

Zum Schluss wollen wir nur noch zum Schlussssatze der Ditz'schen Besprechung (Zeitschr. 1900, S. 1052) bemerken, dass die „in mehrfacher Hinsicht interessante That-sache“ des Verbrennens von o- und p-Kresol zu Oxalsäure bei Salpetersäureüberschuss in der Siedehitze wohl keiner weiteren Angabe über ihren quantitativen Verlauf bedarf, um daraus sowohl in theoretischer wie in praktischer Hinsicht eine Anzahl von Schlüssen zu ziehen.

### Zur Kresolbestimmung.

Von Hugo Ditz.

Die Verfasser vorstehender Abhandlung hatten die Freundlichkeit, mir ihre Arbeit vor der Veröffentlichung einzusenden, wodurch ich in die Lage versetzt bin, auf ihre in derselben gemachten, sich auf meine mit F. Cendivoda publicirte Arbeit<sup>1)</sup>, sowie auf meine spätere Mittheilung<sup>2)</sup> beziehenden Angaben sogleich zu antworten.

Bevor ich zur Besprechung der von den Herren Russig und Fortmann angestellten Versuche übergehe, will ich bemerken, dass wir seiner Zeit unsere Versuche, wie dies auch angegeben ist, selbstverständlich mit chemisch reinen Producten angestellt haben. Das Ortho- und Parakresol stammten von Kahlaum-Berlin, das chemisch reine Metakresol (synthetisch hergestellt) von Kalle & Cie.-Biebrich; das chemisch reine Phenol bezogen wir von einer Wiener Firma, welche ihre chemisch reinen Präparate von Merck-Darmstadt erhält. Das Ortho- und Parakresol, sowie das Phenol zeigten, da schon längere Zeit auf Lager, eine geringe Abweichung in den Schmelzpunkten von den in den Lehr- und Handbüchern für die reinen Producte angegebenen, was auf einen geringen Feuchtigkeitsgehalt schliessen liess. Wir fanden es daher für nötig, die Producte vor ihrer Verwendung zu fractioniren; wir verworfen  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$  des Destillats als Vorlauf und fingen die folgende Fraction in einem trockenen Kölbchen auf, das sofort mit einem dicht passenden Korkpfropfen verschlossen wurde, in welch' letzterem zwecks Entnahme bei der durch Zurückwägung vorgenommenen Einwage für die Herstellung der Lösungen ein mit einer Kautschukkappe verschliessbares Glasrohr eingeführt war, wie ich dies auch in meiner letzten Mittheilung angegeben habe. Bei unserer zweiten Versuchsreihe hatten wir, wie angegeben, die so erhaltenen Producte nochmals fractionirt und abermals den

zuerst abfließenden Theil als Vorlauf verworfen. Das frisch bezogene Metakresol, von dessen Reinheit wir uns durch eine Probe-destillation überzeugten, wurde direct als solches verwendet.

Ich will des Weiteren bemerken, dass wir, wie angegeben, unsere Versuche mit verschiedenen Lösungen der reinen Producte anstellten, und dass, abgesehen von der grossen Zahl von Vorversuchen, die nur zum geringsten Theile in unserer Mittheilung angegeben sind, jeder der angegebenen Versuche 3—4 mal und auch öfter angestellt wurde, um jede Irrung auszuschliessen. Die Titer der verwendeten Lösungen wurden auf zwei Urtitersubstanzen gestellt, in kurzen Zeiträumen auf ihren Wirkungswert untersucht, die sämtlichen vorgenommenen Berechnungen auf das Genaueste revidirt.

Russig und Fortmann geben, um von vornherein die Reinheit der von ihnen benützten Kresole unzweifelhaft darzuthun, die Schmelz- und Siedepunkte an. Ich habe, wiewohl wir, wie schon erwähnt, sowohl die Schmelzpunkte als auch die Siedegrenzen der angewendeten Producte wiederholt bestimmten, von der Angabe derselben abgesehen, aus dem einfachen Grunde, weil diese Zahlenwerthe für die reinen Producte in den verschiedenen Lehr- und Handbüchern ganz bedeutend variiren. So z. B. sind in Lunge-Köhler's ausgezeichnetem Buche über „Die Industrie des Steinkohlentheers“ 1900, S. 198 folgende Angaben enthalten: „Das Orthokresol schmilzt bei  $31^{\circ}$  und siedet bei  $185$  bis  $186^{\circ}$ . Eine neuere Bestimmung von Béhal ergab den Schmelzpunkt  $30^{\circ}$  und den Siedepunkt  $188,5^{\circ}$ . Das Parakresol hat den Schmelzpunkt  $36,5$  und siedet bei  $199^{\circ}$ . Das Metakresol siedet bei  $195$ — $200^{\circ}$ .“ — In Richter's „Organische Chemie“ 1898, Bd. II, S. 143 finde ich

