisulfat abfiltriert, mit ammoniakalischer Ammoniumazetat- oder Tartratlösung gelöst und mit Schwefelsäure und Alkohol wieder ausgefällt wird, denn der Kalk, bezw. das Kalziumsulfat fällt auch hier wieder mit. Auch eine vorherige Extraktion des Kalziumsulfats mit viel heissem Wasser führt infolge der Löslichkeit des Bleisulfats nicht zum Ziel. Nach H. Rubricius<sup>2)</sup> verfährt man in solchen Fällen so, dass 10 g des feinst gepulverten Erzes in einem schmalen, hohen, etwa 170 ccm fassenden, mit einem Uhrglas bedeckten Becherglas mit etwa 50 ccm roter rauchender Salpetersäure versetzt werden. Man erhitzt nun gelinde und steigert die Temperatur, sobald die heftige Gasentwicklung aufgehört hat, allmählich bis zum Kochen der Flüssigkeit. Entwickeln sich keine roten Dämpfe mehr, so kocht man auf etwa 20—25 ccm ein, d. h. bis der Rückstand dickflüssig geworden ist. Nach dem Erkalten nimmt man das Uhrglas ab, verdünnt den Inhalt des Becherglases auf etwa 120—130 ccm und filtriert. Zweckmäßig nimmt man hierzu ein grosses, etwa 18 cm Faltenfilter, das man nur bis zur Hälfte vollfüllt, um ein Heraufkriechen des äusserst fein verteilten, der Hauptsache nach aus Eisenoxyd bestehenden unlöslichen Rückstandes zu vermeiden. Das nach dem Auswaschen des Filters etwa 250—300 ccm betragende Filtrat kocht man, um den grössten Teil der freien Salpetersäure zu verjagen, auf etwa 20—25 ccm ein, verdünnt die Lösung mit etwa 200—300 ccm

<sup>1)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. 8, 237 (1916); Chem. Zentrbl. II, 240, (1916). —  
<sup>2)</sup> Chem. Ztg. 41, 909 (1917).

Wasser und erwärmt. Alsdann versetzt man mit Ammoniak, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, den man mit wenig konz. Salzsäure wieder auflöst, und erhitzt die saure Lösung zum Kochen. In die kochende Flüssigkeit wird allmählich kristallisiertes Natriumsulfid eingetragen und bis zur Klärung gekocht; sollte hierbei infolge Säuremangels Ferrosulfid mitfallen, so muss dasselbe durch Zusatz von Salzsäure wieder in Lösung gebracht werden. Der entstandene Sulfidniederschlag wird samt dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert, mit verd. heisser Salpetersäure behandelt, und aus der hierbei erhaltenen Lösung das Blei durch Eindampfen mit Schwefelsäure abgeschieden und zur Wägung gebracht. Ein besonderer Vorteil des Verfahrens beruht in dem Wegfall des lästigen Arbeitens mit Schwefelwasserstoff. Für die Untersuchung bleiarmer und kalkreicher Eisenerze ist die vorstehende Methode besonders geeignet.

Für Bleierze und Aufbereitungsprodukte, die das Blei als Sulfid, Karbonat oder Sulfat und als Begleitminerale und Gangarte geringe Mengen von Silberglanz, Pyrit, Chalkopyrit ( $\text{CuTeS}_2$ ), Zinkblende, Arsen- und Antimonverbindungen, in wechselnden Mengen Gips, Kalzit ( $\text{CaCO}_3$ ), Quarz, Schwerspat, Ton- und Grauwackenschiefer u. a. enthalten, empfiehlt W. Stahl<sup>1)</sup> eine andere Arbeitsweise.

Durch eine qualitative Untersuchung stellt man zuerst fest, ob die Substanz reichlich Kalk enthält, und ob dieser als Sulfat oder Karbonat vorhanden ist.

