

$(\text{NaO}, \text{JO}^5 + 2 \text{Na Br}) + 18 \text{ aq.}$	Sechsgliedrig (?) Rg.
$(2 \text{NaO}, \text{JO}^5 + 3 \text{Na Cl}) + 18 \text{ aq.}$	Eingliedrig (Rg.)
$(2 \text{NaO}, \text{BrO}^5 + \text{Na Br}) + 4 \text{ aq.}$	Zwei- und eingliedrig.
	Marignac *).

## Zur volumetrischen Bestimmung des Bleies und Zinns;

von

Dr. Gräger \*\*).

Bekanntlich lassen die Methoden, die die Massanalyse zur Bestimmung der beiden Metalle besitzt, noch Mancherlei zu wünschen übrig, so dass man immer wieder Veranlassung findet, dieselben wo möglich durch eine bessere zu ersetzen. In dieser Absicht versuchte ich, nach dem Vorgange Gallettis (*Journ. für prakt. Chem.* 94, 398), ob sich nicht auch das Blei durch Ferrocyankalium volumetrisch bestimmen lasse, und ich will gleich hier bemerken, dass meine Versuche zu durchaus befriedigenden Resultaten geführt haben. Der Vorgang bei der Umsetzung erklärt sich aus dem Schema:

$2(\text{PbO}, \text{NO}^5) + 2 \text{KC}_y, \text{FeC}_y = 2(\text{KO}, \text{NO}^5) + 2 \text{PbC}_y, \text{FeC}_y,$   
1 Aeq. Blutlaugensalz zerlegt also 2 Aeq. eines Bleioxydsalzes, mit diesem 1 Aeq. Ferrocyanblei bildend. Das Ferrocyanblei ist in sauren Flüssigkeiten so gut wie unlöslich, denn als 0,1 C.C. einer  $\frac{1}{10}$ -salpetersauren Bleioxydlösung, enthaltend 0,0010357 Grm. Blei, in 100 C.C. Wasser gegeben und hierauf 1 Tropfen normales Blutlaugensalz zugesetzt wurde, erschien sofort die ganze Flüssigkeit fast milchig getrübt, obgleich sie jetzt nur 0,000010357 Grm. Blei enthielt.

Eine andere Frage war, ob die Zersetzung eine gegenseitig vollständige, ob nicht die vollständige Abscheidung des Bleies durch einen Ueberschuss von Blutlaugen-

\*) Nach Fritzsche =  $3 \text{NaO}, \text{BrO}^5 + 2 \text{Na Br} + 6 \text{aq.}$

\*\*) Im Separatabdruck eingesandt.

salz bedingt sei. Es wurden, um dies zu entscheiden, 10 C.C. einer  $\frac{1}{10}$ -normal salpetersauren Bleioxydlösung, nachdem sie mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure etwas angesäuert worden war, unter die mit  $\frac{1}{10}$ -Blutlaugensalz gefüllte Bürette gebracht, und von der Massflüssigkeit so viel zufließen gelassen, bis sich durch Eisenchlorid ein Ueberschuss von Ferrocyankalium erkennen liess; es waren verbraucht worden 5,05 C.C. In der abfiltrirten Flüssigkeit entstand durch Schwefelwasserstoff eine erst nach längerer Ruhe am Boden des Glases wahrnehmbare Bräunung. Es war demnach nicht allein alles Blei gefällt, es war darauf auch nicht mehr Ferrocyankalium gegangen, als die obige Gleichung voraussetzte, denn die mehr verbrauchten 0,05 C.C. können füglich als Ueberschuss über die nöthige Menge hinaus angesehen werden. Um aber in Betreff dieses Punctes jeden Zweifel zu beseitigen, wurde der auf einem Filter ausgewaschene Niederschlag von Bleieisencyanür, sammt dem Filter in einem Becherglase mit angesäuertem Wasser übergossen, aufgerührt und hierauf mit Chamäleon titirt. Bis zum Stehen der rothen Färbung wurden von diesem 2,76 C.C. verbraucht. 10 C.C. der zur Fällung verwendeten Blutlaugensalzlösung verlangten von demselben Chamäleon 5,60 C.C.; es hätten also statt 2,76 C.C. 2,80 C.C. verbraucht werden sollen; diese Differenz ist an sich schon unbedeutend, erklärt sich aber ausserdem hinlänglich aus dem bei der Filtration unvermeidlichen Verlust. Es ist daher von dem Bleiniederschlag auch kein unverändertes Blutlaugensalz mit niedergerissen worden. Bei einem anderen Versuche wurden