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
für das Orthokresol . . .	$31^{\circ}$	$188^{\circ}$
- - Metakresol . . .	$4^{\circ}$	$201^{\circ}$
- - Parakresol . . .	$36^{\circ}$	$198^{\circ}$

Nach Beilstein, Organische Chemie 1896 hat

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
das Orthokresol . . .	$30^{\circ}$	$190,8^{\circ}$
- - Metakresol . . .	—	$202,8^{\circ}$
- - Parakresol . . .	$36^{\circ}$	$201,8^{\circ}$

Russig und Fortmann bemerken ausdrücklich, dass, was die Arbeitsweise anbetrifft, die von uns in der Vorschrift angegebenen Zeitverhältnisse etc. auf das Genaueste innegehalten wurden. Ebenso wurden sämtliche Lösungen genau den Anforderungen entsprechend hergestellt und die Thiosulfatlösung stets auf ihre Richtigkeit nachgeprüft. Trotz der „ausdrücklichen Be-

<sup>1)</sup> Z. f. angew. Chemie 1899, 873, 897.

<sup>2)</sup> ibid. 1900, 1050.

merkung“ der Herren Russig und Fortmann, dass die von uns in der Vorschrift angegebenen Zeitverhältnisse etc. „auf das Genaueste“ innegehalten wurden, habe ich leider, wie bei der Besprechung der einzelnen Versuchsreihen des Näheren angegeben ist, die Bemerkung machen müssen, dass die Herren wohl die Zeitverhältnisse, nicht aber das „etc.“ in der Vorschrift auf das Genaueste innegehalten haben.

Bezüglich der Herstellung der Bromid-Bromatlösung geben die Verfasser an, dass sie dieselbe aus 9,9167 g K Br + 2,7833 g K Br O<sub>3</sub> im Liter darstellten. Ich habe unsere Bromid-Bromatlösung einfach durch Versetzen von mässig concentrirter Kalilauge mit einem Überschusse von Brom, Eindampfen der Lösung bis zur Trockne und Verwendung des so erhaltenen Gemisches von Bromid und Bromat in nur beiläufig durch Wägung festgestellter Menge herstellen lassen. Selbstredend ist gegen die Herstellung der Lösung aus den reinen Salzen K Br und K Br O<sub>3</sub> um so weniger etwas einzuwenden, als dadurch bei Anwendung von genau abgewogenen Mengen der beiden Salze es ermöglicht wird, die Richtigkeit des Titers der Thiosulfatlösung auf einfache Weise zu controliren. Bei Lösung No. 1 geben die Herren Russig und Fortmann an: 1 ccm Thiosulfat = 0,007816 g Br, 50 ccm Bromidbromatlösung = 50,6 ccm Thiosulfat. Der vorhandenen Menge von 2,7833 g K Br O<sub>3</sub> entsprechend, befinden sich im Liter der Lösung 7,9906 g Brom, also in 50 ccm der Lösung 0,39953 g Brom. Dividire ich diesen Werth durch den angegebenen Titer der Thiosulfatlösung (0,007816), so komme ich zu dem Ergebniss, dass 50 ccm der Bromidbromatlösung 51,11 ccm Thiosulfatlösung entsprechen müssen. Nach Obigem entsprechen denselben aber nur 50,6 ccm Thiosulfatlösung. Die speciell für die angestellten Versuche nicht unbeträchtliche Differenz von  $\frac{1}{2}$  ccm kann nun zwei Ursachen haben. Entweder war das verwendete Kaliumbromat verunreinigt, oder es war die zur Titerstellung der Thiosulfatlösung verwendete Urtitersubstanz von ungenügender Reinheit. War das letztere der Fall, dann wäre der Titer der Thiosulfatlösung unrichtig; ist aber das Kaliumbromat unrein, dann ist wieder nicht einzusehen, weshalb die zur Lösung angewandte Menge desselben so genau gewogen und bis auf die 4. Decimale angegeben ist. Bei der Lösung No. 2 entspricht nach Angabe der Verfasser 1 ccm Thiosulfat = 0,007854 g Br. Aus der Menge des K Br O<sub>3</sub> lässt sich berechnen, dass 50 ccm der Bromidbromatlösung 50,87 ccm Thiosulfat entsprechen, während die Verfasser an-

geben, 50 ccm Bromidbromat = 51,1 ccm Thiosulfat.

