

auf den Vorversuch ganz verzichten und einfach jene Brommenge zusetzen, welche einem Verbräuche von 6 Atomen, also einer Aufnahme von 3 Atomen Brom per Molecül 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 Hertling 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 anbetrifft, 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 Eisenlegierungen behufs Si-Bestimmung stets Salpetersäure oder Salpeter-

Metakresol und 25 Proc. Parakresol. (Nach einer früheren Angabe von K. E. Schulze enthält die käufliche Kresylsäure 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 reproducirt worden und aus diesem Grunde auch wohl nicht zur Kenntniss des Herrn K. gelangt.

Für die Analyse der Eisenwolframlegierungen 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 Probigut 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 geglüht 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

geht und eine glatte Trennung erzielt wird. Allerdings ist dieser Weg zeitraubender; er führt aber zu zufriedenstellenden Resultaten.

Von den zur Bestimmung der  $WO_3$  vorgeschlagenen volumetrischen Methoden habe ich diejenige von v. d. Pfordten (Wagner's Jahresber. 1883, S. 433), welche auf Reduction mit Zink in salzsaurer Lösung und Titration mit Permanganat beruht, versucht, konnte aber hierdurch nicht zufriedenstellende Resultate erlangen. Dahingegen kann man die mit Wasser aufgeschlammte Wolframsäure bei Gegenwart von Kieselsäure mit n-NaOH-Lösung titrieren, wobei die  $WO_3$  in Lösung geht; der Endpunkt der Lösung wird auch genau angezeigt, wenn man Phenolphthalein als Indicator benutzt. Man befreit zu diesem Zwecke die  $WO_3 + SiO_2$  auf dem Filter von der freien  $HNO_3$  durch Waschen mit einer 5- bis 10-proc. Kalisalpeterlösung (Waschen mit Wasser würde leicht trübes Durchlaufen bewirken), bis das Filtrat neutral reagiert, dann durchsticht man das Filter und spritzt den Niederschlag mit heissem Wasser in einen Erlenmeyer-Kolben, verdünnt mit Wasser zu etwa 200 ccm, erhitzt zum Sieden, fügt den oben genannten Indicator hinzu und titriert bis zur deutlichen Rothfärbung. Wenn man das Atomgewicht des Wolframs zu 184 annimmt, so entspricht

$$1 \text{ ccm n-NaOH} = 0,116 \text{ } WO_3 = 0,092 \text{ W.}$$

Zum Schluss möchte ich noch erwähnen, dass es Herrn Mc K. so leicht gelingt, eine Wolfram-Chrom-Eisen-Legierung mit Säuren aufzuschliessen; mir ist dieses bei Chromlegierungen nie geglückt; ich habe immer zur vollständigen Aufschliessung eine Schmelzung mit Natriumkaliumcarbonat und Magnesia vor-

nehmen müssen. — Was dann noch die volumetrische Chrombestimmung anbetrifft, welche McKenna erwähnt, so ist dieselbe schon ausführlich in Ledebur's Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien 1895, S. 36 beschrieben.

Es sollte mich freuen, wenn ich durch diese Zeilen die Anregung geben würde, die „Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Wolframsäure bei Gegenwart von Kieselsäure“ näher zu studiren.

### Ueber die Behandlung nicht rein schmeckender Speiseöle und Fette mit Natronlauge.

Von P. Huth, Wörmnitz.

In den „Mitth. des k. k. Technolog. Gew. Mus.“ ist ein Verfahren veröffentlicht, mittels kohlsaurem Kalk die Öle im Geschmack zu verbessern und dabei wird gleichzeitig erwähnt, dass Behandlung mit Natronlauge unklärbare Emulsionen ergeben habe. Schon vor einer langen Reihe von Jahren habe ich in dieser Richtung Versuche — damals speciell mit Cocosöl — gemacht und diese Emulsionen verhältnissmässig einfach und billig dadurch vermieden, dass ich die Natronlauge mit einer concentrirten Kochsalzlösung mischte. Dabei verseifen sich nur die sauren Theile des Öles und scheiden sich als flockige resp. zusammengeballte Seife ab, während die weitere Emulsion des Fettes resp. Öles durch das vorhandene Kochsalz vermieden wird und durch Waschen und Kochen mit dünner Kochsalzlösung das Neutralfett noch völlig klar erhalten werden kann.

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Activirung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff.** (No. 117 129. Vom 20. April 1899 ab. C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim.)

Die Verwendung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff zu Oxydationen ist bis jetzt eine beschränkte geblieben, da mit demselben in den meisten Fällen nicht die gleich glatten Oxydationen ausgeführt werden können, wie mit dem durch chemische Umsetzung gewonnenen, in statu nascenti wirkenden Sauerstoff. Die Erfinder setzen nun den elektrolytisch gewonnenen Sauerstoff in chemisch wirksamen um, und zwar haben sich hierzu die Mangansalze in hervorragender Weise als geeignet erwiesen, da sie befähigt sind, den durch Elektrolyse frei werdenden Sauerstoff voll-

kommen zu binden unter Bildung von Mangansauerstoffsäuren, wie Mangansäure und Übermangansäure, welche ihren Sauerstoff sehr leicht an andere, der Oxydation zugängliche Körper abgeben. Es ist nur nöthig, dem Anodenelektrolyten ein Mangansalz bei Gegenwart einer Sauerstoffsäure — am besten einer stark dissociirenden — zuzusetzen; das Mangansalz wird durch den elektrolytischen Sauerstoff oxydirt, die entstehende Übermangansäure giebt sofort ihren Sauerstoff unter Reduction zur niederen Oxydationsstufe des Mangans an den zu oxydirenden, im Anodenraum befindlichen Körper ab, während nun das niedere Oxyd wieder von Neuem befähigt ist, elektrolytischen Sauerstoff aufzunehmen und als chemisch wirksamen abzugeben und so fort, so dass man im Stande ist, mit geringen Mengen eines Mangansalzes unbegrenzte Mengen elektrolytisch dargestellten Sauerstoffes chemisch wirksam zu machen.