

Verfahren (z. B. Königswasser, Bromsalzsäure usw.) zeitraubend und umständlich sind, auch findet durch sie meistens nur eine unvollkommene Zersetzung des Wolframeisens statt. Nach dem Verfahren von Wölter wird das Material in einem Platintiegel von 40—45 ccm Inhalt mit der 30fachen Mengen Kaliumbicusulfat geschmolzen. Bei dieser Operation wird der Platintiegel etwas angegriffen. Nun fand vor einigen Jahren der uns inzwischen leider durch den Tod entrissene Professor Dr. F. P. Treadwell in Zürich, als wir eine Legierung, bestehend aus ca. 98% Wolfram und 2% Thorium (Fäden für elektrische Glühbirnen) untersuchten, daß sich dieselbe durch Ammoniumsulfat und konzentrierte Schwefelsäure im Porzellan- oder Platintiegel glatt aufgeschlossen ließ. Auf denselben Wege konnten Treadwell und Brunner<sup>2)</sup> die in Säuren unlöslichen Alkalizale komplexe Wolframsäuren von der allgemeinen Formel  $R_xWO_4 \cdot WO_3$  in Lösung bringen und fanden somit eine genaue Methode zur Bestimmung der Alkalien in Wolframbronzen.

Es zeigte sich nun, daß auch Ferrowolfram durch Ammoniumsulfat und konzentrierte Schwefelsäure im Porzellan- oder Platintiegel restlos aufgeschlossen werden kann. Die Reaktion verläuft etwas langsamer als bei dem eingangs erwähnten Verfahren von Wölter, jedoch ohne Angriff des Platins oder Porzellans. Die Bestimmung wird wie folgt ausgeführt:

0,5 g des in der Achatschale feinstgepulverten Ferrowolframs wird in einem Porzellantiegel von 40—50 ccm Inhalt mit 4 g reinem Ammoniumsulfat und 4 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure versetzt und über einem 1 cm hohen Bunseflämmchen unter öfterem Schütteln des Tiegels sorgfältig erhitzt. Die Entfernung des Tiegelbodens von der Flamme halte man anfangs auf etwa 10 cm. Um durch die bald auftretende lebhafte  $SO_2$ -Entwicklung keine Verluste zu haben, wird der Tiegel bedeckt und während des Umschüttelns der Tiegeldeckel auf ein Uhrglas gelegt. Wenn die Gasentwicklung nachgelassen hat, erhitzt man stärker, ohne zu glühen, mit der Vorsicht, daß die Masse höchstens bis zur Hälfte der Tieghöhe steigen darf, da sie sonst leicht überschäumt. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis sich am Boden des Tiegels keine schwarzen unaufgeschlossenen Teile befinden, was in 1½ Stunden sicher der Fall ist. Nach dem Erkalten übergießt man die Schmelze mit kaltem Wasser, weicht sie durch gelindes Erwärmen auf und spült mit heißem Wasser alles ohne Verlust in eine Porzellanschale. Die etwa 150 ccm betragende Flüssigkeit wird mit 1 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt, unter häufigem Umrühren zum Sieden erhitzt und nach Zugabe von 25 ccm konzentrierter Salzsäure, spez. Gew. 1,19, noch einige Minuten gekocht. Nach dem Erkalten filtriert man die rein gelbe Wolframsäure durch ein aschenfreies Schleicher & Schüllisches Filter Nr. 589 von 11 cm Durchmesser unter Anwendung von aschenfreiem Filterschlamm, um dadurch ein trübes Filtrat zu vermeiden. Der Niederschlag wird mit kalter Salzsäure (1 Teil Salzsäure, spez. Gew. 1,19 + 5 Teile Wasser) ausgewaschen. Das bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen eingegangene Filtrat verdünnt man nach dem Abkühlen mit etwas kaltem Wasser, fügt unter Röhren tropfenweise starkes Ammoniak hinzu, bis der Geruch von letzterem deutlich auftritt, und das Eisen gefällt ist, säuert mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure an, verdampft zur Trockene, nimmt mit etwas heißer verdünnter Salzsäure 1:5 auf, kocht, filtriert nach dem Erkalten den so aus dem Filtrat gewonnenen kleinen Rest der Wolframsäure durch ein neues Filter und wäscht mit Salzsäure 1:5. Für genaue Analysen verdampft man das Filtrat, welches noch 2—3 mg  $WO_3$  enthalten kann, wieder zur Trockene und behandelt den Rückstand wie vorhin. Die noch feuchten 2 oder 3 Niederschläge werden im Platintiegel verbrannt, unter Luftaustritt über dem Bunsonbrenner bis zum konstanten Gewicht gebrüht, gewogen, mit Flußsäure abgeraucht, gebrüht und gewogen. Zur weiteren Reinigung der noch etwas Eisen enthaltenden Wolframsäure schmilzt man sie mit 2—3 g wasserfreier Soda, zieht die Schmelze mit heißem Wasser aus, verbrennt, glüht und wählt das  $Fe_2O_3$ , dessen Gewicht von dem zuletzt erhaltenen abgezogen und multipliziert mit 158,62 gleich % W ist.