Sehr merkwürdig ist auch, dass wiewohl die Lösung No. 1 etwas schwächer, dem angegebenen Titer nach, als die Lösung No. 2 ist, trotzdem von der ersteren, wie angegeben, 50,6, von der letzteren 51,1 ccm 50 ccm der Bromidbromatlösung entsprechen. Nach den letzterwähnten Angaben sollte doch gerade das Umgekehrte erwartet werden, also die Lösung No. 2 die schwächere sein.

Ich führe diesen Umstand nur an, da er mir bei der Durchsicht der Arbeit von Russig und Fortmann zufällig aufgefallen ist und sehe ganz davon ab, denselben als Argument gegen die Richtigkeit der angegebenen Versuchsresultate hinzustellen.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen gehe ich auf die von Russig und Fortmann angegebenen Versuche selbst ein. Bezüglich der Versuche, die dieselben mit dem Parakresol angestellt haben, will ich gleich bemerken, dass diese mit meiner angegebenen Methode zur Untersuchung von Kresolgemischen in gar keinem Zusammenhange stehen, da ja bei dieser Methode nicht die Arbeitsweise eingeschlagen wird, bei welcher das Parakresol drei Atome Brom, sondern jene, bei welcher dasselbe zwei Atome Brom aufnimmt. Trotzdem will ich die angeführten Versuchsresultate der Besprechung unterziehen, da sie von den von uns erhaltenen wesentlich abweichen. Die bei diesen Versuchen eingehaltene Arbeitsweise entspricht im Principe vollständig jener, die schon F. Keppler<sup>3)</sup> zur Analyse der Kresole angegeben hatte, nur haben wir in Bezug auf das Schütteln, sowie die Art der Filtration dessen Vorschrift modifizirt. Keppler fand, dass unter den angegebenen Umständen sämmtliche Kresole genau je drei Bromatome aufnehmen. Wir konnten diese Angaben für das Ortho- und Parakresol bestätigen, constatirten aber, dass das Metakresol bei vorhandenem, genügendem Bromüberschuss nicht drei, sondern vier Atome Brom aufnimmt. Für das Parakresol decken sich also die von uns erhaltenen Resultate mit den Angaben von Keppler, indem bei dem Versuch (3) 3,005, bei Versuch (15) 2,99 Atome Brom per Molekül Parakresol aufgenommen wurden.

Franz Wagner giebt in seiner bei Prof. Zincke ausgeführten Inaugural-Dissertation (1899) „Über die Einwirkung von Brom auf Parakresol“, welche Arbeit während der Drucklegung unserer Abhandlung erschien und dort auch citirt ist, S. 10 an: „Mehr

<sup>3)</sup> Archiv f. Hygiene 18, 51.

wie drei Bromatome lassen sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht einführen.“ (Russig und Fortmann constatiren eine Bromaufnahme entsprechend 3,1255 bis 3,20 Atome Brom!) Weiter führt Wagner S. 21 an: „Die auf Zusatz von 4 Br<sub>2</sub> oder von grossem Überschusse von Br<sub>2</sub> in der wässerigen p-Kresollösung entstandene Trübung ballt sich in kurzer Zeit zu Flocken zusammen, die abfiltrirt werden und in Benzin fast ohne Rückstand löslich sind. Aus dieser Lösung scheidet sich eine zu Warzen gruppierte, krystallinische Masse aus, die gegen 100° schmilzt. Eine Brombestimmung dieses noch unreinen Productes ergab 67,94 Proc. Br. Man kann annehmen, dass dieser Körper identisch ist mit dem später zu beschreibenden Dibrom p-Kresol-o-Ketobromid.“

Es zeigt sich also, dass die von uns erhaltenen Resultate auch mit den Angaben Wagner's in schöner Übereinstimmung stehen. Russig und Fortmann finden nun, dass unter den angegebenen Umständen mehr als drei Brom per Molekül Parakresol aufgenommen werden, stellen sich also dadurch in Gegensatz zu unseren Versuchsergebnissen, die mit den Angaben von Keppler und Wagner übereinstimmen.

