

läßt. In der Kälte findet unter Wasser die Rückverwandlung in die polyedrischen Krystalle statt.

Eine Lösung von 0.167 g wasserfreier Sbst. in 8.05 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge (2 Äquiv.) vom spez. Gew. 1.01, Gesamtgewicht 8.26; Prozentgehalt 2.02, drehte im 1-dm-Rohr  $3.33^\circ$  nach rechts.

$$\alpha_D^{20} = +163.3^\circ.$$

Nach einiger Zeit färbte sich auch diese Lösung schwach rötlichgelb, ohne daß die Drehung sich änderte.

Die Säure kann übrigens teilweise direkt aus der stark konzentrierten Reaktionsflüssigkeit erhalten werden. Daraus geht, da diese keine freie Schwefelsäure enthält, hervor, daß sie ihre Entstehung nicht einer sekundären Reaktion verdankt, welche veranlaßt sein könnte durch bei der Zersetzung der Dithionsäure freigewordene Schwefelsäure.

### 397. H. Alders und A. Stähler: Über einige elektroanalytische Schnellfällungen und -trennungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. Juli 1909.)

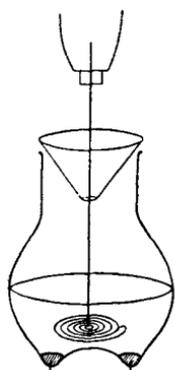
Die elektrolytische Bestimmung von Metallen in Form von Amalgamen ist zum ersten Male von Wolcott Gibbs (1880) vorgeschlagen worden. Später haben sich Luckow, Vortmann, Drown und McKenna, sowie vor allem E. F. Smith und seine Schüler<sup>1)</sup> mit der genaueren Ausarbeitung dieser Form der Bestimmung von Metallen beschäftigt. Da die Ansichten über die Brauchbarkeit der von obigen Forschern angegebenen Methoden noch nicht allseitig übereinstimmen<sup>2)</sup>, so haben wir einige Bestimmungen von Metallen an Quecksilberelektroden ausgeführt, wobei uns vor allem die Frage von Wichtigkeit zu sein schien, ob die beschriebenen Methoden vor den üblichen Fällungen an Platinelektroden Vorteile aufweisen, und ferner, ob vielleicht die Fällung fester Amalgame günstiger verläuft als die der flüssigen.

<sup>1)</sup> Literatur siehe Smith-Stähler, Quantitative Elektroanalyse, Leipzig 1908, S. 54. Die Abhandlung von W. Böttger, diese Berichte **42**, 1824 [1909], ist erst nach Abschluß der vorliegenden Untersuchung erschienen.

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. T. Slater Price, Chem. News **97**, 89 [1908]. A. Fischer: Elektroanalytische Schnellmethoden, S. 18 [1908].

## I. Die Amalgamzelle.

Für die Abscheidungen der flüssigen Amalgame benutzten wir den in der Figur wiedergegebenen Apparat. Ein kleines, dünnwandiges Stehkölbchen aus Jenaer Glas von 75–100 ccm Inhalt mit



Zelle mit Quecksilberkathode.

kurzem, 25 mm weitem Halse ist am Boden mit drei eingeschmolzenen, kurzen, ca. 0.6–0.7 mm starken Platindrähten versehen. Der Boden ist nach oben gewölbt, wodurch das als Kathode dienende Quecksilber eine ringförmige Gestalt annimmt, so daß man bei großer Kathodenoberfläche ein möglichst geringes Quantum dieses Metalles benötigt. Durchschnittlich sind 40 g Quecksilber erforderlich, die Zelle selbst wiegt ca. 20 g. Sie wird vor dem Gebrauch gründlich mit Wasser ausgekocht, damit durch die Löslichkeit des Glases in Wasser keine Fehler bei der eigentlichen Bestimmung unterlaufen können. Auf diesen Punkt soll auch hier ausdrücklich hingewiesen

werden, da in den bisherigen Arbeiten mit Quecksilberelektroden darauf kein Wert gelegt worden ist<sup>1)</sup>. Die Elektrolyse alkalischer Flüssigkeiten ist aus diesem Grunde in derartigen Amalgamzellen bedenklich, wenn nicht unmöglich.

