

### 174. Heinrich Biltz: **Verbindung von elektrolytischer Kupfer- und Blei-Bestimmung.**

(Eingegangen am 3. April 1925.)

Bei den häufig vorkommenden Analysen, bei denen neben Kupfer ein geringer Gehalt an Blei zu bestimmen ist, wie bei Messing und ähnlichen Legierungen, ferner bei Steinen und Schlacken, die bei der Blei- und Kupfer-Gewinnung auftreten, erscheint eine Verbindung der elektrolytischen Blei- und Kupfer-Bestimmung erwünscht: Blei könnte aus stark salpetersaurer Lösung anodisch, und Kupfer nach Verdünnung kathodisch abgeschieden werden. Empfohlen ist ein solches Vorgehen schon öfter; es stehen seiner Verwirklichung aber Schwierigkeiten entgegen. Die Blei-Werte fallen zu niedrig aus und wechseln. Der Grund wurde erkannt, als bei der Analyse einer blei-armen Legierung einmal gar kein Blei gefunden wurde, obgleich ursprünglich eine Abscheidung von Bleidioxyd an der Anode deutlich zu erkennen war. Ersichtlich war dieses Dioxyd bei der Verdünnung wieder in Lösung gegangen, wobei salpetrige Säure, die durch Reduktion von Salpetersäure regelmäßig entsteht, lösend gewirkt hatte. Nun lag ein Weg zur Vermeidung des Fehlers nahe: die salpetrige Säure war einfach durch Zugabe von etwas Harnstoff<sup>1)</sup> zu entfernen. Dieser Kunstgriff bewährte sich bei zahlreichen, im Praktikum ausgeführten Analysen bestens.

Unsere Arbeitsweise sei am Beispiel eines Messings veranschaulicht. Eine Einwage von etwa 0.8 g wird in einem 250-ccm-Becherglase mit 8 ccm Wasser und 12 ccm konz. Salpetersäure übergossen. Wenn die zunächst starke Einwirkung nachläßt, wird bis zur völligen Lösung erwärmt; dann werden die Stickoxyde weggekocht, was durch wiederholtes Hineinblasen beschleunigt wird. Nun wird mit Wasser auf etwa 70 ccm verdünnt, wofür am Becherglase von vornherein eine entsprechende Marke angebracht sei, aufgekocht, und die Elektrolyse alsbald angesetzt. Als Kathode dient eine zylindrische Drahtnetz-Elektrode von etwa 3½ cm Durchmesser, als Anode ein Zylinderchen von angerauhtem Platinblech von etwa 2 cm Durchmesser; beide Elektroden sind 5 cm hoch und tauchen nur zum Teile ein. Klemmenspannung 2.3—2.5 Volt. Nach 1½ Stdn. wird eine Lösung von 1 g Harnstoff in 10 ccm Wasser hinzugegeben und nach einer weiteren halben Stunde 100 ccm heißes Wasser. Die Elektrolyse wird bis zur völligen Abscheidung des Kupfers durchgeführt. Blei wird zweckmäßig als Bleioxyd<sup>2)</sup> ausgewogen. Zur Bestimmung des Eisens wird der Elektrolyt mit konz. Ammoniaklösung stark alkalisch gemacht, die Abscheidung vom Filter gelöst und durch Wiederholung der Fällung gereinigt. Zink wird aus den vereinigten Filtraten als Zinkammoniumphosphat abgeschieden.

Wenn die Elektrolyse durch elektromagnetisches Rühren nach Frary<sup>3)</sup> beschleunigt wird, dauert die Gesamtanalyse etwa 7 Stdn. Als Beleg seien zwei Analysen eines Messings angegeben (K. R. Jacobi):

<sup>1)</sup> Um die Kupfer-Abscheidung bei der Elektrolyse aus salpetersaurer Lösung zu verbessern, setzten E. Gilchrist, A. Ch. Cumming (C. 1913, II 85) Harnstoff hinzu. Den die Kupfer-Abscheidung störenden Einfluß von salpetriger Säure hatte kurz zuvor I. H. Stansbie (C. 1913, I 382) festgestellt.