Ist der Kalk als Sulfat vorhanden, so versetzt man die abgewogene Substanz mit 500 *ccm* destilliertem Wasser, das etwas Ammoniumchlorid und einige Krümchen Kaliumsulfid enthält. Ersteres begünstigt die Auflösung des Kalziumsulfates und letzteres schlägt u. a. auch etwa gelöstes Blei als Sulfid wieder nieder. Bei 1—2stündigem Digerieren bei etwa 40 ° C hat sich fast alles Kalziumsulfat gelöst. Man filtriert alsdann, wäscht den unlöslichen Rückstand auf dem Filter mit warmem, etwas kaliumsulfidhaltigem Wasser aus, durchsticht das Filter und spült den Rückstand mit Salpetersäure in eine geräumige Porzellanschale. Das Filter wird vorsichtig in einem Porzellantiegel verascht und die Asche zu dem Rückstand in die Schale gegeben.

Wenn der Kalk als Karbonat oder als Karbonat und Sulfat vorhanden ist, muss man die Probe mit 500 *ccm* Wasser und einer genügenden Menge Salpetersäure 1—2 Stdn. bei etwa 40 ° C digerieren, um die Kalksalze in Lösung zu bringen. Hierauf vertreibt man die etwa noch gelösten Stickoxyde durch einen Luftstrom, verdünnt die Lösung mit kaltem Wasser und fällt das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff als Bleisulfid aus. Dasselbe bringt man nach dem Abfiltrieren und Auswaschen quantitativ unter Verarbeitung des Filters wie oben in die Schale, welche mit einem Uhrglas bedeckt wird.

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. **42**, 79, 317 (1918).

Den Schaleninhalt oxydiert man nun, wie üblich, mit chlorfreier Salpetersäure, bezw. roter rauchender Salpetersäure, scheidet das Blei durch Abrauchen mit Schwefelsäure als Sulfat vollständig ab und behandelt letzteres nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumtartrat, die etwas Ammoniak enthält. Kieselsäure, Schwerspat usw. bleiben ungelöst, während die mit dem Blei in Lösung gegangene Antimonsäure bei der Wiederausfällung des ersteren mit Schwefelsäure und Alkohol durch die Weinsäure in Lösung gehalten wird. Das reine Bleisulfat wird nun auf bekannte Weise als solches gewogen.

Bei Schachtelofenschlacken ist der Königswasseraufschluss zwecks rascher titrimetrischer Bleibestimmung nicht geeignet, da die langsame Entwässerung der Kieselsäure zu viel Zeit in Anspruch nimmt. Fr. S. Schimerka<sup>1)</sup> hat deshalb folgendes Verfahren ausgearbeitet. Man kocht 2 g Schlacke in einem Kolben mit 15 *ccm* Wasser, setzt unter Umschütteln 5 *ccm* starke Salzsäure und dann sofort 140 *ccm* kaltes Wasser und 50 *ccm* Schwefelwasserstoffwasser zu, verstopft den Kolben und schüttelt  $\frac{1}{4}$  Minute lang. Kupfer und Blei fallen aus, etwa mitfallendes Zinksulfid stört nicht. Man muss genau, wie angegeben, verfahren, sonst scheidet sich gelatinöse Kieselsäure ab, die eine Filtration unmöglich macht. Den Sulfidniederschlag saugt man auf ein Asbestfilter ab, wäscht ihn zweimal mit Wasser aus, bringt die Sulfide in ein Porzellanschälchen, worin sie mit einem Gemisch von 8 *ccm* Schwefelsäure und 2 *ccm* Salpetersäure abgeraucht werden. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 40 *ccm* Wasser, kocht, um Eisensalze zu lösen, filtriert durch Asbest und wäscht aus. Das auf dem Filter befindliche Bleisulfat wird mit 5 *ccm* gesättigter Ammoniumazetatlösung in Lösung gebracht, die Lösung mit 50 *ccm* Wasser verdünnt, gekocht, umgeschüttelt und das Blei mit Ammoniummolybdat und Tannin titriert<sup>2)</sup>. Der ganze Versuch soll in 9 Minuten ausführbar sein.