Als Anode dient eine flache, 20 mm im Durchmesser große Spirale aus 2 mm starkem Platiniridiumdraht; die 10 cm lange Achse führt durch ein kleines Trichterchen in die Zelle. Das letztere soll Verluste durch Verspritzen der Flüssigkeit während des Rotierens verhindern.

Das Kölbchen wird mit den drei Platinfüßen auf ein blankes Kupferblech gestellt, welches mit der Kathode der Akkumulatorbatterie verbunden wird. Die Spiralanode verbindet man mit einem Rotierer, der durch einen Elektromotor mit Tourenregulierung auf 400–600 Umdrehungen pro Minute gebracht werden kann. Als Elektrolysisierstrom wandten wir im allgemeinen einen solchen von 3–4 Amp. an. Wir vermieden eine zu große Stromstärke, da dann die Flüssigkeit leicht ins Sieden geriet.

Um die Regulierung des Elektrolysisierstroms mehr in der Hand zu haben, haben wir auf das von Frary<sup>2)</sup> beschriebene elektromagnetische Rühren verzichtet, das überhaupt nach unseren neueren Erfahrungen nur einen beschränkten Anwendungsbereich zu haben scheint.

<sup>1)</sup> Dies ist inzwischen von W. Böttger bestätigt worden (l. c.).

<sup>2)</sup> Ztschr. für Elektrochem. **23**, 308 [1907]; Ztschr. für angew. Chem. **20**, 1897 [1907].

Die angegebene Quecksilberzelle ist praktischer als die von Howard<sup>1)</sup> vorgeschlagene, bei der uns oft der einzige als Stromzuführung dienende Platindraht durchschmolz oder durch den Strom so heiß wurde, daß das Gefäß zersprang. Ferner ist das Volumen dieses Gefäßes für viele Zwecke zu klein.

## II. Bestimmung von Quecksilber.

Die Bestimmung des Quecksilbers läßt sich in salpeter- oder schwefelsaurer Lösung ausgezeichnet und in kürzester Zeit mit obigem Apparat ausführen. Dieser Weg verdient vor der üblichen Bestimmung in Platinschalen unbedingt den Vorzug, da diese bekanntlich durch das elektrolytisch abgeschiedene Quecksilber stets angegriffen werden und ein vorheriges Verkupfern und Versilbern der Schale umständlich erscheinen im Vergleich zu der einfachen Behandlungsweise der Amalgamzelle, in der man stets neue Quecksilbermengen ohne weiteres abscheiden kann.

### Ausführung.

Zur Vorbereitung wird das Gefäß mit so viel reinstem Quecksilber beschickt, daß die Platinspitzen im Innern des Kölbchens gerade damit bedeckt sind und dann vorsichtig mit Wasser, absolutem Alkohol und reinstem absolutem Äther<sup>2)</sup> ausgeschwenkt. Vor dem Wägen stellt man das Kölbchen eine viertel bis halbe Stunde in den Vakuumexsiccator, nachdem man die Hauptmenge des Äthers durch einen kurzen Luftstrom fortgesaugt hat. Die Quecksilberlösung ( $\text{HgNO}_3$  oder  $\text{HgCl}_2$ ) wird nun in das auf das Kupferblech gestellte Kölbchen gegossen, die Anode eingesenkt und der Trichter aufgesetzt. Dann wird vorsichtig erwärmt und so viel Salpetersäure hinzugefügt, daß man nach dem Anstellen des Stromes und des Rührers bei 5–6 Volt einen Strom von 3–4 Amp. in der Zelle erhält. Nach 10 Minuten prüft man einen Tropfen mit Ammoniumsulfidlösung und elektrolysiert, wenn damit kein Quecksilber mehr gefunden wird, noch 5 Minuten. Dann wird bei Stromdurchgang unter Benutzung einer Pipette mit heißem Wasser, bis die Wasserstoffentwicklung aufhört, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen und wie oben getrocknet.

In einer Mercurichloridlösung wurden so gefunden:

0.0859, 0.0850, 0.0854, 0.0859, 0.0853, 0.0859, 0.0854 g statt 0.0855 g Hg.

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 885.