Wie schon erwähnt, sind die von Russig und Fortmann angeführten Versuche über das Parakresol für die von uns angegebene Methode zur Untersuchung von Kresolgemischen ganz ohne Belang. Wiewohl ich also nach dem schon Gesagten gar keine Veranlassung hätte, mir die Köpfe der Herren Russig und Fortmann zu zerbrechen, will ich es doch versuchen, eine Erklärung für das abweichende Resultat der Verfasser zu geben. Vorausgesetzt, dass das Parakresol unzweifelhaft rein und die Titer der verwendeten Lösungen genau bestimmt sind, kann ich mir die Thatsache, dass bei den Versuchen der Verfasser statt 3, 3,12 bis 3,20 Atome Brom per Molekül Parakresol aufgenommen wurden, durch den Umstand erklären, dass bei der vorgenommenen Filtration — sei es, dass die angegebenen Vorsichtsmaassregeln nicht genau eingehalten oder der Niederschlag nicht genügend ausgewaschen wurde — grössere Bromverluste eintraten. War letzteres der Fall, so ist natürlicher Weise im Filtrat zu wenig Brom vorhanden und ergibt sich demnach aus der Berechnung eine scheinbare Mehraufnahme von Brom. Der Umstand, dass Russig und Fortmann mit Berücksichtigung der nach der Titration des ausgeschiedenen Jods eingetretenen Nachbläbung innerhalb gewisser Zeiträume eine weitere nicht unbeträchtliche

Jodabscheidung beobachten konnten, weist nun meines Erachtens auf eine weitere Fehlerquelle hin. Auch wir hatten die Beobachtung gemacht, dass sowohl bei diesen Versuchen als auch bei den Versuchen, die unter den für die Kresoluntersuchung gewählten Bedingungen ausgeführt wurden, nach einiger Zeit eine Nachbläbung eintrat. Dieselbe war aber sehr gering und darf auch bei der Berechnung der Bromaufnahme nicht berücksichtigt werden, da wir dies ja sonst in unseren Angaben ausdrücklich betont hätten. Die Ursache der relativ sehr bedeutenden, nachträglichen Jodausscheidung, welche Russig und Fortmann beobachtet haben, ist, wie dieselben ganz richtig angeben, bei ihren Versuchen auf eine nachträgliche Bromabspaltung zurückzuführen. Dieselbe kann aber zweifellos nur bei Anwesenheit des gebromten Kresols stattfinden, da ja freies Brom aus Jodkalium die äquivalente Menge Jod sogleich freimacht und eine nachträgliche geringe Jodausscheidung dann einfach hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, dass der Luftsauerstoff, noch begünstigt durch den Lichteinfluss, die saure Jodkaliumlösung nach einiger Zeit unter Jodausscheidung zersetzt, ein Vorgang, wie man ihn bei jodometrischen Titrationen oft zu beobachten Gelegenheit hat. Die relativ beträchtliche, nachträgliche Jodausscheidung bei den Versuchen von Russig und Fortmann ist also nach meinem Dafürhalten darauf zurückzuführen, dass bei der Filtration (möglicher Weise durch Anwendung von ungeeignetem oder zu wenig Sand oder dadurch, dass nicht genügend geschüttelt und der Niederschlag daher in schlecht filtrirbarer Form vorhanden war) ein Theil des Tribromparakresols ins Filtrat ging und dort successive das dritte Bromatom zum Theil abgab. Wie aus unserem Versuche (15) deutlich hervorgeht, giebt das Tribromparakresol (bez. das Dibrom p-Kresol-o-Ketobromid) das dritte Bromatom bei Anwesenheit von Jodkalium nur äusserst langsam und auch nur zum kleinen Theil ab, indem bei dem angeführten Versuche selbst nach 12 stündiger Einwirkung nur ungefähr  $\frac{1}{3}$  des dritten Bromatoms abgespalten wurde. Diese successive Bromabspaltung zeigt sich nun in den Resultaten der Verfasser.

Ich gehe nun zu den von Russig und Fortmann angegebenen Resultaten über, die sie bei ihren Versuchen mit Ortho- und Metakresol erhalten haben. Diese Versuche würden, falls sie beweiskräftig wären, thatsächlich die Unbrauchbarkeit

unserer Methode zur Analyse der reinen Kresolgemische darthun.