In Verzinnungsbädern, Verzinnungen und Lötzinn kann das Blei derart bestimmt werden, dass man die erhaltene neutrale Bleinitratlösung in überschüssige Kaliumbichromatlösung (nicht umgekehrt) einfließen lässt. Es bildet sich hierbei neutrales reines Bleichromat und es genügt, den Überschuss an Bichromat zurückzubestimmen, um die Menge des vorhandenen Bleis zu erhalten. Nach den Angaben von P. Breteau und P. Fleury<sup>3)</sup> schmilzt man die Probe mit einem Gemisch von Natriumkarbonat und Schwefel. Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser geht das Zinn in Lösung, während Blei, Eisen, Kupfer usw. zurückbleiben. Die unlöslichen Sulfide werden in bromhaltiger Salzsäure gelöst, die Lösung gekocht, Ferriion mit Schwefel-

<sup>1)</sup> Eng. and Min. Journ. 89, 467 (1910); durch Chem Ztg 34, R. 176 (1910).

— <sup>2)</sup> Siehe oben S. 80. — <sup>3)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. (7) 10: 265 (1914); durch Chem. Zentrbl. 86, I, 637 (1915); s. auch diese Ztschrft. 58, 305 (1919).

dioxyd zu Ferroion reduziert, nach Zusatz von überschüssigem Kaliumcyanid wird mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht und das Blei mit Natriumhydrosulfid ausgefällt. Um das Blei in vollkommen neutraler Lösung zu erhalten, löst man das ausgefällte Bleisulfid in verd. Salpetersäure, dampft die Lösung zur Trockne und erhitzt den Rückstand 1 Stde. lang auf 130—150° C. Nach Zusatz von etwas Wasser dampft man nochmals zur Trockne, löst das Salz jetzt in 5 *ccm* Wasser und beseitigt den letzten Rest freier Salpetersäure durch Zusatz eines kleinen Kristalls von Natriumazetat. Diese neutrale Bleilösung trägt man allmählich in 25 *ccm* Kaliumbichromatlösung, von welcher 5 *ccm* 0,001 *g* Blei entsprechen, ein, setzt etwa 0,1 *g* fein zerteilten Asbest zu, schüttelt um und trennt den Niederschlag von der Lösung durch Zentrifugieren oder Filtration. In dem auf 100 *ccm* aufgefüllten Filtrat wird der Überschuss an Kaliumbichromat auf jodometrischem oder kolorimetrischem Wege zurückbestimmt, nachdem man sich mit Diphenylkarbazidreagenz (von Cazeneuve) vorher in 5 *ccm* der Lösung überzeugt hat, dass tatsächlich Bichromat im Überschuss vorhanden ist. Ist dies nicht der Fall, so muss das noch unausgefällte Blei durch erneuten Zusatz von Kaliumbichromat unter Beobachtung derselben Arbeitsweise vollständig ausgefällt werden.

Zur Bestimmung von Blei in Lot und der Verzinnung von Konservendbüchsen löst v. Della Croce<sup>1)</sup> 0,5 *g* Lot in Salpetersäure, dampft die Lösung ein, nimmt mit 2—3 Tropfen Ammoniak und 10 *ccm* Wasser auf, setzt Kaliumbichromat zu und titriert den Überschuss desselben mit Ferrosalz und Ferricyankalium zurück. Eisenhaltiges Lot wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak abgestumpft und warm mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag wird auf Blei weiter wie oben verarbeitet; in dem Filtrat kann das Eisen bestimmt werden. Eisen- und bleireiche Verzinnung wird in Salzsäure gelöst und wie Lot weiter behandelt. Bleiarne Verzinnungen werden in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert, auf 25 *ccm* verdünnt und das Blei durch Zusatz von 20 *ccm* Schwefelsäure ausgefällt und wie üblich bestimmt. In dem Filtrat vom Bleisulfat, das sich auf Zusatz von Alkohol nicht trüben darf, kann man das Eisen ermitteln.