<sup>2)</sup> Auf die Reinheit dieser Flüssigkeiten kommt es beim Arbeiten mit Amalgamelektroden besonders an, da sich sonst leicht hautartige Abscheidungen auf der Oberfläche der Kathode bilden.

In einer Mercuronitratlösung wurden ebenso genaue Resultate erzielt<sup>1)</sup>.

### III. Weitere Versuche mit der Quecksilberzelle.

Mit Hilfe der oben beschriebenen Amalgamelektrode sind noch einige weitere Versuche angestellt worden, um die Brauchbarkeit der Metallbestimmungen an Quecksilberelektroden zu prüfen. Auf Grund zahlreicher Beobachtungen im hiesigen Institut kann wohl die Ansicht ausgesprochen werden, daß diese Arbeitsweise in einigen Fällen so zuverlässig ist, daß man sich unbedingt auf die damit erzielten Resultate verlassen kann.

Die ausgeführten Versuche betrafen Bestimmungen des Zinkes (aus Sulfatlösung), Bleies (aus Nitrat-Phosphor-säurelösung), Eisens (aus Ferrisulfat und Schwefelsäure), Kupfers (aus Sulfatlösung) und Silbers (aus Nitratlösung). Bei den ersten drei Metallen wurde beobachtet, daß das gebildete betreffende Amalgam, trotzdem reinstes Quecksilber verwendet worden war, sich beim Auswaschen mit Alkohol und Äther (beide Waschflüssigkeiten von höchstem Reinheitsgrade) mehr oder weniger an der Oberfläche oxydierte. Beim Eisen war dies am wenigsten der Fall; beim Blei und Zink wurde jedoch fast niemals ein wirklich blankes Amalgam erhalten. Wurde nur mit Wasser ausgewaschen, so sah das Amalgam besser aus. Es war aber schwierig, das Wasser völlig zu entfernen; Methylalkohol, Aceton und Äther erwiesen sich hierzu nicht besser geeignet als Alkohol. Ferner war die Anwesenheit von Ammoniumsalzen störend, falls die Lösung neutral oder schwach sauer war.

Günstige Ergebnisse wurden dagegen bei Kupfer, Silber und Quecksilber (s. o.) erzielt. Die Amalgammethode scheint daher besonders für die edleren Metalle geeignet zu sein. Sollte es gelingen, die beim Auswaschen der Amalgame auftretenden Schwierigkeiten aufzuheben, dann dürfte der allgemeinen Anwendung dieser Arbeitsweise nichts mehr im Wege stehen.

An obigen Versuchen (III) haben sich mit Geschick die HlIrn. cand. phil. Köllisch, Rother und Bachran beteiligt.

### IV. Trennung von Quecksilber und Arsen<sup>2)</sup>.

Quecksilber ( $\text{HgCl}_2$ ) läßt sich neben Arseniat in schwach salpetersaurer Lösung schnellelektrolytisch bestimmen. Zu der 100 ccm be-

<sup>1)</sup> Vergl. auch das demnächst erscheinende Buch: Stock und Stähler, Quantitativ-anorganisches Praktikum, Berlin 1909, bei Springer.

<sup>2)</sup> Diese Trennung wurde in einer Platinschale ausgeführt, läßt sich aber zweifellos auch in obiger Zelle bewerkstelligen.

tragenden Lösung wurde im Anfang 1 ccm konzentrierte Salpetersäure gegeben und dann mit N. D.<sub>100</sub> = 5 Amp. und 5<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—5 V elektrolysiert. Nach 15 Minuten wurde bis zu schwach saurer Reaktion mit Natronlauge abgestumpft, noch 5 Minuten weiter elektrolysiert und wie üblich ausgewaschen. Das Quecksilber war glänzend und haftend. In der übrigbleibenden Flüssigkeit kann das Arsen als Magnesiumammoniumarseniat abgeschieden und als Magnesiumpyroarseniat im Gooch-Tiegel bestimmt werden.

Analyse.