Die Versuche mit dem Orthokresol haben die Verfasser angeblich nach unseren Versuchen (2 u. 16) ausgeführt. Bei unserem Versuche (2) entsprechen nun dem Bromverbrauch 21,17 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , während zum Zurücktitriren 6,80 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  verwendet wurden; die überschüssige Brommenge betrug also hier kaum  $\frac{1}{3}$  des verbrauchten Broms. Bei unserem Versuche (16) entsprechen dem verbrauchten Brom 32,2 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , während zum Zurücktitriren 8,6 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  verwendet wurden, welche also ca.  $\frac{1}{4}$  des verbrauchten Broms entsprechen.

Bei den Versuchen von Russig und Fortmann entsprechen dem Bromverbrauch 35 bis 32,5 ccm Thiosulfat, während zum Zurücktitriren 15,5 bis 18,2 ccm Thiosulfat verwendet wurden. Der Bromüberschuss betrug hierbei demnach mehr als die Hälfte des verbrauchten Broms.

Die Klarlegung dieser Verhältnisse genügt schon, um die ganz bedeutende Differenz zwischen den von Russig und Fortmann und unseren Resultaten vollständig zu erklären. Während wir mit einem Bromüberschusse gearbeitet hatten, der  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$  des verbrauchten Broms entspricht, haben sie mit einem Bromüberschuss gearbeitet, der mehr als die Hälfte des verbrauchten Broms beträgt, also bedeutend grösser ist als der bei unseren Versuchen.

Ganz ähnlich, wenn auch noch weit-aus grösser ist die Abweichung von der Vorschrift, mit welcher die Herren Russig und Fortmann bei ihren mit Metakresol angestellten Versuchen arbeiteten. Wie sie angeben, sind letztere nach unserem Versuche (11) ausgeführt. Bei diesem entsprechen dem verbrauchten Brom 38,3 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , zurücktitriert wurde mit 5,8 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; der Bromüberschuss beträgt nur ca.  $\frac{1}{7}$  von der verbrauchten Brommenge. Bei den Versuchen von Russig und Fortmann hingegen entspricht der Bromverbrauch 42,9 bez. 42,1 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , der Bromüberschuss 32 bez. 33 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , beträgt also  $\frac{3}{4}$  von der verbrauchten Brommenge.

Ich könnte mir nun füglich ersparen klarzulegen, inwiefern die von Russig und Fortmann begangene Abweichung von der Vorschrift bei den Resultaten in Betracht kommt. Ich will mich der Deutlichkeit halber aber auch dieser Mühe unterziehen. Wie wir schon bei der Besprechung unseres Versuches (1) klar und deutlich angeben, verringerten wir, um die bei diesem Versuche beob-

achtete Mehraufnahme von Brom zu verhindern, die Zeit der Einwirkung des Broms auf das Parakresol und die zur Einwirkung gelangende Brommenge. Wenn man nun zwar bei Einhaltung der in der Vorschrift angegebenen Zeit von einer Minute die angewandte Brommenge willkürlich in so bedeutendem Maasse erhöht, wie dies Russig und Fortmann gethan haben, so bedarf es doch keiner langen Überlegung, um von vornherein einzusehen, dass dann auch in der Zeit von einer Minute mehr als zwei Atome Brom (beim Ortho- und Para-Kresol) aufgenommen werden müssen. Wie aus demselben Versuche (1) weiter hervorgeht, wird aber, wenn die Bedingungen für eine Mehraufnahme, also längere Einwirkungsdauer und grosser Bromüberschuss vorhanden sind — bei (Versuch 1) beträgt letzterer mehr als die Hälfte des verbrauchten Broms — das theilweise aufgenommene dritte Bromatom auch bei nachfolgender einstündiger Einwirkung von Jodkalium nicht mehr vollständig abgegeben.

Aus Versuch (2b) können R. und F. andererseits wieder entnehmen, dass, wenn mit richtigem Bromüberschusse gearbeitet wird und die Einwirkungsdauer nur eine Minute beträgt, es gleichgültig für das Resultat ist, ob man nach dem Zusatze des Jodkaliums statt einer Stunde zwei Stunden bis zur Titration wartet. In beiden Fällen wird ein der Theorie entsprechendes Resultat erhalten; eine weitere in Betracht kommende Bromabspaltung tritt also nach einstündiger Einwirkung des Jodkaliums durchaus nicht mehr ein.

