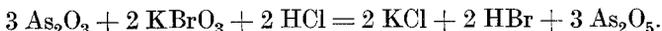
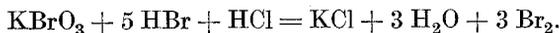


Arsenige Säure wird durch die Bromsäure nach folgender Gleichung oxydiert:



Der erste überschüssige Tropfen der KBrO_3 -Maßlösung macht Brom frei, das den Indikator zerstört:



1 *ccm* 0,1 n- As_2O_3 -Lösung entspricht 0,00278 *g* KBrO_3 und 0,00252 *g* NaBrO_3 .

Erforderliche Maßlösungen:

0,1 n- As_2O_3 -Lösung. Sie wird erhalten durch Auflösen von 4,95 *g* As_2O_3 in wenig Natronlauge und Auffüllen der Lösung auf 1000 *ccm*.

0,1 n- KBrO_3 -Lösung. 2,7837 *g* des bei 100° getrockneten, analytisch reinen Salzes werden in 1000 *ccm* Wasser gelöst.

Zur Titerstellung titriert man 25 *ccm* As_2O_3 -Lösung mit KBrO_3 -Lösung in obiger Weise.

Über die Verwendung von Kaliumbisulfit zu maÑanalytischen Bestimmungen.

Von

Alfred Schwicker.

Aus dem königlich ungarischen chemischen Landesinstitut in Budapest.

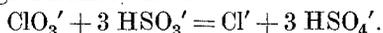
[Eingegangen am 5. Dezember 1936.]

Kaliumbisulfit besitzt gegenüber anderen im Handel befindlichen Sulfiten den Vorzug der genügenden Reinheit des Handelspräparats und, bei leichter Löslichkeit, den relativer Haltbarkeit der wäßrigen Lösungen. Das lebhaft Reduktionsvermögen des Bisulfits und die bei gewissen Konzentrationen genügende Stabilität seiner Verbindung mit Formaldehyd erlauben bei der acidimetrischen Zugänglichkeit des bei der Oxydation entstehenden sauren Sulfats (wodurch die Möglichkeit einer befriedigenden Titration mit geeigneten Indikatoren gegeben ist) die Anwendung des Kaliumbisulfits zu einigen, hier zu beschreibenden Bestimmungsverfahren.

Das Kaliumbisulfit (KHSO_3), im Handel in derben Krystallstücken erhältlich, wird zum Gebrauch in der Weise vorbereitet, daß man von den Krystallstücken die zumeist vorhandene Verwitterungsschicht mit einer genügend harten kleinen Bürste abbürstet, und die zurückbleibenden Krystalle zerkleinert. Von den zerkleinerten Stückchen wählt man die glasig-klaaren zur Verwendung aus. Diese sind reines, bisulfatfreies Kaliumbisulfit. Eine Lösung von 1 *g* dieses Salzes in 20 *ccm* 3%iger neutraler Formaldehydlösung muß, mit Phenolphthalein versetzt, auf Zusatz von einem Tröpfchen Normallauge lebhaft gerötet werden.

I. Bestimmung von Chlorat, Bromat, Jodat und Perjodat.

1. Acidimetrische Bestimmung von Kaliumchlorat. Kaliumbisulfit reduziert das Kaliumchlorat sehr energisch zu Chlorid, wobei eine entsprechende Menge Bisulfat entsteht:



1 g Kaliumchlorat verbraucht zur Reduktion 2,93 g Kaliumbisulfit. Nach erfolgter Reduktion wird das in mäßigem Überschuß zugesetzte Bisulfit mit Formaldehydlösung zu Aldehydbisulfit gebunden und so für Lauge unempfindlich gemacht. Das entstandene Bisulfat wird mit Lauge von entsprechender Stärke, mit Phenolphthalein als Indikator, titriert. 1 *ccm* n-Lauge entspricht 41 mg Kaliumchlorat.