	I.	II.
Ber. Hg	0.0855,	As <sup>1)</sup> 0.1938
Gef. »	0.0853,	» 0.1950.

#### V. Schnellfällung des Bleies bei Gegenwart von Phosphorsäure oder Arsen<sup>2)</sup>.

Gelegentlich der vor kurzem von uns mitgetheilten Untersuchung der Phosphate des Bleies<sup>3)</sup> hatten wir eine größere Anzahl von Bleibestimmungen in phosphorsauren Lösungen auszuführen. Es lag nahe, hierzu den Weg der Schnellelektroanalyse zu wählen. Eine Nachprüfung der bisher vorhandenen elektroanalytischen Methoden des Bleies lehrte uns jedoch, daß keine einzige davon für die bei unseren Substanzen vorliegenden Bedingungen völlig geeignet war. Wir haben daher einen besonderen Weg ausarbeiten müssen, der uns instand setzte, das Blei in äußerst kurzer Zeit mit großer Genauigkeit nicht nur neben Phosphorsäure, sondern auch — was bisher auf elektrolytischem Wege nicht gelungen war — neben Arsen zu bestimmen.

#### 1. Schnellfällung des Bleies bei Gegenwart von Phosphorsäure.

Die übliche Bestimmung des Bleies als Dioxyd läßt sich bei Gegenwart von Phosphorsäure, Arsen, Selen und einigen anderen Stoffen nicht durchführen, da die genannten Substanzen auf das an der Anode gebildete Bleidioxyd teils reduzierend, teils lösend einwirken.

<sup>1)</sup> Dieser Wert wurde mit einer Lösung erhalten, aus der vorher das Quecksilber (0.2138 g) zwar elektrolytisch abgeschieden, aber nicht gewogen worden war.

<sup>2)</sup> z. T. vorläufig mitgeteilt in Smith-Stähler: Quantitative Elektroanalyse 1908, S. 102.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 42, 2261 [1909]. Diese Untersuchung sollte, wie hier nachgetragen sei, die Frage der Reindarstellung von Bleiphosphaten für Atomgewichtsbestimmungen ventilieren, sowie deren günstigste Fällungs- und Löslichkeitsbedingungen ermitteln, was für die quantitative Bestimmung des Bleies und seine Trennung von Wismut von Wert ist.

Versucht man andererseits das Metall an der Kathode in wägbarer Form zu gewinnen, indem man durch Zugabe reduzierender Agenzien die Dioxydbildung verhindert, so erfährt man unangenehme Enttäuschungen, da das abgeschiedene Blei nicht nur in hohem Maße Neigung zur Schwammbildung zeigt, sondern auch sehr leicht oxydabel ist, weshalb schon Smith vorschlug, in solchen Fällen das Metall in einer Wasserstoffatmosphäre zu trocknen<sup>1)</sup>. Mit diesen üblen Eigenschaften steht das Blei bekanntlich nicht vereinzelt da; auch Wismut, Zink, Antimon u. a. neigen dazu, sich schwammig bezw. leicht oxydierbar auszuschcheiden.

Ein Ausweg schien uns bei dieser Sachlage darin zu bestehen, das Blei in Form von Amalgam abzuscheiden. ein Verfahren, das, wie oben erwähnt neuerdings für andere Elemente in Aufnahme gekommen ist<sup>2)</sup>. Ein Versuch, das Blei mittels der oben beschriebenen Quecksilberzelle als flüssiges Amalgam quantitativ zu bestimmen, mißlang (s. o.). Um hierbei die Bildung von Bleidioxyd an der Anode zu verhindern, setzten wir der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit Kaliumnitrit zu. Das Blei ließ sich in dieser Zelle zwar quantitativ abscheiden, wie die Prüfung mit Schwefelammonium zeigte, indessen traten beim Auswaschen des flüssigen Amalgams insofern Schwierigkeiten ein, als jedes Mal, wenn das Wasser durch Alkohol (bezw. Methylalkohol oder Äther) verdrängt wurde, sich ein feines schwarzes Pulver an dem Quecksilber abschied, das zu Verlusten führen mußte<sup>3)</sup>.