Ich kann weiter den Herrn Russig und Fortmann auch den von ihnen wahrscheinlich nicht bemerkten, anscheinenden Widerspruch erklären, warum die Abweichung von der Theorie bez. von unseren Resultaten bei ihren Versuchen für das Orthokresol sich zwischen 7 und 15,5 Proc. von der angewendeten Substanzmenge bewegt, während dieselbe beim Metakresol, wiewohl bei diesem der Bromüberschuss weit beträchtlicher ist, trotzdem bedeutend geringer ist und nur 5,4 bez. 3,8 Proc. beträgt. Wie aus Versuch (17) hervorgeht, giebt nämlich das gebildete Tribromorthokresol nur einen sehr geringen Theil des dritten aufgenommenen Bromatoms bei Gegenwart von Jodkalium ab, selbst bei Einwirkung desselben durch 15 Stunden. Hingegen wird nach Versuch (19) das vom Metakresol aufgenommene vierte Bromatom schon bei einer Einwirkung des Jodkaliums durch  $1\frac{1}{2}$  Stunden zum grossen Theil wieder abgegeben.

Nach dem Gesagten brauche ich wohl nicht ausdrücklich zu betonen, dass ich die von mir und Cedivoda angegebenen Versuchsresultate, wie sämmtliche daraus gezogene Schlussfolgerungen, sowie die späteren, anlässlich der Veröffentlichung der Raschig'schen Methode<sup>4)</sup> gebrachten Angaben über die Vortheile des von mir vorgeschlagenen Verfahrens zur Bestimmung des Metakresols in reinen Kresolgemischen vollinhaltlich aufrecht halte. Die Herren Russig und Fortmann werden wohl selbst zu der Überzeugung kommen, dass ihre bisherigen Versuche die Richtigkeit des von mir empfohlenen Verfahrens, um in reinen Kresolgemischen die Menge des Metakresols, sowie die Summe von Ortho- und Parakresol zu bestimmen, auch nicht im Mindesten tangiren können. Die Erklärung, weshalb bei ihren Versuchen die Bromabspaltung keine fassbare Grenze zeigt, sondern sich rascher oder langsamer immer weiter fortsetzt, ist dem schon Gesagten deutlich zu entnehmen, und ich brauche daher auf ihre interessanten Bemerkungen über den Lichteinfluss, über das Titriren im Dunkeln etc. nicht weiter einzugehen.

Es berührt eigenthümlich, wie die Herren Russig und Fortmann aus ihren wenigen und unrichtig angestellten Versuchen mit einer solchen Sicherheit ihre falschen Schlüsse ziehen konnten. Wenn die Herren R. und F. unsere Arbeit ein wenig genauer durchgelesen hätten, so könnte es ihnen nicht entgangen sein, dass bei sämmtlichen nach der Vorschrift des Versuches (2) ausgeführten Versuchen (auch bei den Gemischen I, II, III, IVa, Va) der Bromüberschuss ein sehr geringer war. Doch abgesehen hiervon hätten R. und F. sich doch sagen müssen, dass die Abweichungen von unseren Versuchsergebnissen eventuell bei einem Kresol auf eine mögliche Verunreinigung des Ausgangsproductes zurückgeführt hätten werden können; ihre Beobachtung, dass sich bei allen Kreolen eine so merkwürdige Differenz ergab, war ja doch nicht gut hiermit oder durch einen ähnlichen Grund zu erklären, da der Zufall doch nicht so verhängnisvoll mitspielen kann, dass alle unsere Kreole im gleichen Maasse so verunreinigt gewesen wären, dass gerade wir bei unseren ausgedehnten Versuchsreihen ein der Theorie entsprechendes Resultat erhalten hätten. Ich kann den Herren R. und F. nur empfehlen, sich auch angesichts ihrer mit den reinen Kreolen erhaltenen Resultate von der Anstellung weiterer Versuche auch mit den Gemischen durchaus nicht abschrecken zu lassen.

<sup>4)</sup> Diese Zeitschrift 1900, 759.

Ich bin den Herren R. u. F. sehr verbunden, dass sie meinem Vorschlage zu Folge sich mit der Anwendung der angegebenen Methode zur Bestimmung des Metakresols in Kresolgemischen beschäftigt haben. Wenn dieselben ihre diesbezüglichen Versuche fortsetzen sollten, so werden sie, wie ich denke, zur Erkenntniß kommen, dass die Methode, abgesehen von der zwar unangenehmen, aber immerhin leicht zu vermeidenden „Zufälligkeit“, dass man nicht alle Angaben der Vorschrift genau innehält, sonst weder direct noch indirect von Zufälligkeiten abhängt.