Analysenbeispiele: Verwendet wurde eine 2%ige Kaliumchloratlösung (20 g im Liter).

a) In 50 *ccm* der Stammlösung (= 1 g KClO_3) wurden in einer Glasstöpselflasche 3,1 g glasig-reiner Krystallstücke KHSO_3 gelöst. Die Reduktion erfolgte schon während des Lösens unter Wärmeentwicklung. Nach dem Erkalten der verschlossenen Flasche wurde das Reaktionsgemisch mit 10 *ccm* 3%iger neutraler Formaldehydlösung versetzt und durchgeschüttelt. Nach einigen Minuten wurde das Bisulfat mit n-Lauge bei Gegenwart von Phenolphthalein titriert. Es wurden in 4 Fällen je 24,4 *ccm* Lauge verbraucht (berechnet 24,39 *ccm*).

b) Unter Verwendung des unter a) beschriebenen Verfahrens wurden mit anderen Mengenverhältnissen folgende Ergebnisse erzielt:

Untersuchte Lösung	KHSO_3 g	4%ige CH_2O - Lösung ccm	Verbrauch: n-Natron- lauge ccm	Sollwert: n-Natron- lauge ccm
51,25 <i>ccm</i> = 1,025 g KClO_3	3,5	10	25,02	25,0
41,0 „ = 0,82 „ „	2,5	10	19,96	20,0
20,5 „ = 0,41 „ „	1,5	10	10,00	10,0
30,0 „ = 0,60 „ „	2,0	10	14,65	14,62
20,0 „ = 0,40 „ „	2,0	10	9,75	9,76

c) 20 *ccm* Stammlösung (= 0,4 g KClO_3) wurden im 100 *ccm*-Meßkölbchen mit 1,5 g KHSO_3 reduziert, nach 15 min mit 20 *ccm* 4%iger neutraler Formaldehydlösung versetzt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Viermal je 20 *ccm* wurden entnommen und mit 0,1 n-Lauge titriert. Verbrauch wurden je 19,55 *ccm* (berechnet 19,52 *ccm*).

Durch überschüssiges Kaliumchlorat wird das Kaliumbisulfit quantitativ und glatt oxydiert. Das wird durch folgende Versuche gezeigt: 3 g glashelle KHSO_3 -Krystalle, in 100 *ccm* der Chlorat-Stammlösung gelöst, verbrauchten nach dem Erkalten, als Bisulfat titriert, 25,0 *ccm*

Normallauge (berechnet 25,0 *ccm*); 2 *g* verbrauchten 16,65 *ccm* und 1 *g* 8,35 *ccm*.

2. Bestimmung des Chlorats durch Titration des bei der Reduktion entstehenden Chlorids. Anstatt das überschüssige Bisulfit mit Formaldehyd zu binden, kann man die freie schweflige Säure wegekochen und nach Neutralisation das gebildete Chlorid nach Mohr titrieren. Der Vorteil besteht darin, daß man etwas verwittertes Kaliumbisulfit oder eine schon etwas oxydierte Bisulfitlösung ohne Bedenken verwenden kann.

Analysenbeispiele: a) In 50 *ccm* KClO_3 -Stammlösung wurden 3 *g* KHSO_3 -Krystalle gelöst. Nach erfolgter Reduktion wurde zum Sieden erhitzt, bis die überschüssige schweflige Säure vertrieben war. Die abgekühlte saure Flüssigkeit wurde mit einem Tropfen Methylorange-Lösung versetzt und mit *n*-Lauge neutralisiert, schließlich in ein 100 *ccm*-Meßkölbchen übergeführt und bis zur Marke aufgefüllt. Hiervon wurden entsprechende Anteile zur Chlorbestimmung nach Mohr entnommen:

20 <i>ccm</i>	verbrauchten	16,35 <i>ccm</i>	0,1 <i>n</i> - AgNO_3 -Lösung	(Sollwert 16,33 <i>ccm</i>)
12,25	„	10,00	„	(„ 10,00 „)
24,5	„	20,00	„	(„ 20,00 „)

b) 10 *ccm* 1%ige KClO_3 -Lösung (= 0,1 *g* KClO_3) + 10 *ccm* 4%ige KHSO_3 -Lösung, wurden nach 10 min Reduktionsdauer zum Verjagen des SO_2 -Überschusses gekocht, nach dem Erkalten neutralisiert und entsprechend verdünnt; sie verbrauchten 8,2 *ccm* 0,1 *n*-Silbernitratlösung. 20 *ccm* derselben KClO_3 -Lösung, mit 20 *ccm* der KHSO_3 -Lösung versetzt und ebenso behandelt, verbrauchten in zwei Fällen 16,35 und 16,38 *ccm* 0,1 *n*- AgNO_3 -Lösung. 1 *ccm* 0,1 *n*- AgNO_3 -Lösung entspricht 1,2257 *mg* KClO_3 .

Die Kombination der acidimetrischen mit der argentometrischen Methode ermöglicht die Bestimmung von Chlorat und Chlorid nebeneinander.

3. Acidimetrische Bestimmung von Bromat, Jodat und Perjodat. Diese Bestimmungen lassen sich genau so ausführen, wie die beschriebene Chloratbestimmung.

Analysenbeispiele: a) 1 *g* KBrO_3 wurde in 50 *ccm* Wasser gelöst, hierauf wurden 2,2 *g* KHSO_3 -Krystalle zugefügt. Nach erfolgter Reduktion wurde der Bisulfitüberschuß mit 10 *ccm* 3%iger Formaldehydlösung gebunden und mit *n*-Lauge titriert. Verbrauch 17,9 *ccm* (berechnet 17,95 *ccm*).

50 *ccm* 0,1 *n*-Kaliumbromatlösung, mit 1 *g* KHSO_3 reduziert und mit 2 *ccm* neutraler Formaldehydlösung versetzt, verbrauchten 25,0 *ccm* 0,1 *n*-Lauge.

b) Eine Lösung von 1 *g* Kaliumjodat in 50 *ccm* Wasser, mit 1,7 *g*

KHSO_3 reduziert und nach Formaldehydzusatz titriert, verbrauchte 14,2 *ccm* n-Lauge (berechnet 14,23 *ccm*).

Eine Lösung von 1 *g* Kaliumbijodat in 50 *ccm* Wasser, ebenso behandelt, verbrauchte 18,0 *ccm* n-Lauge (berechnet 17,96 *ccm*, wobei der Bijodatwasserstoff auch in Rechnung zu setzen ist).

c) Eine Lösung von 1 *g* Kaliumperjodat, mit 1 *g* KHSO_3 reduziert, verbrauchte 17,26 *ccm* n-Lauge (berechnet 17,22 *ccm*).

II. Acidimetrische Bestimmung von Wasserstoffsperoxyd.

Die Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und Kaliumbisulfit:



die momentan verläuft, gestattet die Bestimmung des Wasserstoffsperoxyds genau so wie die beschriebene von Chlorat usw. Die Reduktion hat in einer verschlossenen Glasstöpselflasche zu erfolgen.

1 *ccm* n-Lauge entspricht 34 *mg* H_2O_2 .

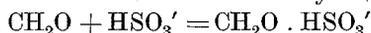
Analysenbeispiele: a) Titration von Perhydrol Merck: 10 *ccm* (= 11,113 *g* Perhydrol) wurden in einem 250 *ccm* Meßkolben bis zur Marke verdünnt. 50 *ccm* der verdünnten Lösung, mit 2 *g* KHSO_3 -Krystallen versetzt und nach Zusatz von 10 *ccm* 3%iger Formaldehydlösung titriert, verbrauchten 19,6 *ccm*, in einer zweiten Probe ebenfalls 19,6 *ccm* n-Lauge. Das entspricht 30,0 *g* H_2O_2 in 100 *g* Perhydrol.

