

## Zur Bestimmung des Bleies auf maassanalytischem Wege.

Von

**W. Diehl.**

In Hüttenlaboratorien tritt an den Chemiker oft die Aufgabe heran eine grosse Anzahl armer Bleierze auf nassem Wege auf ihren Gehalt an Blei zu prüfen. Da der bisher eingeschlagene Weg der gewichtsanalytischen Bestimmung als Bleisulfat zu zeitraubend ist und die bis jetzt in Vorschlag gekommenen maassanalytischen Methoden manches zu wünschen übrig lassen, so bemühte ich mich eine bessere zu ermitteln, und es gelang mir durch eine Modification des Verfahrens von H. Schwarz\*) den Zweck zu erreichen. Das neue Verfahren entspricht seinem Zwecke in sehr befriedigender Weise und bediene ich mich desselben schon seit längerer Zeit mit bestem Erfolge.

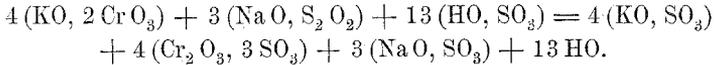
Meine Methode beruht auf der Ausfällung des Bleies aus essigsaurer Lösung mit saurem chromsaurem Kali und auf Bestimmung des Chromsäure-Ueberschusses mit unterschwefligsaurem Natron in saurer Lösung.

Ich bediene mich einer  $\frac{1}{20}$ -Normal-Kaliumbichromatlösung, 7,38 g im Liter enthaltend, von der jeder Cubikcentimeter 0,01035 g Blei entspricht, und einer Lösung von Natriumhyposulfit, etwa 4—5 g im Liter enthaltend. Man beginnt damit die Relationen zwischen Kaliumbichromat und Natriumhyposulfit zu bestimmen. Zu diesem Zwecke lässt man 20—30 cc ersterer Lösung in einen Kolben laufen, verdünnt mit 300 cc Wasser und setzt 20—25 cc verdünnte Schwefelsäure (1 Thl. HO, SO<sub>3</sub> und 2 Thle. HO) zu. Ein gewisser Ueberschuss von Schwefelsäure ist unbedingt erforderlich (Salzsäure eignet sich nicht so gut). Ich habe denselben genau festgestellt und obiges Verhältniss lässt den Zweck am besten erreichen. Man kocht nun die Flüssigkeit und lässt tropfenweise von der Lösung des unterschwefligsauren Natrons zufließen; die Lösung wird immer heller; gegen Ende lässt man nach Zusatz einiger Tropfen immer noch einmal aufwallen. Der Endpunkt ist in der Regel an vollständiger Farblosigkeit der Flüssigkeit zu erkennen und tritt durch einen Tropfen des Reagens' ein. Die Beurtheilung der Flüssigkeitsfärbung wird erleichtert, wenn man den Kolben gegen Ende in eine Porzellanschale stellt.

---

\*) Dingler's polyt. Journ. **169**, 284; diese Zeitschrift **2**, 378.

Nur bei grösseren Mengen chromsauren Kalis tritt keine vollständige Farblosigkeit, sondern eine schwach grünliche Färbung ein. Der Reductionsprozess wird durch folgende Gleichung dargestellt:



Will man Erze auf diesem Wege auf Blei prüfen, so schliesst man sie mit Königswasser und verdünnter Schwefelsäure auf, concentrirt durch Abdampfen bis die Schwefelsäure sich zu verflüchtigen beginnt, verdünnt mit Wasser, kocht auf um das schwefelsaure Eisenoxyd in Lösung zu bringen, lässt erkalten und filtrirt durch ein glattes Filter ab, welches man mit schwefelsäurehaltigem Wasser auswäscht. Zu dem Rückstand im Kolben (man bringe so wenig als möglich davon auf's Filter) fügt man 15 cc einer Lösung von neutralem essigsaurem Ammon, verdünnt mit etwa 50 cc Wasser, kocht, filtrirt dann durch dasselbe Filter, in welches man einen Tropfen Ammon gebracht hat, in einen unterstehenden Kolben, wiederholt diese Manipulation mit 5 cc essigsaurem Ammon und wäscht schliesslich gut mit kochendem Wasser, dem man etwas letzteren Salzes zugesetzt hat, aus. Gutes Auswaschen ist hierbei Erforderniss, da erfahrungsmässig die Filter die essigsauren und weinsauren Ammonbleisalze mit einer gewissen Festigkeit zurückhalten. Zweckmässig ist es daher das ausgewaschene Filter noch vom Rande aus mit etwas kochender verdünnter Salzsäure (1 Salzsäure von 1,12 spec. G. : 10 Wasser) zu behandeln und mit heissem Wasser nachzuwaschen. Bei dieser Behandlung bleibt dann keine Spur von Bleisalz im Filter zurück. Man wende ausgewaschenes, dünnes Filtrirpapier an. Die erhaltene Lösung des Bleisulfates in essigsaurem Ammon säuert man mit 5—10 Tropfen Essigsäure an und titrirt in der Kälte mit Kaliumbichromat; in der Wärme würde Ammoniumacetat etwas Bleichromat lösen. Bei gutem Schütteln setzt sich der Niederschlag leicht ab, und kann man den Endpunkt bis auf 0,2—0,4 cc treffen.