Nach diesem Mißerfolg versuchten wir das Blei als festes Amalgam zu bestimmen, wobei wir an frühere Arbeiten von Luckow<sup>4)</sup> und Vortmann<sup>5)</sup> dachten. Der erstere bestimmte Zink in der Weise, daß er auf den Boden einer Platinschale einen Tropfen Quecksilber brachte, das Ganze wog und dann langsam die Zinklösung darin elektrolysierte, wobei er ein blankes, festes Amalgam erhielt<sup>6)</sup>. Dieses Verfahren, auf die Bestimmung des Bleies angewandt, führte zu keinem günstigen Resultat. Große Hilfe hat uns schließlich der Vorschlag Vortmanns geleistet, nach welchem der zu elektrolysierenden Flüssigkeit vor der Bestimmung eine bekannte Menge eines Quecksilbersalzes

<sup>1)</sup> Literatur, siehe Smith-Stähler, Quantitative Elektrolyse 1908, S. 99.

<sup>2)</sup> Literatur, siehe S. 2685.

<sup>3)</sup> Eine ähnliche Beobachtung machte kürzlich W. Böttger bei der Bestimmung des Zinks. Diese Berichte **42**, 1836 [1909].

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. **25**, 113 [1835].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **24**, 2749 [1891].

<sup>6)</sup> Über die Wiederholung dieses Versuchs unter Anwendung einer rotierenden Anode siehe unten.

zugesetzt werden und dann die Abscheidung des betreffenden Metalls in Form eines festen Amalgams vor sich gehen sollen. Dieser Weg ist in der Vortmannschen Ausführung etwas umständlich und langwierig (eine Bestimmung dauert danach 12 Stunden), so daß wir anfangs kaum Hoffnung hegten, damit beim Blei zum Ziele zu gelangen. Nach einigen Mißerfolgen konnten wir dieses Verfahren jedoch so gestalten, daß es allen unseren Ansprüchen bezüglich Genauigkeit und Schnelligkeit genüge.

#### Verfahren:

Zu der schwach salpetersauren Bleilösung werden eine bekannte Menge Quecksilbersalz (Nitrat oder Chlorid, einer Vorratslösung in aliquoten Teilen entnommen) sowie einige ccm Phosphorsäure gesetzt. Die letztere verhindert die Bildung von Dioxyd an der Anode. Nach Andrehen des Rührers wird elektrolysiert, und nach einiger Zeit die Flüssigkeit allmählich neutralisiert dann das Amalgam mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und gewogen.

#### Erforderliche Lösungen:

1. Eine  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, enthaltend . . . . . 0.0997 g Pb in 10 ccm,
2. »  $\text{HgCl}_2$ - » » . . . . . 0.0885 » Hg » 10 »
3. » 33-proz. Phosphorsäure (kann auch etwas stärker sein).

Das Blei in der  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurde elektrolytisch als  $\text{PbO}_2$  resp.  $\text{PbO}$  und gravimetrisch als  $\text{PbSO}_4$ , das Quecksilber in der  $\text{HgCl}_2$ -Lösung<sup>1)</sup> elektrolytisch bestimmt.

#### Ausführung:

Je 10 ccm obiger Blei- und Quecksilberlösung werden in einer gewogenen Platinschale mit 1 ccm konzentrierter Salpetersäure und 1–2 ccm Phosphorsäure versetzt und die Flüssigkeit erwärmt, bis klare Lösung eingetreten ist. Dann verdünnt man mit Wasser auf 100–125 ccm, stellt die Rührvorrichtung an (500 Touren in der Minute) und elektrolysiert mit einer Stromdichte von  $N. D._{100} = 5 \text{ A}$  und 10–11 Volt Spannung, wobei sich die Lösung allmählich auf 60–70° erwärmt. Das anfangs an der Anode gebildete dunkle Bleidioxyd geht nach 8–10 Minuten in Lösung. Da das Amalgam Säuren gegenüber ziemlich empfindlich ist, so stellt sich gegen Ende der Analyse ein Gleichgewicht zwischen Säure und Amalgam ein. Wenn nach ca. 12 Minuten ein mit einer Capillare herausgenommener Tropfen mit Ammoniumsulfid auf einer Porzellanplatte keine deutliche Färbung mehr gibt, so sind noch wenige Milligramme Blei in Lösung, wie wir durch Versuche feststellten (s. u.). Um diese letzten Anteile zur Abscheidung zu bringen, beginnt man, sobald obige Reaktion negativ oder schwach ausfällt, vorsichtig mit Natronlauge (10%), die aus rein-