b) 2,242 *g* Perhydrol, im Wäagegläschen abgewogen, mit 25 *ccm* Wasser verdünnt und mit KHSO_3 reduziert, verbrauchten nach der Stabilisierung mit Formaldehyd 19,8 *ccm* n-Lauge, entsprechend 30 *g* H_2O_2 in 100 *g* Perhydrol.

c) Verdünnte Peroxydlösung: 10 *ccm*, mit 40 *ccm* Wasser verdünnt, mit 1 *g* KHSO_3 reduziert, dann mit 5 *ccm* 3%iger Formaldehydlösung versetzt, verbrauchten 8,05 *ccm* n-Lauge. Oder andere Ausführungsform: 10 *ccm* Peroxydlösung wurden mit 50 *ccm* Wasser verdünnt, mit 1,1 *g* KHSO_3 reduziert, mit 5 *ccm* Formaldehydlösung versetzt und dann im Meßkolben auf 100 *ccm* verdünnt; 20 *ccm* hiervon verbrauchten in 4 Fällen je 16,1 *ccm* 0,1 n-Lauge. Beide Titrationen ergaben übereinstimmend 2,737 *g* H_2O_2 in 100 *ccm*. 10 *ccm* derselben Lösung, 10fach verdünnt, verbrauchten bei der üblichen Permanganattitration auf 10 *ccm* 16,1 und 16,08 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung; da 1 *ccm* Permanganatlösung 1,7 *mg* H_2O_2 entspricht, ist die Übereinstimmung vollkommen.

III. Gehaltsbestimmung von Formalin mit Kaliumbisulfit.

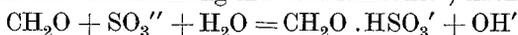
Die Gleichgewichtsreaktion des Formaldehyds mit Bisulfit:



läßt bei entsprechenden Konzentrationsbedingungen die quantitative Bestimmung des Formaldehyds zu. Ein indirektes Bisulfitverfahren beschreibt Cl. Kleber¹⁾, indem er zu der Formaldehydlösung einen Über-

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 44, 442 (1905).

schuß von Natriumbisulfitlösung fügt, die vorher mit Natronlauge eingestellt worden ist, und den Überschuß mit derselben Lauge zurücktitriert. Die direkte Bestimmung mit Natriumsulfit¹⁾ nach der Reaktion



und Titration der entstandenen Lauge mit eingestellter Säure ist jedoch viel einfacher als das indirekte Bisulfitverfahren und daher diesem praktisch überlegen. Aber auch das indirekte Bisulfitverfahren läßt sich zu einer direkten Bestimmung des Formaldehyds umgestalten, die dem Sulfitverfahren praktisch gleichwertig ist. Drei verschiedene Verfahren wurden erprobt:

Verfahren I: Titration der Formaldehydlösung mit einer Kaliumbisulfitlösung von bekanntem Gehalt;

Verfahren II: Bisulfittitration mit der unbekanntem Formaldehydlösung, wozu das Bisulfit durch Zusatz von gemessener Salzsäure aus einer Natriumsulfitlösung freigemacht wird;

Verfahren III: Titerstellung der Bisulfitlösung mit 0,1 m- (3%iger) Formaldehydlösung und Titration derselben Bisulfitlösung mit der zu bestimmenden Formaldehydlösung.

Die Ausführung dieser Verfahren gestaltet sich wie folgt:

Verfahren I.

Man titriert 10 *ccm* n-Lauge mit m-Kaliumbisulfitlösung (120 *g* glasklare KHSO_3 -Krystallstücke im Liter), Indikator 3 Tropfen 0,1%ige Thymolphthaleinlösung. Zu dieser nunmehr neutralen Sulfitlösung fügt man 10 *ccm* der zu bestimmenden Formaldehydlösung und titriert die alkalische Lösung weiter mit derselben Bisulfitlösung bis zum vollständigen Verschwinden der blauen Farbe des Indikators. Man kann dann abermals eine zweite Probe Formaldehyd zusetzen und, die Titration bis zur abermaligen Entfärbung fortsetzend, eine Kontrollbestimmung in derselben Lösung durchführen. Die Formaldehydlösung muß, wenn nötig, vorher mit Thymolphthalein als Indikator neutralisiert werden. Man tut gut, die Titrationsen mit zwei Büretten auszuführen, von denen die eine die Formaldehydlösung, die andere die Bisulfitlösung enthält.