Die Bleibestimmung in Legierungen gründen W. Elborne und C. M. Warren<sup>2)</sup> auf die Unlöslichkeit von Bleichlorid in absol. Alkohol. 1 *g* feiner Späne werden mit 50 *ccm* konz. Salzsäure während 24 Stdn. in der Kälte behandelt. Erfolgt hierbei noch keine vollständige Zersetzung, so bewirkt man diese durch gelindes Erwärmen. Die erhaltene Lösung dampft man auf dem Wasserbad in einem gewogenen Porzellanschälchen zur Trockne und lässt dasselbe im Exsikkator erkalten. Den Salzurückstand zieht man unter gutem Umrühren wiederholt mit absol.

<sup>1)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 14, 245 (1909); durch Chem. Zentrbl. 80, II, 864 (1909). — <sup>2)</sup> Chem. News 98, 1; durch Chem. Zentrbl. 79, II, 637 (1908).

Alkohol aus, filtriert die alkoholischen Auszüge durch ein gewogenes Papierfilter und wäscht dieses vollständig aus. Das Porzellanschälchen samt Filter und dem darin befindlichen Bleichlorid trocknet man 3 Stdn. im Wasserbadtrockenschrank bei  $100^{\circ}\text{C}$  und wägt nach dem Erkalten. Die Differenz ergibt das Bleichlorid.

S. Holzmann<sup>1)</sup> behandelt Blei-Zinnlegierungen in einer bedeckten, 200 *ccm* fassenden Platinschale mit Salpetersäure D. 1,41 auf dem Wasserbade, dampft zur Trockne, wiederholt dies noch dreimal mit Salpetersäure, füllt die Schale zu  $\frac{3}{4}$  mit 10%iger Salpetersäure und elektrolysiert, ohne von dem ungelöst gebliebenen Stannihydroxyd abzufiltrieren, unter Einsatz einer kleineren Platinschale mit mättierter Aussenseite. Zeigt sich beim Senken der Anode keine erneute Ausscheidung von Bleisuperoxyd, so ist die Fällung beendet. In diesem Fall wäscht man die Schale mit Wasser, spült sie mit Alkohol und Äther nach und trocknet sie 15 Min. bei  $100^{\circ}\text{C}$ . Die letzten Reste von Wasser entfernt man durch vorsichtiges Erhitzen der Schale von innen heraus.

Eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung von Eisen und Kupfer in Rohblei, Mennige und Bleikarbonat wird von B. S. White<sup>2)</sup> angegeben. Das Eisen wird aus der salpetersauren Lösung der Proben, nach Abscheidung des Bleis durch Schwefelsäure, mit Ammoniak ausgefällt und nach Wiederauflösung des Niederschlags als Rhodanid kolorimetrisch bestimmt. Aus dem Filtrat von Ferrihydroxyd wird das Kupfer aus schwach saurer Lösung mit Ferrocyankalium niedergeschlagen, die Fällung mit Ammoniak zersetzt und die Lösung nach dem Ansäuern ebenfalls der kolorimetrischen Probe unterworfen. Da Eisen und Kupfer in derselben Analyse bestimmt werden, kann die Ausführung derselben in 30—40 Minuten erfolgen. Die Resultate sind genau.

Bei der Untersuchung von raffiniertem Blei oder daraus hergestellten Bleiverbindungen, die nur einen geringen Prozentsatz Eisen und Kupfer enthalten, muss die Einwage entsprechend gross sein. Von raffinierten Proben werden 30 *g* angewandt, bei rohem oder unraffiniertem Material genügen schon 10 *g*.