3 C.C.  $\frac{1}{10}$ -salpetersaures Bleioxyd durch 20 C.C.  $\frac{1}{10}$ -Blutlaugensalz, also einen sehr grossen Ueberschuss, gefällt, das Ganze auf 50 C.C. verdünnt, durch ein trocknes Filter in ein trockenes Becherglas filtrirt und je 10 C.C. mit Chamäleon gemessen.

- 1) 10 C.C. erforderten 2,0 C.C. Chamäleon
- 2) 10 " " 1,93 " "

3) 10 C.C. erforderten 1,88 C.C. Chamäleon

4) 10 " " 1,95 " "  
für 40 C.C. 7,76 C.C.;

oder wenn man die erste Zahl als fehlerhaft heraus lässt, für 30 C.C. 5,76 Chamäleon; für 50 C.C. also 9,6 C.C.; 20 C.C. Blutlaugensalz verbrauchten von demselben Chamäleon 11,2 C.C., hiervon 9,6 abgezogen bleiben für den Bleiniederschlag 1,60 C.C.; nach der Gleichung hätten 1,5 C.C. Blutlaugensalz verbraucht werden sollen; es wurden also gefunden:  $0,010357 \times 1,6 = 0,0165952$  Grm. statt 0,0155355 Grm. Blei.

Hieraus dürfte der Schluss zu ziehen sein, dass man die Bleisalze geradezu durch einen Ueberschuss von Ferrocyankalium fällen, diesen durch Chamäleon zurückmessen und das Fehlende auf Blei berechnen kann. Man hat daher bei Anwendung dieser Methode eine doppelte Controle für die anfängliche Tüpfelanalyse, nämlich: die Titrirung des gewaschenen Niederschlags direct auf Blei, oder die des Filtrats auf den Rest an Blutlaugensalz, beide Male durch Chamäleon.

Auf Zinn, im Zustande als Chlorür, ist die Methode nicht anwendbar, wie aus dem folgenden Versuche hervorgeht.

Es wurden 10 C.C.  $\frac{1}{10}$ -Zinnchlorürlösung (Factor 0,89) mit 20 C.C.  $\frac{1}{10}$ -Blutlaugensalz versetzt, die Flüssigkeit auf 100 C.C. verdünnt und durch ein trockenes Filter in ein trockenes Becherglas filtrirt.

20 C.C. dieser Flüssigkeit	brauchten	1,80 C.C. Chamäleon
20 " " "	"	1,85 " "
40 " " "	"	3,70 " "
22 " im Mittel		1,883 " "
		<hr/> 9,233 C.C.

Da 5,6 C.C. Chamäleon = 10 C.C. Blutlaugensalz, so entsprechen 9,233 C.C. Chamäleon 16,49 C.C. Blutlaugensalz. Der ausgewaschene Niederschlag titrirt forderte 11,27 C.C. Chamäleon; es waren also im Ganzen ver-

braucht 20,50 C.C. Chamäleon, wovon 8,9 C.C. auf das Zinnchlorür kommen; für Blutlaugensalz bleiben daher 11,6 C.C. für 11,2 C.C.; es ist also zwar seiner ganzen Menge nach wieder gefunden worden, nur nicht in dem Verhältnisse im Niederschlage, wodurch die Methode brauchbar geworden sein würde. Das Zinneisencyanür ist weit auflöslicher als das entsprechende Bleisalz, so dass, abgesehen von allem Anderen, schon hierdurch allein bei verschiedenen Graden der Verdünnung verschiedene Resultate herbeigeführt werden müssen. Dem entsprechend entsteht daher auch in der von dem Zinneisencyanür abfiltrirten sauren Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ein Niederschlag von Schwefelzinn.