1 *ccm* m- KHSO_3 -Lösung entspricht 30 *mg* CH_2O .

Beispiele: a) 100 *g* käufliches Formalin wurden in 1 *l* Wasser gelöst. 10 *ccm* n-Lauge, mit 3 Tropfen 0,1%iger Thymolphthaleinlösung versetzt, verbrauchten 9,8 *ccm* Bisulfitlösung. Zu der neutralen KNaSO_3 -Lösung wurden 10 *ccm* der obigen Formalinlösung zugesetzt; es wurden verbraucht für die erste Probe 11,75 *ccm*, für die zweite Probe ebenfalls 11,75 *ccm*. Hieraus ergibt sich der Formaldehydgehalt der Lösung:

$$10 \cdot 11,75 \cdot 0,03/0,98 = 3,6 \text{ g } \text{CH}_2\text{O} \text{ in } 100 \text{ ccm.}$$

¹⁾ K. Täufel und C. Wagner, diese Ztschrift. 68, 25 (1926).

83,35 *ccm* derselben Formaldehydlösung, auf 100 *ccm*, also auf einen Gehalt von 3,0% verdünnt, verbrauchten: auf 10 *ccm* n-Lauge 9,8 *ccm*, auf 10 *ccm* Formaldehyd zweimal je 9,8 *ccm* Bisulfitlösung, woraus sich der richtige Gehalt von 3,0% berechnet.

Beide Lösungen, nach der Natriumsulfitmethode von Täufel und Wagner bestimmt, verbrauchten für 10 *ccm*, auf Thymolphthalein titriert, 12,0, bzw. 10,0 *ccm* n-Salzsäure, entsprechend 3,6, bzw. 3,0% CH_2O .

b) 150 *g* Formalin wurden mit Wasser zu 1 *l* verdünnt. 10 *ccm* n-Lauge = 9,73 *ccm* Bisulfitlösung, nachher 10 *ccm* Formaldehydlösung = 17,51 und zum zweitenmal 17,50 *ccm* Bisulfitlösung. Hieraus Verbrauch = 18,0 *ccm* m- KHSO_3 -Lösung. Eine Kontrollbestimmung nach dem Sulfitverfahren ergab in bester Übereinstimmung einen Verbrauch von 18,03 *ccm* n-Salzsäure. Gehalt der Formaldehydlösung: 5,4%.

Diese 5,4%ige Lösung wurde 10fach, also auf 0,54% verdünnt. 10 *ccm* 0,1 n-Lauge verbrauchten 9,30 *ccm* Bisulfitlösung (12 *g* KHSO_3 im Liter), weiter 10 *ccm* der verdünnten Formaldehydlösung 16,72, bzw. 16,75 *ccm*, also 18,0 *ccm* 0,1 m- KHSO_3 -Lösung. Hieraus errechnet sich der Gehalt $18 \cdot 0,03 = 0,54\%$ CH_2O .

Von der 0,54%igen Lösung wurden 55,56 *ccm* auf 100 verdünnt. Diese verbrauchten für 10 *ccm* genau 9,30 *ccm* derselben KHSO_3 -Lösung, entsprechend 0,30% CH_2O .

Die Kontrollbestimmung der beiden verdünnten Formaldehydlösungen, jodometrisch nach G. Romijn¹⁾, ergab einen Verbrauch von 36,0, bzw. 20,0 *ccm* 0,1 n-Jodlösung für 10 *ccm*. Da 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung 1,5 *mg* CH_2O entspricht, so ergibt die Kontrolle 0,54, bzw. 0,30%.

Verfahren II.