Um bezüglich der letzteren einem eventuellen Einwande von vornherein zu begegnen, will ich bei dieser Gelegenheit bezüglich der anzuwendenden Brommenge noch Folgendes bemerken. Es könnte nämlich möglicherweise die Frage aufgeworfen werden, ob und wie man denn bei einem Kresolgemische von unbekannter Zusammensetzung die Menge des anzuwendenden Bromüberschusses bemessen könne. Es kann dies auf sehr einfache Weise in wenigen Minuten geschehen. Wenn man über das Mengenverhältniss der vorhandenen Kreole auch approximativ keinerlei Kenntniß besitzt, so berechnet man sich bei der Annahme, dass nur Metakresol vorhanden wäre, also per Moleküll Kresol drei Atome Brom aufgenommen werden, die Menge des theoretisch nothwendigen Broms. Man setzt nun die dieser Brommenge entsprechende Bromidbromatlösung zu den 25 ccm der Kresollösung von der angegebenen Concentration, schüttelt genau eine Minute, setzt Jodkalium zu, schüttelt abermals und titriert schon nach einigen Minuten mit Thiosulfat zurück<sup>\*)</sup>). Verbraucht man zum Zurücktitriren z. B. bei Anwendung einer Brommenge, welche 50 ccm Thiosulfat entspricht, 15 ccm Thiosulfat, so wird man für die eigentliche Bestimmung des Kresolgehaltes nur eine Bromidbromatmenge zusetzen, die ca. 36 bis 38 ccm Thiosulfat entspricht, und kann dann sicher sein, dass man nicht mehr als 6 bis 8 ccm Thiosulfat zum Zurücktitriren verwenden wird, was im Maximum nur dem 4. Theile des verbrauchten Broms entsprechen würde.

Weiss man von vornherein, dass das zu untersuchende Kresolgemisch mindestens zu einem Drittel aus Metakresol besteht, was ja in den meisten Fällen bei dem Kresol des Handels der Fall sein dürfte<sup>\*\*)</sup>), so kann man

<sup>\*)</sup> Da es sich hier nur um eine Vorprobe handelt, so braucht nicht zur Vervollständigung der Reaction eine Stunde mit Jodkalium stehen gelassen zu werden.

<sup>\*\*) Nach Raschig (loco cit.) enthält das Kresol des Handels im Mittel 40 Proc. Orthokresol, 35 Proc.</sup>

auf den Vorversuch ganz verzichten und einfach jene Brommenge zusetzen, welche einem Verbrauche von 6 Atomen, also einer Aufnahme von 3 Atomen Brom per Molekül Kresol entsprechen würde.

Bezüglich der Schlussbemerkung der Herren Russig und Fortmann will ich gerne zugeben, dass dieselben keine weitere Angabe über den quantitativen Verlauf der Oxydation von Ortho- und Parakresol bei Salpetersäureüberschuss in der Siedehitze bedürfen, um daraus sowohl in theoretischer, wie in praktischer Hinsicht eine Anzahl von Schlüssen zu ziehen. Nur erlaube ich mir, die Ansicht zu hegen, dass ebensowenig als es mir bekannt ist, welche Schlüsse die Herren R. u. F. aus dieser Thatsache jetzt schon ziehen, es ebensowenig anzunehmen ist, dass dieselben wissen, welche Schlüsse in theoretischer und praktischer Hinsicht ich ziehen würde — wenn mir der quantitative Verlauf der Reaction bekannt wäre. Es ist immerhin nicht ausgeschlossen, dass meine Schlüsse sich doch in mancher Beziehung von jenen der Herren Russig und Fortmann unterscheiden können.

### Kritische Betrachtung der McKenna'schen Methode der Analyse von Wolfram- und Chromstahl. Die Bestimmung der Wolframsäure und Trennung derselben von der Kieselsäure.

Von Otto Herting in Philadelphia.