<sup>1)</sup> Siehe oben.

stem NaOH hergestellt wird, die Säure abzustumpfen. Es sei bemerkt, daß man nicht zu früh oder zu schnell neutralisiere, da sonst Bleiphosphat ausfällt, das wieder schwer in Lösung zu bringen ist. Vielmehr stumpe man nur allmählich bis zur schwach sauren Reaktion ab und prüfe die Flüssigkeit, ob sie hierbei klar blieb, indem man von Zeit zu Zeit mit einer Pipette etwas Lösung hochsaugt. Nach weiteren 5 Minuten ist die Fällung des Bleies in der Regel beendet. Man nimmt dann mit einer Pipette 5 ccm heraus<sup>1)</sup> und versetzt sie in einem Reagensglas mit einem Tropfen Ammoniumsulfidlösung. Zur Kontrolle hält man vier Reagensgläser von je 5 ccm Inhalt bereit, die 0.00000, 0.00001, 0.00002, 0.00005 g Blei<sup>2)</sup> enthalten und ebenfalls mit Schwefelammonium versetzt werden. Auf diese einfache colorimetrische Weise kann man sehr genau den Verlauf und das Ende der Abscheidung feststellen. Nach beendeter Fällung wird Natronlauge hinzugefügt, bis die Flüssigkeit entweder neutral oder nur noch schwach sauer reagiert, was man durch Prüfen mit blauem Lackmuspapier feststellt. Nachdem die Rotation abgestellt ist, wobei der Strom noch geschlossen bleibt, wird die Schale zweimal mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, durch Schwenken in der hohlen Hand und Ausblasen getrocknet, 15 Minuten in den Exsiccator gestellt und gewogen. Die Anode verliert bei Anwendung von Mercurchlorid regelmäßig etwa 0.1 mg pro Analyse. Bei Benutzung von Mercurnitrat kann man diesen Fehler ganz umgehen. Nach dem Wägen löst man das Amalgam in verdünnter Salpetersäure aus der Schale, wobei ein geringer Platinverlust eintritt. Pro Versuch beträgt er ca.  $1-1\frac{1}{2}$  mg, der auf etwa 0.5 Pf. zu bewerten ist.

Die Anode darf nicht zu schnell rotieren, da sonst die lösende Wirkung der Phosphorsäure, besonders an der Unterseite der Anode, nicht genügend zur Geltung kommt, wodurch natürlich die Abscheidung des Bleies verzögert wird.

Auf diese Weise kann man das Blei in ca. 15—20 Minuten quantitativ abscheiden.

#### Versuche.

Dauer in Minuten	Gef. Pb + Hg	Gef. Pb	Soll Pb
20	0.1852	0.0997	0.0997
19	0.1848	0.0993	0.0997
16	0.1850	0.0995	0.0997
18	0.3703	0.1993	0.1994
13	0.3704	0.1994	0.1994

<sup>1)</sup> d. h. etwa  $\frac{1}{12}$  des Gesamtvolumens, wofür man eine kleine Korrektur anbringen kann, falls der Bleibetrag sich darin höher als 0.05 mg zeigen sollte.

<sup>2)</sup> Aus  $Pb(NO_3)_2$ -Lösung von bestimmtem Gehalt durch Verdünnen mit Wasser bereitet.

Die Abscheidung des Amalgams verlief folgendermaßen:

a) Ohne Abstumpfen mit Natronlauge:

	gefunden:	statt:
In 2 Minuten . . . . .	0.0847 g Amalgam	0.1852 g Amalgam,
» 4 » . . . . .	0.1198 » »	0.1852 » »
» 6 » . . . . .	0.1497 » »	0.1852 » »
» 10 » . . . . .	0.1773 » »	0.1852 » »
» 15 » . . . . .	0.1828 » »	0.1852 » »
» 20 » . . . . .	0.1828 » »	0.1852 » »

Es stellte sich somit ein Gleichgewichtszustand ein.

b) Beim Abstumpfen mit NaOH:

	Gefunden:	Zugefügt:
Nach 15 Minuten . . . . .	0.1834 g Amalgam	4 cem NaOH (10 %)
» 20 » . . . . .	0.1848 » »	5 » » »

Nach dieser Methode lassen sich sehr exakte Resultate gewinnen, da vermittle der angegebenen colorimetrischen Prüfung noch 0.1 mg Blei in 100 cem Lösung deutlich erkannt werden kann. Diese leicht ausführbare Kontrolle dürfte auch bei anderweitigen elektrolytischen Fällungen gute Dienste leisten.