Man gibt indess einen Ueberschuss von mindestens 2 cc der Chromatlösung zu um der Löslichkeit des Bleisalzes vorzubeugen. Zweckmässig ist es diesen Ueberschuss bei allen Versuchen möglichst gleich zu nehmen. Nachdem man kräftig umgeschüttelt hat, lässt man eine halbe Stunde stehen und filtrirt. Etwaigem trübem Hindurchgehen begegnet man durch Hinzufügen einiger Tropfen einer Lösung von essigsaurem Natron, welche man mit Essigsäure angesäuert hat. Ist dennoch etwas chromsaures Bleioxyd durch's Filter gegangen, so filtrirt man, wenn

die Menge desselben relativ gross ist, noch einmal, kleine Mengen schaden wenig. Das Resultat wird dadurch um ein Geringes zu niedrig. Am besten bewirkt man die Filtration durch zwei in einander gelegte Faltenfilter. Den Niederschlag wäscht man viermal mit kaltem Wasser aus und titirt die Lösung nach Ansäuern mit Schwefelsäure in oben angegebener Weise.

Um die Anwendbarkeit der Methode zu prüfen wurden folgende Mengen reinen Bleies abgewogen, in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure eingedampft und in angegebener Weise mit Ammonacetat gelöst etc.:

- 1) 0,1246 g
- 2) 0,1058 <
- 3) 0,1364 <
- 4) 0,1281 <

Einem Cubikcentimeter der Lösung des sauren chromsauren Kalis entsprachen 1,80 cc der Lösung des unterschwefligsauren Natrons.

		Es wurden gebraucht		
		dem unterschweflig-		
	saures chrom- saures Kali:	unterschweflig- saures Natron:	sauren Natron ent- sprechendes saures chromsaures Kali:	dem Blei entspre- chendes saures chromsaures Kali:
Zu 1	14,0 cc	3,8 cc	2,11 cc	11,89 cc
< 2	12,0 <	3,2 <	1,77 <	10,23 <
< 3	14,0 <	1,5 <	0,83 <	13,17 <
< 4	14,0 <	3,0 <	1,66 <	12,34 <

Aus den letzteren Zahlen ergaben sich durch Multiplication mit 0,01035 folgende

	Werthe:	anstatt:
für 1	0,1230 g	0,1246 g
< 2	0,1050 <	0,1058 <
< 3	0,1364 <	0,1364 <
< 4	0,1281 <	0,1281 <

Das Ammoniumacetat verdient vor allen Ammonsalzen zur Lösung des Bleisulfats den Vorzug. Es muss in neutraler oder schwach saurer Lösung angewandt werden um seine Fähigkeit Bleisulfat zu lösen möglichst auszunutzen. Ammon trübt diese Lösungen. Ich bediente mich einer durch Neutralisiren gewöhnlichen Ammons mit gebräuchlicher Essigsäure erhaltenen Solution. 1 g Bleisulfat bedurfte 15 cc derselben zur Lösung.

Das weinsaure Ammon ist nicht brauchbar, da es in stark ammoniakalischer Lösung angewandt werden muss, denn freie Weinsäure löst Bleichromat; beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösung fällt aber dann Ammonbitartrat nieder, — und weil Ammontartrat Kaliumbichromat selbst in saurer Lösung reducirt.

Emser Hütte, Februar 1880.

---

## Weitere Mittheilungen über das Zurückgehen der eisen- und thonerdehaltigen Superphosphate.

(Berichtigung.)

Von

Dr. Carl Ferd. Meyer.

Fortgesetzte Untersuchungen über das Zurückgehen der eisen- und thonerdehaltigen Superphosphate haben mir gezeigt, dass die Schlüsse, welche ich aus früher gemachten Beobachtungen gezogen habe, \*) falsch sind.

Versetzt man eine concentrirte Lösung von einbasisch phosphorsaurem Kalk \*\*) mit neutralem Eisensulfat, so scheidet sich ein starker Niederschlag von Gyps aus der Lösung ab. Dieser Niederschlag bildet sich langsam und besonders wirkt die Gegenwart freier Säuren sehr verhindernd auf die Entstehung desselben ein, so dass bei den ersten Versuchen keine Gyps-Abscheidung von mir beobachtet wurde. Dieser Umstand führte mich zu der Annahme, dass einer Umsetzung zwischen einbasisch phosphorsaurem Kalk und Eisensulfat eine Umwandlung des ersteren in zweibasisch phosphorsauren Kalk, unter Abspaltung von Phosphorsäure (bewirkt durch Erhitzen oder Verdünnen der Lösung), vorhergehen müsse. Hieraus zog ich die Folgerung, dass in den Superphosphaten der einbasisch phosphorsaure Kalk erst durch Einwirkung auf dreibasisch phosphorsauren Kalk zweibasisches Salz bilde, ehe eine Umsetzung mit dem Eisensulfat eintreten könne.

---

\*) Diese Zeitschrift **19**, 145.

\*\*) In Betreff der Nomenclatur der Phosphate vergl. die Anmerkung auf S. 145 dieses Bandes. R. F.