Im Heft 47, Jahrgang 1900, Seite 1186 dieser Zeitschrift wurde die Veröffentlichung der McKenna'schen Methode der Analyse von Chrom- und Wolframstahl (Chem. News 82, 67) auszugsweise wiedergegeben. Dass die Bestimmungen des Siliciums, Schwefels und Wolframs, wie sie von McKenna angegeben, unrichtig sind, will ich im Nachstehenden zu beweisen versuchen, zugleich auch diejenigen Methoden angeben, durch die man zu richtigen Resultaten gelangt. Was zunächst die Bestimmung des Siliciums betrifft, so scheint es McKenna unbekannt zu sein, dass sich beim Auflösen eines siliciumhaltigen Eisens in Salzsäure stets flüchtiger Siliciumwasserstoff,  $\text{SiH}_4$ , bildet, weshalb die Si-Bestimmung zu niedrig ausfällt. Jeder Eisenhüttenchemiker verwendet zur Lösung aller Eisenlegirungen behufs Si-Bestimmung stets Salpetersäure oder Salpeter-

Metakresol und 25 Proc. Parakresol. (Nach einer früheren Angabe von K. E. Schulze enthält die künstliche Kresolsäure etwa 40 Proc. Meta-, 35 Proc. Ortho- und 25 Proc. Parakresol.)

säure und Schwefelsäure. Die Bestimmung des Schwefels, welche McKenna mit der des Siliciums vereinigt, muss ebenfalls zu unrichtigen und zwar zu zu niedrigen Resultaten führen, was ich bereits in dem Aufsatze: „Die brauchbaren Methoden zur Bestimmung des Schwefels im Eisen, Eisenkies etc.“ (Chem.-Ztg. 1899, 23, No. 75) bewiesen zu haben glaubte, indem ich auf Grund der classischen Arbeiten von Campredon und Schulte (Stahl u. Eisen 1897, No. 12) die Behauptung aufstellen konnte: „Alle Arbeitsweisen, welche darauf beruhen, dass der Schwefel des Eisens durch Säuren als  $\text{H}_2\text{S}$  entwickelt wird, ergeben zu niedrige Resultate, wenn man es unterlässt, vor das Absorptionsgefäß ein Verbrennungsrohr, welches zur Rothgluth gebracht wird, vorzuschalten.“ Diese Veröffentlichungen sind von den „Chemical News“ nicht reproduciert worden und aus diesem Grunde auch wohl nicht zur Kenntnis des Herrn K. gelangt.

Für die Analyse der Eisenwolframlegirungen ist nun aber die genaue Bestimmung des Wolframs und die Trennung der Wolframsäure von der Kieselsäure von höchster Wichtigkeit. Was zunächst die Trennung der  $\text{WO}_3$  von der  $\text{SiO}_2$  anbetrifft, so kann ich auf Grund vieler Versuche, die ich mit quantitativen Mischungen von reiner Wolframsäure und reiner geglühter Kieselsäure angestellt habe, die Behauptung aufstellen, dass die in den Lehrbüchern angegebene Methode, welche auf Verjagung der  $\text{SiO}_2$  mittels der Flusssäure beruht, unrichtig ist. Es muss sich beim Glühen eines Gemisches von  $\text{WO}_3 + \text{SiO}_2$  eine Silico-Wolframsäure bilden, welche, mit Fluorwasserstoff behandelt, flüchtig ist!

Zur Analyse eines Ferrowolframs benutze ich die nachstehende Methode:

1,0 bis 3,0 Probirgut wird mit Königswasser zersetzt, auf dem Wasserbade zweimal mit Salpetersäure eingedampft, bei  $120^\circ$  getrocknet, mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  aufgenommen, filtrirt und mit derselben verdünnten Säure gewaschen; es bleiben dabei unlöslich  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  nebst wenig Eisen; um letzteres zu entfernen, wird mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  geschmolzen, mit Wasser aufgenommen, das Eisen abfiltrirt (dieses aber noch auf einen etwaigen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt weiter untersucht); das Filtrat wird dann mit  $\text{HNO}_3$  zweimal eingedampft, mit Salpetersäure-haltigem Wasser aufgenommen und filtrirt. Der aus  $\text{SiO}_2 + \text{WO}_3$  bestehende Rückstand wird gebrüht und gewogen; darauf wird derselbe mit der 5-fachen Menge  $\text{KHSO}_4$  vorsichtig (schäumt!) geschmolzen und die Schmelze mit einer schwachen Ammoniumcarbonatlösung digerirt, wobei die  $\text{SiO}_2$  ungelöst bleibt, während die  $\text{WO}_3$  in Lösung