Bei Versuchen, nach der beschriebenen Methode mit ruhendem Elektrolyten zu arbeiten, verlor die Anode bei Anwendung von Quecksilberchlorid 0.4 mg pro Versuch; außerdem war die Dauer wesentlich länger.

Interessant ist noch folgender Vergleich der üblichen Bleibestimmungen, die mit obiger Bleinitratlösung ausgeführt wurden:

Es ergab sich folgender Bleigehalt in je 10 cem Lösung:

1. Aus dem abgewogenen $Pb(NO_3)_2$ . . . . .	berechnet	0.1000 g
2. » $PbO_2$ (getrocknet bei ca. 225°) . . . . .	gefunden	0.1003 »
3. » $PbO$ (erhalten aus $PbO_2$ durch Glühen) . . . . .	»	0.0997 »
4. » $PbSO_4$ (erhalten durch Abrauchen des Nitrats mit $H_2SO_4$ ) . . . . .	»	0.0997 »
5. » dem Amalgam . . . . .	»	0.0996 »

Es scheint demnach das  $PbO_2$  auch nach dem Trocknen bei 225° noch etwas zu hohe Werte zu liefern, da der aus dem kristallisierten  $Pb(NO_3)_2$  berechnete Bleigehalt infolge inkludierten Wassers wohl etwas zu hoch ist.

## 2. Die Bestimmung des Bleis bei Gegenwart von Arsen.

Schon Neumann<sup>1)</sup> und Vortmann<sup>2)</sup> versuchten vergeblich, Blei bei Gegenwart von Arsen als Dioxyd elektrolytisch zu bestimmen.

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 20, 381.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 351, 213.

Nur bei Anwesenheit von weniger als 1 % Arsen erhält man einigermaßen erträgliche Ergebnisse, wobei jedoch die quantitative Abscheidung des Dioxyds ziemlich lange Zeit beansprucht. Zweifellos übt hierbei das Arsen, das bei den Versuchen obiger Forscher als Arsensäure vorlag, eine ähnlich lösende Wirkung auf das Bleidioxyd wie die Phosphorsäure aus. Es lag nahe, zu versuchen, ob sich nicht auf dem Wege der oben beschriebenen Methode Blei neben Arsen bestimmen lasse. Offenbar kam es hier vor allem darauf an, die Reduktion des fünfwertigen Arsens zu Metall zu vermeiden. In diesem Fall würde man nämlich zu viel Amalgam erhalten. Ferner war festzustellen, ob man vielleicht ohne Zusatz von Phosphorsäure die Elektrolyse bewirken könne.

Einige Vorproben, bei denen Kaliumarseniat statt Phosphorsäure genommen wurde, zeigten, daß in salpetersaurer Lösung die Arsensäure allein zwar den Dioxydbeschlag der Anode verminderte, aber ihn nicht völlig oder nur sehr langsam zu lösen vermochte.

Erst nach Zusatz freier Phosphorsäure erhielten wir eine prompte Fällung des Bleis als Amalgam an der Kathode und konnten feststellen, daß der Vorgang quantitativ verläuft, wenn das letztere nicht in allzu großem Überschuß und ferner in fünfwertiger Form vorliegt. Bei Verwendung von Mercurichlorid fielen die Werte etwas zu hoch aus, was auf eine geringe Mitfällung von Arsen zurückzuführen ist. Als wir jedoch Mercurinitrat statt Mercurichlorid benutzten, erhielten wir gut stimmende Werte. Wir mußten dann jedoch mit dem Zusatz von Salpetersäure vorsichtig sein, da solche auch während der Elektrolyse aus dem Nitrat frei wird, wodurch die Flüssigkeit leicht zu sauer und die Dauer der Abscheidung verzögert wurde. Die Stromstärke, Spannung und Dauer sind ebenso wie bei der oben beschriebenen Methode; auch im übrigen (Abstumpfen und Prüfen der Lösung usw.) wird wie angegeben verfahren.