Man stellt sich eine etwa m-Sulfitlösung her, entweder durch Auflösen der entsprechenden Menge Natriumsulfit, oder durch Neutralisieren auf Thymolphthalein von KHSO_3 -Lösung mit Lauge. Zu einem Anteil dieser Lösung fügt man ein abgemessenes Volumen n-Salzsäure (weniger als äquivalent!) und titriert das so freigemachte Bisulfit mit der zu bestimmenden Formaldehydlösung. Sobald das Bisulfit von dem zufließenden Formaldehyd gebunden worden ist, erscheint durch die entstandene Lauge die blaue Färbung des Indikators und der Endpunkt der Titration ist erreicht. Gegen das Ende hat man langsam, tropfenweise zu titrieren, da sich die Bildung des Bisulfitaldehyds etwas träge vollzieht. Ein etwaiges Übertitrieren läßt sich übrigens leicht durch Rücktitration mit n-Salzsäure korrigieren.

Titrationsexempel:

m- Na_2SO_3 -Lösung	<i>ccm</i> 20	30	30
n-Salzsäure	„ 10,00	20,00	20,00
Formaldehydlösung	„ 10,00 (3%ig),	20,00 (3%ig),	16,68 (3,6%ig)

¹⁾ Diese Ztschrift. 36, 18 (1897).

Verfahren III.

Der Formaldehydgehalt der zu bestimmenden Lösung wird an einer Sulfit-Bisulfitlösung gemessen, deren Stärke mit einer genau 3%igen Formaldehydlösung festgestellt worden ist. Zur Ausführung werden 13,2 g KHSO_3 -Kristalle in 100 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm n-Lauge vermischt. Es entsteht ein Sulfit-Bisulfitgemisch. Man entnimmt 10 ccm, versetzt mit 3 Tropfen 0,1%iger Thymolphthaleinlösung und titriert mit der 3%igen (molaren) Formaldehydlösung bis zur Blaufärbung (Verbrauch a ccm). Weitere 10 ccm werden mit der zu bestimmenden Formaldehydlösung in derselben Weise titriert (Verbrauch b ccm). Der Gehalt der letzteren Lösung berechnet sich nach der Formel $x = 3 a/b$.

Beispiele: a) Für je 10 ccm Bisulfit-Sulfitgemisch wurden benötigt 9,30 und 9,30 ccm 3%ige, bzw. 7,75 und 7,75 ccm 3,6%ige Formaldehydlösung ($3 \cdot 9,3/7,75 = 3,6$). Alle Lösungen, 10fach verdünnt, ergaben dasselbe Resultat.

b) 2,5 g KHSO_3 wurden in 80 ccm 0,1 n-Natronlauge gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm, mit 0,3%iger Formaldehydlösung titriert, verbrauchten zweimal je 13,95 ccm; von 0,36%iger Lösung 11,60, bzw. 11,65 ccm ($13,95/11,62 = 3,6/3,0 = 1,2$).

c) Die Bisulfit-Sulfitlösung läßt sich mit Alkohol stabilisieren. Es wurden z. B. 6 g KHSO_3 in Wasser gelöst; nun wurden 25 ccm n-Lauge und dann 15 ccm Alkohol (96%ig) zugefügt, ehe mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt wurde. 10 ccm dieser Lösung verbrauchten sofort 10,8 ccm 0,3%ige Formaldehydlösung und nach 3 Tagen 10,75 ccm. Der Alkohol stört die Formaldehydbestimmung nicht, wie folgende Versuche zeigen: 10 ccm der 3 Tage alten Lösung verbrauchten 21,5 ccm einer 0,15%igen Formaldehydlösung ($10,75 \cdot 0,3/21,5 = 0,15$).

Man kann die beschriebene Formaldehydtitration verwenden zur Bestimmung von Sulfit und Bisulfit nebeneinander.

In der abgemessenen Probe der Sulfit-Bisulfitlösung titriert man vorerst, mit Thymolphthalein als Indikator, mit m- oder 0,1 m- (3, bzw. 0,3%iger) Formaldehydlösung das Bisulfit bis zur auftretenden Blaufärbung. Hierauf fügt man noch einen Überschuß an Formaldehydlösung hinzu und titriert die aus dem Sulfit freigemachte Lauge mit n- oder 0,1 n-Salzsäure.