Dagegen lässt sich das Zinn, wenn es als Chlorid vorhanden ist, sehr wohl durch Blutlaugensalz volumetrisch bestimmen.

10 C.C.  $\frac{1}{10}$ -Zinnchlorür von obiger Stärke wurden mit Salzsäure und chloresurem Kali in Chlorid verwandelt, mit 150 C.C. Wasser verdünnt und mit

20 C.C.  $\frac{1}{10}$ -Blutlaugensalz versetzt. Schon der erste Tropfen brachte durch die ganze Flüssigkeit eine starke Trübung; unter allmähigem weiteren Zusatz entstand ein fast gelatinöser Niederschlag, der jedoch nicht hinderte, dass sich die Flüssigkeit nach dem Umschütteln ziemlich schnell klärte, so dass man recht wohl an der ausbleibenden Trübung das Ende der Reaction würde beobachten können. Von der auf 200 C.C. verdünnten und hierauf durch ein trockenes Filter und in ein trockenes Becherglas filtrirten Flüssigkeit wurden 3 Mal je 50 C.C., nachdem sie mit Salzsäure versetzt worden war, mit Chamäleon bis zum Erscheinen der rothgelben Lusterfarbe titirt.

Es wurden verbraucht:

1)	2,2	C.C.	Chamäleon
2)	2,1	"	"
3)	2,2	"	"
	2,17	"	im Mittel.
	<hr/>		
	8,67	C.C.	Chamäleon.

Da 5,6 C.C. gleich waren 10 C.C. Blutlaugensalz, so entsprechen 8,67 C.C. Chamäleon 15,49 C.C. Blutlaugensalz und diese von 20 C.C. abgezogen bleiben 4,51 C.C. Blutlaugensalz auf das Zinnchlorid. Jene 10 C.C.  $\text{SnCl}$  mit dem Factor 0,89 würden 4,45 C.C. Blutlaugensalz verlangt haben; gefunden wurde 4,51 C.C., die Differenz beträgt also 0,06 C.C., es wurden also statt 0,026255 Grm. 0,026609 Grm. Zinn erhalten.

Bei Wiederholung dieser Versuche wurden völlig mit obigen übereinstimmende Resultate erhalten, und es machte sich kein Unterschied bemerklich, wenn auch die Verdünnung innerhalb gewisser Grenzen eine sehr verschiedene war. Bei concentrirteren Flüssigkeiten fällt der Zinn-eisencyanür-Niederschlag geradezu gelatinös aus, auch wirkt alsdann die Salzsäure etwas zersetzend auf das Kalium-eisencyanür ein, ohne dass jedoch hierdurch das Resultat merklich geändert würde. Es darf daher diese Methode der Zinnbestimmung empfohlen werden, um so mehr, als sich das Zinn weit häufiger als Chlorid, denn als Chlorür der Untersuchung darbietet.

---

## Massanalytische Bestimmung des Schwefelarsens; von D e m s e l b e n.

---

Bekanntlich gehört die Bestimmung der arsenigen Säure durch Jodlösung zu den schärfsten, die die Massanalyse aufzuweisen hat; leider jedoch, möchte man sagen, ist sie gerade diejenige Arsenverbindung, die am seltensten unmittelbar zur Bestimmung gelangt, vielmehr pflegt man in den allermeisten Fällen das Arsen als Schwefelarsen abzuscheiden und zu wägen. Offenbar wäre es daher von weit grösserer Wichtigkeit, ein Verfahren zu haben, vermittelt welches man auch das Schwefelarsen ( $\text{AsS}_3$ ) massanalytisch bestimmen könnte. Dieses Bedürfniss hat mich zu Versuchen über diesen Gegenstand ver-