Zu den Versuchen wurden außer den schon bekannten Lösungen noch eine solche von Mercurinitrat, sowie eine von Kaliumarseniat verwendet. Der Gehalt der ersteren war 0.1078 g Quecksilber, derjenige der letzteren 0.0969 g Arsen in je 10 ccm Lösung.

In der folgenden Tabelle sind die einzelnen Versuche übersichtlich zusammengestellt, woraus man die geeigneten Bedingungen erkennen kann.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die Abscheidung des Bleis bei Anwendung von Mercurichlorid zu hohe Werte ergibt, zumal wenn größere Mengen Arsen und Quecksilber vorhanden sind (siehe Tabelle Analyse Nr. 3<sup>a</sup> und 4<sup>a</sup>). In diesem Fall nimmt auch bei Mercurinitrat das Amalgam beim Trocknen eine gelbliche Farbe an, die

jedoch nur von Spuren von Arsen herrührt, wie eine beim letzten Versuch (10) vorgenommene qualitative Prüfung des Amalgams ergab.

Analyse Nr.	Ange- wandtes Pb	Ange- wandtes HgCl <sub>2</sub>	Ange- wandtes Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ange- wandtes As	Ge- fundenes Amalgam	Ge- fundenes Pb	Differenz
1	0.0997	0.1710	—	0.0969	0.2706	0.0996	— 0.0001
2	0.1994	0.2138	—	0.1938	0.4135	0.1997	+ 0.0003
3*	0.3988	0.4275	—	0.2907	0.8281	0.4006	+ 0.0018
4*	0.1994	0.2565	—	0.2423	0.4571	0.2006	+ 0.0012
5	0.0998 <sup>1)</sup>	—	0.1078	0.0485	0.2076	0.0998	± 0.0000
6	0.0998	—	0.1078	0.0969	0.2077	0.0999	+ 0.0001
7	0.0998	—	0.1078	0.1938	0.2076	0.0998	± 0.0000
8	0.1996	—	0.2695	0.1938	0.4692	0.1937	+ 0.0001
9	0.0998	—	0.2695	0.0969	0.3695	0.1000	+ 0.0002
10	0.1996	—	0.5390	0.1938	0.7387	0.1997	+ 0.0001

Versuche, das Arsen in der zurückbleibenden Flüssigkeit zu bestimmen, haben noch zu keinem entscheidenden Resultat geführt.

Im Anschluß an obige Bestimmungen haben wir noch je einen Versuch zur Trennung des Bleis von Antimon und Selen angestellt. Das Resultat war noch nicht befriedigend.

Ebensowenig lieferten einige Versuche, Zink und Thallium in der Platinschale nach der Schnellmethode als feste Amalgame zu bestimmen, bisher günstige Ergebnisse. Das erstere fiel auch bei wechselnden Quecksilbermengen nicht einheitlich aus, das letztere wurde zwar völlig abgeschieden, ließ sich jedoch nicht auswaschen, da es sich als sehr leicht oxydabel erwies.

### 398. Arthur Stähler: Über die alkalimetrische Bestimmung des Hydroxylamins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. Juli 1909.)

Vor einigen Jahren<sup>2)</sup> habe ich eine titrimetrische Methode zur Bestimmung des Hydroxylamins vorgeschlagen, bei welcher dieses mit eingestellter  $\frac{1}{10}$ -Titansesquisulfatlösung zu Ammoniak reduziert und das überschüssige dreiwertige Titan mittels  $\frac{1}{10}$ -Permanganats oder  $\frac{1}{10}$ -Ferrisalzes nach Knecht und Hibbert<sup>3)</sup> zurücktitriert wurde.

<sup>1)</sup> Die Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung hatte sich im Laufe der Arbeit verändert und zeigte bei einer neuen Einstellung 0.0998 g in 10 ccm.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **37**, 4733 [1904]. <sup>3)</sup> Diese Berichte **36**, 166 [1903].