<sup>2)</sup> C. May, Fr. 14, 347 [1875].

<sup>3)</sup> F. C. Frary, Z. El. Ch. 13, 308 [1907].

0.8016 g Messing: 0.5171 g Cu, 0.0048 g PbO<sub>2</sub>, 0.0032 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.6471 g Zn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. —  
 0.8003 g Messing: 0.5169 g Cu, 0.0049 g PbO<sub>2</sub>, 0.0034 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.6474 g Zn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.  
 Gef. Cu 64.51, 64.59, Pb 0.52, 0.53, Fe 0.28, 0.28, Zn 34.62, 34.70.

Bei Bestimmung des Bleis als Sulfat und des Kupfers als Sulfid wurden erhalten:  
 Cu 64.7, Pb 0.4, Fe 0.2, Zn 34.8.

Schlacken, wie sie bei der Blei- und Kupfer-Gewinnung abfallen, lassen sich für die elektrolytische Blei- und Kupfer-Bestimmung meist durch starke, kochende Salpetersäure auflösen. Die entsprechenden Steine, zu deren Aufschluß Salpetersäure meist nicht ausreicht, werden in einer Porzellan-Kasserolle durch heiße konz. Schwefelsäure aufgeschlossen; nach Abrauchen des Schwefelsäure-Überschusses wird der noch feuchte Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen. Die Elektrolyse wird unter den oben angegebenen Konzentrationsverhältnissen durchgeführt.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

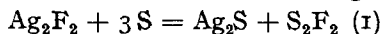
### 175. M. Centnerszwer und C. Strenk: Darstellung und Eigenschaften des Schwefelfluorürs (II. Mitteilung).

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Universität Lettlands.]  
 (Eingegangen am 16. März 1925.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> veröffentlichten wir eine Notiz über ein von uns dargestelltes Schwefelfluorür, dem wir die Formel S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> zuschrieben. Im Folgenden soll nun einiges über die weitere Untersuchung des aus Silberfluorid und Schwefel entwickelten Gases mitgeteilt werden.

#### Darstellung:

Als Ausgangsstoffe wählten wir Silberfluorid (Kahlbaum) und Stängenschwefel. Das Silbersalz wurde in einer geräumigen Platinschale mäßig erhitzt, bis der Geruch nach Fluorwasserstoff, der sich beim Erwärmen bemerkbar machte, verschwand, und sodann in einem Exsiccator bis zum weiteren Gebrauch aufgehoben. Der Schwefel wurde fein gepulvert und entweder sofort oder nach einigem Stehen im Exsiccator angewandt: ein bemerkbarer Unterschied in der Wirkung ergab sich hierbei nicht. Das Mischungsverhältnis der beiden Substanzen wurde in der Annahme festgestellt, daß sich bei der Reaktion S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> bilde, diese also nach der Gleichung (I)



verlaufe, wobei jedoch gewöhnlich das Anderthalbfache bis Doppelte der nach der Reaktion erforderlichen Schwefel-Menge genommen wurde.

Das Entwickeln des Gases geschah im Vakuum. Dazu diente die folgende Apparatur (Fig. 1), die je nach dem jeweils zu erreichenden Zweck ein wenig verändert wurde.

Ein einseitig geschlossenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase von etwa 20 bis 25 cm Länge und 1.5—2 cm Durchmesser enthält das zu erhitzende Substanz-Gemisch. Eine Schicht von Phosphorpentoxyd zwischen Glaswolle dient zur Entfernung der letzten Feuchtigkeitsspuren. Das Rohr wird durch einen Gummistopfen verschlossen und mit einem Fraktionier-Kolben von etwa  $\frac{3}{4}$  Liter Inhalt in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise verbunden. Das horizontale Rohr des Kolbens trägt einen seitlichen Ansatz, der mit einem offenen Manometer verbunden ist. Weiterhin sehen wir einen Chancel-

<sup>1)</sup> B. 56, 2249—2253 [1923].