

Die Titration von Blei mit Chromat unter Verwendung von Siloxen als Chemilumineszenz-Indicator¹ wird nach neuen Versuchen von F. KENNY und R. B. KURTZ² durch Mangan(II), Nickel(II), Eisen(III), Zink(II), Calcium und Magnesium nicht gestört. Dagegen macht anwesendes Zinn die Bestimmung unmöglich, die auch dann nicht durchführbar ist, wenn man das Zinn als Jodid verflüchtigt. Als brauchbar erweist sich aber die Verflüchtigung mit Bromwasserstoffsäure als SnBr_4 , wobei gleichzeitig etwaige Störungen durch Antimon oder Arsen beseitigt werden. — *Bleibestimmung in Blei-Zinnlegierungen.* Man behandelt die etwa 0,5 g Pb enthaltende Einwaage mit 5 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure, gibt noch 5 ml Bromreagens (2 Vol Brom + 7 Vol 48%ige Bromwasserstoffsäure) tropfenweise zu, verdampft (mit Ultrarotstrahler) zur Trockne und erhitzt noch weitere 15 min. Der zerkleinerte Rückstand wird mit 8 ml 6 m Salpetersäure bis zum Verschwinden der Bromfärbung erhitzt und dann mit Wasser auf höchstens 25 ml verdünnt. Man stellt mit Ammoniak auf pH 2,6—2,8 ein (Glaselektrode), versetzt mit 75 mg Siloxen und titriert mit 0,1 m K_2CrO_4 -Lösung, wie früher¹ angegeben. Die Resultate sind auf etwa 0,2% genau. Die Genauigkeit kann noch erhöht werden, wenn man den kleinen Indicatorfehler berücksichtigt, der etwas von der Herstellungsmethode des Indicators abhängt. Man bestimmt ihn jeweils durch Titration von genau 0,1000 m $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit genau 0,1000 m K_2CrO_4 -Lösung unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift.

J. EISENBRAND

Bromatometrische Titration von Antimon in Zinn- und Bleilegierungen.

Die Störung, welche die potentiometrische Titration von Antimon mit Bromat durch Cu^+ , Ti^{3+} und andere reduzierende Ionen erfährt, kann nach D. A. DETMAR und W. VAN DER VELDE³ dadurch umgangen werden, daß V^{5+} zugesetzt wird, wobei alle anderen Ionen, die Bromat reduzieren, rasch oxydiert werden, während Sb^{3+} nur sehr langsam in Sb^{5+} übergeführt wird. Das gebildete V^{4+} wird von Bromat ebenfalls nur äußerst langsam oxydiert. Größere Mengen Eisen stören. Das Verfahren wird zur Antimonbestimmung in Blei- und Zinnlegierungen empfohlen. — *Ausführung.* Man löst 0,5—1 g der Probe in 25 ml (bei hohen Pb-Gehalten mehr) einer Mischung aus 100 ml Salzsäure (D 1,19) und 10 ml Brom, gibt, wenn die Einwaage weniger als 10 mg Cu^{2+} enthält, 1,5 ml 0,1 m CuCl_2 -Lösung in 2 n Salzsäure hinzu, engt auf < 20 ml ein, verdünnt mit 100 ml 2 n Salzsäure und erhitzt zum Sieden. Dann läßt man unter Rühren 0,1 m TiCl_3 -Lösung in 2 n Salzsäure zutropfen, bis sich an der Platinelektrode ein Potential von etwa — 50 mV (gemessen gegen die gesättigte Kalomelektrode) einstellt. Alle störenden Ionen werden dabei reduziert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur, wobei das Potential auf + 100 mV ansteigen kann, gibt man 0,1 m V^{5+} -Lösung (siehe unten) hinzu, bis 1 Tropfen einen Potentialsprung von 50—100 mV auf etwa 400 mV bewirkt. Anschließend wird mit 0,1 m KBrO_3 -Lösung, bis der scharfe Potentialsprung eintritt, der auf das freiwerdende Brom zurückzuführen ist, titriert. — *Zur Darstellung der V^{5+} -Lösung* löst man 4,6 g V_2O_5 in 40 ml 10%iger Natronlauge, neutralisiert mit 6 n Salzsäure gegen Lackmuspapier, fügt 300 ml 2 n Salzsäure hinzu und schüttelt. Dann verdünnt man gegebenenfalls nach Filtration mit 2 n Salzsäure auf 500 ml.

G. DENK

Zur Bestimmung des Bleis und seiner Verbindungen in den aktiven Massen von Bleiakкумуляtoren löst man nach N. A. FILIPPOVA und T. F. DUBROVSKAJA⁴ aus

¹ KENNY, F., und R. B. KURTZ: *Analyt. Chemistry* **25**, 1550 (1953); vgl. diese Z. **146**, 364 (1955); vgl. auch diese Z. **135**, 280 (1952); **141**, 55 (1954); **147**, 56 (1955).

² *Analyt. Chemistry* **28**, 1206—1207 (1956). Hunter College, New York, N. Y.

³ *Anal. chim. Acta* (Amsterdam) **15**, 173—180 (1956). T. N. O., Rijswijk (Holland).

⁴ *Zavodskaja Laborat.* **22**, 907—911 (1956) [Russisch]. Zweigstelle des forschungswiss. Akkumulatoren-Inst., Podolsk.