

**Blei.** Über die Bestimmung von Blei in Bleischlacken macht J. G. Fairchild<sup>1)</sup> folgende Angaben. 5 g der Schlacke werden im Kjeldahl-Kolben in einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure gelöst und bis nach dem Entfernen aller Salpetersäure erwärmt. Der Niederschlag von Bleisulfat wird nach dem Erkalten abfiltriert, in einen Kolben gespült und in Ammoniumazetat gelöst. Von dem Filtrat, welches auf 500 ccm verdünnt wird, werden 100 ccm zur Elektrolyse verwandt und mit Wasser und 30 ccm Salpetersäure (D. 1,42) auf 200 ccm verdünnt. Bei einer Anodenoberfläche von 25 qcm schied der Verfasser bei einer Temperatur von 50—60° in 2 Stunden alles Blei an der Anode ab, wobei er zunächst 1½ Stunde mit 0,25 Amp. und 2—2,5 Volt, sodann ¼ Stunde mit 0,5 Amp. elektrolysierte. Bei Gegenwart von viel Kupfer ist weniger Salpetersäure zu nehmen.

L. Bertiaux<sup>2)</sup> hat zur Trennung von Blei und Zinn in Schlacken folgende Vorschrift gegeben: Man schmelzt 5 g Substanz mit der dreifachen Gewichtsmenge Soda und Schwefel zusammen, nimmt die Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser auf, filtriert und bestimmt in dem 1 g Substanz entsprechenden Teile des Filtrates das Zinn nach dem Oxalatverfahren. Zu diesem Zwecke versetzt man die abgemessene Menge des Filtrates zunächst mit 15 g Ammoniumsulfat, verdampft im Sandbade zur Trockne, zersetzt die Sulfide durch tropfenweisen Zusatz von Salpetersäure und erhitzt nach Zugabe von 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Schwefelsäuredämpfe. Die so erhaltenen Sulfate werden nach Zugabe von Wasser, 30 ccm Salzsäure und 30 g Ammonoxalat in der Hitze gelöst und das Zinn bei mindestens 80° mit einer Stromstärke von 1—3 Amp. abgeschieden.

Das als PbS auf dem Filter verbliebene Blei wird nach Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser samt dem Filter mit einem Gemisch von 100 ccm Kupfernitrat, 4 ccm Ammoniak (D. 0,92) und 40 ccm Salpetersäure (D. 1,32) behandelt, eine halbe Stunde zum gelinden Sieden erhitzt, filtriert, mit heissem Wasser ausgewaschen und, nach Verdünnen des Filtrates auf 300 ccm, in gewöhnlicher Weise anodisch abgeschieden.

**Über die elektrolytische Thalliumbestimmung** hat G. W. Morden<sup>3)</sup> Versuche angestellt und gefunden, dass Abscheidung an einer Zinkamalgamkathode zu befriedigenden Werten führt, während bei Abscheidung an der gewöhnlichen Quecksilberkathode<sup>4)</sup> beim Auswaschen des gebildeten Thalliumamalgams stets Verluste eintreten. Man hat also zur Thalliumbestimmung so zu verfahren, dass man zunächst eine kleine Menge Zinksulfat in das Elektrolysiergefäß bringt und das Zink kathodisch abscheidet. An der so hergestellten Zinkamalgamkathode

1) Journ. Ind. Eng. Chem. **3**, 302 (1911); vergl. auch diese Ztschrft. **51**, 763 (1912). — 2) Ann. Chim. analyt. appl. **18**, 217 (1913); durch Chem. Zentrbl. **84**, II, 618 (1913). — 3) Journ. Americ. Chem. Soc. **31**, 1045 (1909). — 4) Vergl. diese Ztschrft. **50**, 445 (1911).

wird dann aus essigsaurer Lösung das Thallium abgeschieden und das entstandene Thallium-Zink-Amalgam nach Beendigung der Elektrolyse in gewohnter Weise mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Gegenwart von 0,0007 g Zn im Quecksilber genügte schon, um 0,1 g Tl beim Waschen vor Oxydation und Auflösung zu schützen.

**Elektroanalytische Trennungen** sind in verschiedenen neueren Arbeiten behandelt.

B. P. Richardson<sup>1)</sup> hat auf Anregung W. Böttger's mehrere elektrolytische Metallabscheidungen eingehend untersucht und auf Grund seiner Versuche Arbeitsbedingungen für die elektroanalytische Bestimmung derselben mitgeteilt. Der Verfasser arbeitete durchweg mit rotierender Perkin-Anode von 4,5 cm Höhe, 1,3 cm Durchmesser und 700 Umdrehungen in der Minute und mit einer Winkler'schen Netzkathode von 5 cm Höhe und 3,7 cm Durchmesser. Bei einigen Versuchen wurde auch das Kathodenpotential mittels Sand'scher Hilfselektrode bestimmt, die Versuchsanordnung war im übrigen die übliche. Bei allen Versuchen sind ausführliche historische Angaben gemacht und die gefundenen Ergebnisse durch reichliches Zahlenmaterial belegt. Wir beschränken uns im wesentlichen auf die Mitteilung der schliesslich gefundenen besten Arbeitsbedingungen.

1. Kupfer-Arsen. Bis zu 0,27 g Cu lassen sich von etwa 0,1 g As trennen bei Einhaltung folgender Bedingungen: Gesamtvolumen 70 ccm; Temperatur 50°; Zusatz von 0,6 ccm konz. HNO<sub>3</sub> (D. 1,4); As gegeben als fünfwertiges Arsen; Stromstärke 2 Amp.; Zeit etwa 20 Min.

Eine Abscheidung von Arsen im Kupferniederschlag findet gar nicht oder höchstens in für die Kupferbestimmung unwesentlichen Spuren statt. Bei zu langer Dauer der Elektrolyse oder einer höheren Stromstärke, bei den vom Verfasser gewählten Verhältnissen z. B. schon bei 2 Amp., findet Ausscheidung metallischen Arsens in der Lösung statt.

2. Wismut. Bei allen Versuchen, auch den Trennungen, wurde eine Wismutlösung benutzt, die in 20 ccm 0,16 g Bi als Nitrat und 1,2 ccm HNO<sub>3</sub> (D. 1,4) enthielt. Das Gesamtvolumen, das bei diesen und den späteren Versuchen nicht mehr besonders angegeben ist, betrug anscheinend stets 70 ccm. Aus einer solchen Lösung wird das Wismut in gut haftender und waschbarer Form abgeschieden unter folgenden Bedingungen: Temperatur bis 50°; Zusatz von 15 g Weinsäure; Spannung während der ersten 3—5 Min. 1,9 Volt, dann 10 Min. 1,7 Volt, 20 Min. 1,5 Volt; Gesamtdauer etwa 35 Min.; Auswaschen mit 1%iger NaOH, wobei die Spannung auf 1,7 Volt zu erhöhen ist.

Ein Zusatz von mehr Salpetersäure führt zu schlechter haftenden Niederschlägen. Die Spannung muss je nach der grösseren oder geringeren Menge des vorhandenen Wismuts verschieden eingestellt werden. Sie ist zunächst immer so lange bei 1,9 Volt zu belassen, bis eine deutliche

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. 84, 277 (1914).