Für die Untersuchung von Rohblei, Bleioxyd und Bleikarbonat wird die gut zerkleinerte Einwage in einem 400 *ccm* Becherglas durch allmählichen Zusatz geringer Mengen von warmer Salpetersäure (1:1) in Lösung gebracht. Scheidet sich Bleinitrat hierbei ab, so wird dasselbe durch Zusatz von warmem Wasser wieder aufgelöst. Man fügt nun unter ständigem Umrühren 32 *ccm* Schwefelsäure (1:1) zu, lässt das ausgefallte Bleisulfat absitzen und dekantiert die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter ab. Man wäscht einige Male

<sup>1)</sup> Pharm. Zentralhalle 49, 417 (1908). — <sup>2)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. 7, 1035 (1915).



durch Dekantation mit warmem Wasser aus, bringt den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn vollends aus. Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisiert, mit noch 4 *ccm* davon versetzt, kurze Zeit gekocht, filtriert. Das Filtrat wird zur Kupferbestimmung verwandt (s. u.), der Niederschlag von Ferrihydroxyd wird mit warmem Wasser gut ausgewaschen und mit Salzsäure (1:1) in Lösung auf 300 *ccm* Volumen gebracht. 10 *ccm* dieser Lösung werden in einem 100 *ccm* Nesslerzylinder mit 3 Tropfen Salpetersäure versetzt, 10 *ccm* Ammoniumrhodanidlösung (1:15) zugegeben und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die Vergleichsprobe bereitet man nach Schaeffer<sup>1)</sup> unter Anwendung einer ferrofreen Ferriammoniumsulfatlösung, hergestellt durch Auflösen von 0,7022 g Ferroammoniumsulfat in Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure, Kochen und Hinzufügen von so viel Kaliumpermanganat, dass alles Ferroion oxydiert ist. Die Lösung darf nicht im geringsten gefärbt sein, da sonst die kolorimetrische Bestimmung misslingt. Nach dem Abkühlen bringt man die Lösung auf 1 Liter. 1 *ccm* hiervon entspricht 0,0001 g Eisen. Zum Zweck der Kupferbestimmung wird das vorher erwähnte Filtrat vom Ferrihydroxyd mit reiner Salzsäure neutralisiert, 2 Tropfen davon im Überschuss zugegeben nebst 10 Tropfen Kaliumferrocyanidlösung (1:10), und der entstandene Niederschlag von Ferrocyanokupfer auf ein Doppelfilter abfiltriert. Ohne weiter auszuwaschen, löst man ihn auf dem Filter durch abwechselnde Behandlung mit kleinen Mengen Ammoniak und heissem Wasser und wäscht auf 30—40 *ccm* aus. Das ammoniakalische Filtrat wird mit Salzsäure (2 Tropfen im Überschuss) ganz schwach angesäuert, in einen 100 *ccm* Nesslerzylinder gebracht und kolorimetrisch nach der modifizierten Carnellyschen Methode<sup>2)</sup> bestimmt.

Zu diesem Zweck gibt man in einen zweiten Nesslerzylinder 10 *ccm* verd. Ammoniumchloridlösung, 2 Tropfen konz. Salzsäure, 1 *ccm* Kaliumferrocyanidlösung (40 g/l) und 90 *ccm* Wasser und setzt dann von der Normalkupferlösung so lange zu, bis Farbgleichheit besteht.

Als Vergleichsflüssigkeit dient eine Lösung von 0,393 g  $\text{Cu SO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ /l. 1 *ccm* davon entspricht 0,0001 g Kupfer.

Zur Untersuchung von Mennige werden 30 g vorsichtig nach und nach mit 40 *ccm* Salpetersäure (1:1) versetzt. Nach erfolgter Zersetzung wird das Bleisuperoxyd unter beständigem Umrühren durch allmählichen Zusatz von 3%igem Wasserstoffsuperoxyd oder pulverförmigem Natriumsulfit reduziert, gekocht, bis vollständige Lösung erfolgt ist und weiter damit verfahren, wie unter Robblei angegeben.

Enthalten die zu untersuchenden Proben viel Zink, so wird das Filtrat von Ferrihydroxyd, vor der Ferrocyanokupferfällung, schwach essigsauer gemacht, 5 *ccm* 8%ige Natriumammoniumphosphatlösung zugegeben, gekocht, filtriert und in dem Filtrat das Kupfer ausgefällt usw.