Beispiele: a) Zu 20 ccm einer etwa m-, gegen Thymolphthalein neutralisierten Natriumsulfitlösung wurde neutrale Formaldehydlösung im Überschuß gefügt und die entstandene Lauge mit n-Salzsäure titriert. Verbrauch 19,6 ccm. Weitere 20 ccm der Sulfitlösung wurden mit 10 ccm n-Salzsäure versetzt; so wurde ein Sulfit-Bisulfitgemisch von bekanntem Gehalt hergestellt. Bei der Titration mit 3%iger Formaldehydlösung bis zur Blaufärbung wurden der Erwartung gemäß 10,0 ccm verbraucht.

Hierauf wurde Formaldehyd im Überschuß zugesetzt; die freigewordene Lauge verbrauchte an n-Salzsäure 9,64 *ccm*. Summe 10,0 + 9,64 = 19,64 *ccm* statt 19,60.

b) 10 *ccm* 0,1 n-Lauge + 3 Tropfen Thymolphthalein wurden mit Kaliumbisulfidlösung neutralisiert (10,75 *ccm*). Zu dieser neutralen Sulfidlösung wurden weitere 10,75 *ccm* Bisulfidlösung zugefügt, also Sulfid:Bisulfid standen demnach im Verhältnis 1:1. Bei der Titration mit 0,3%iger Formaldehydlösung wurden 10,0 *ccm* verbraucht; nach Zugabe von Formaldehyd im Überschuß wurde die freigemachte Lauge titriert. Der Verbrauch betrug 10,0 *ccm* 0,1 n-Salzsäure.

Neue Schnellmethode zur Bestimmung von Blei.

Von

L. M. Jolson und E. M. Tall¹⁾.

Wissenschaftliches Untersuchungsinstitut zur Erforschung
der farbigen Metalle, Moskau.

[Eingegangen am 7. August 1936.]

Die Bestimmung von Blei nach seiner Trennung von allen störenden Elementen kann sowohl durch Elektrolyse, als auch gravimetrisch — als Sulfat oder Molybdat — wie auch maßanalytisch — nach der Chromat-, Permanganat- oder Molybdat-Methode — ausgeführt werden. Von allen genannten Methoden gehört die von H. Alexander²⁾ ausgearbeitete und von A. H. Low³⁾ verbesserte Methode zu den am schnellsten (innerhalb von 2—3 min) ausführbaren. Sie gibt auch für technische Zwecke genügend genaue Resultate.

Bei dieser Methode ist jedoch auch eine Trennung des Bleis von den begleitenden Elementen erforderlich, und zwar besonders von Eisen, Calcium und Barium. Gewöhnlich fällt man das Blei als Sulfat oder Sulfid⁴⁾, wobei die Fällung als Sulfid hauptsächlich in Gegenwart von Calcium und Barium empfohlen wird, da deren Sulfate teilweise in Ammoniumacetat löslich sind, weil Bariumsulfat die vollständige Auflösung des Bleisulfats verhindert und Calciumsulfat bei der Titration mit Ammoniummolybdat durch die Bildung von $PbMoO_4 \cdot CaMoO_4$ ⁵⁾ Fehler verursacht.

¹⁾ Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio. — ²⁾ Berg- u. Hüttenm. Ztg. **52**, 201 (1893); vergl. diese Ztschrft. **42**, 630 (1903). — ³⁾ Technical Methods of Ore Analysis S. 113 (1905). — ⁴⁾ R. Keffer, Methods in non-ferrous metallurgical Analysis, S. 150 (1928). Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., II, S. 1509 (1932). B. T. Kitto, Tested Methods of Mineral Analysis, S. 59 (1924). — ⁵⁾ C. O. Bannister und W. Mc Namara, Analyst **37**, 242 (1912); vergl. diese Ztschrft. **59**, 83 (1920).