<sup>1)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. 4, 659 (1912). — <sup>2)</sup> Suttons „Volumetric Analysis“, S. 204 und Mellor I, S. 355.

Blei hat, wenn es nicht in zu grosser Menge zugegen ist, auf die Genauigkeit der kolorimetrischen Kupferbestimmung keinen Einfluss. Macht sich bei der Prüfung etwas weisses Ferrocyanblei bemerkbar, so fügt man auch zu der Vergleichslösung eine geringe Menge einer sehr verdünnten Bleinitratlösung, wodurch dieser Übelstand behoben wird. Sämtliche anzuwendenden Reagenzien müssen natürlich frei von Eisen und Kupfer sein, auch darf man nur Lackmuspapier zur Prüfung nehmen, da andere Indikatoren, einmal zugesetzt, die Endfarbe beeinflussen.

Hartmann.

### III. Chemische Analyse organischer Körper.

#### 2. Qualitative und quantitative Analyse.

Zum mikrochemischen Nachweis für Formaldehyd und Hexamethylenetetramin verwendet C. van Zijp<sup>1)</sup> Jod-Jodkaliumlösung. Diese gibt auch mit sehr verdünnten Hexamethylenetetraminlösungen einen kristallinischen, für mikrochemische Zwecke sehr brauchbaren Niederschlag. Die Reaktion ist noch mit  $0,3 \mu\text{g}$  Hexamethylenetetramin deutlich zu erkennen. Soll Formaldehyd nachgewiesen werden, so führt man ihn durch Behandlung mit Ammoniak in Hexamethylenetetramin über und stellt dann die Prüfung mit Jod-Jodkaliumlösung an. Letztere wird in der Verdünnung 1:1:100 angewendet. Dobriner.

Zur Untersuchung der Gerbstoffe, bezw. des Leders. Wie bereits früher kurz erwähnt<sup>2)</sup>, haben H. R. Procter und S. Hirst<sup>3)</sup> zur Erkennung von Sulfitzelluloseabwasserextrakt (Zelluloseextrakt) in Gerbextrakten die Ligninreaktion mit Anilin und Salzsäure benutzt. Während normale Extrakte beim Versetzen und Schütteln von 5 *ccm* von normaler Konzentration mit 0,5 *ccm* Anilin nach dem Zusatz von 2 *ccm* konz. HCl sich aufhellen, entsteht bei Gegenwart von Zelluloseextrakt rasch ein Niederschlag.

Die Zelluloseextrakte, die nach der Hautpulvermethode etwa 23%<sub>0</sub> gerbende Stoffe ergaben, sind wesentlich weniger oxydierbar als die übrigen Gerbstoffe. Die Verf. weisen darauf hin, dass man mit Hilfe der Löwenthalschen<sup>4)</sup> Permanganatmethode die Zelluloseextrakte in andern Gerbextrakten erkennen kann, da bei deren Anwesenheit der nach der Hautpulvermethode gefundene Gerbstoffgehalt den nach Löwenthal gefundenen wesentlich übersteigt. Die Verf.<sup>5)</sup> haben die letztere Methode der Gerbstoffbestimmung dahin abgeändert, dass sie zum Entgerben nicht Leimlösung, sondern chromiertes Hautpulver benutzen. Bei der Titerstellung ersetzen sie die Gerbsäure durch die

1) Pharm. Weekbl. 55, 45 (1918); durch Chem. Zentrbl. 89, I, 773 (1918). — 2) Vergl. diese Ztschrft. 57, 51 (1918). — 3) Journ. Soc. Chem. Ind. 28, 293 (1909); durch Chem. Zentrbl. 80, I, 1612 (1909). — 4) Diese Ztschrft. 16, 33 und 201 (1877). — 5) Journ. Soc. Chem. Ind. 28, 294 (1909); durch Chem. Zentrbl. 80, I, 1613 (1909).