Ein nach diesem Verfahren untersuchtes Ferrowolfram ergab in zwei Bestimmungen 78,99 und 79,01%. Eine weitere Probe desselben Materials wurde im Nickeltiegel mit einer Mischung, bestehend aus gleichen Teilen Kaliumnatriumcarbonat und Natriumperoxyd aufgeschlossen die erhaltene Wolframatlösung mit Merouonitrat gefällt und der Niederschlag durch Glühen in Wolframsäure verwandelt. Nach Bestimmung und Abzug von geringen Verunreinigungen derselben ergab sich ein Wolframgehalt von 79,02% womit die vorstehenden Zahlen recht gut übereinstimmen.

[A. 172.]

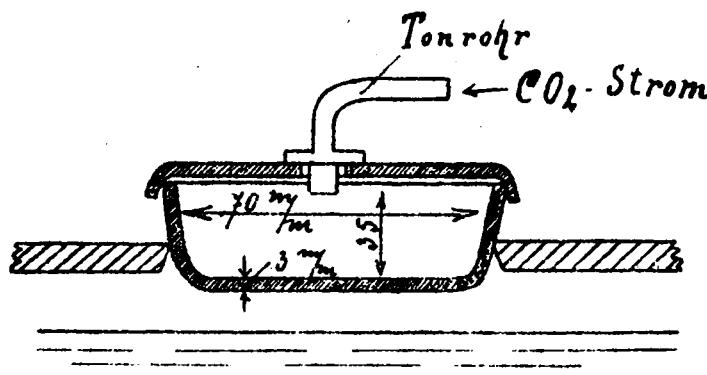
<sup>2)</sup> Treadwell, Analytische Chemie, II, 6. Aufl., S. 253.

## Über die Verwendung von Blei als Platinersatz.

Von CARL HÜTTER, Bernburg.

(Eingeg. 9./10. 1919.)

Bei der genauen quantitativen Analyse eines Chromeisensteines wurde ich vor einigen Monaten durch die hohen Preise geeigneter Platingerätschaften gezwungen, mir einen brauchbaren Ersatz zu suchen. Zur Ermittlung der meisten Bestandteile genügten Spezialporzellane (der Muldenbütteln) oder Quarz- oder Silbertiegel. Da sich jedoch die Bestimmung des Siliciumgehaltes, sowie der Aluminium-, Natrium- und Kaliummengen nicht in den eben genannten Materialien durchführen ließ, verwandte ich für vorliegenden Zweck eigens hergestellte Bleischalen, und zwar wurde gewöhnliches Weichblei (Walzblei) benutzt, welches praktisch frei von Si, Al, Na und K ist.



Die Abmessungen der Schalen sind aus der nebenstehenden Skizze ersichtlich. Die in den Schalen ausgeführten Aufschlüsse waren so genannte nasse Methoden auf dem Wasserbade. Oxydationen oder Veränderungen der im Erz vorliegenden Oxydationsstufen wurden durch Einleiten von  $CO_2$  mittels Roos'schem Tonrohr durch den durchlochten Bleideckel wirksam verhindert. Obwohl bei der Verwendung von  $H_2SO_4$  auch wägbare Mengen von  $PbSO_4$  gebildet wurden, so ließ sich letzteres jedoch, ohne den weiteren Gang der Analyse zu stören, vorher durch gewichtsanalytische Methoden entfernen. Einem zu frühen Verschluß der Bleischalen wurde durch genügende Wandstärke von 3 mm Rechnung getragen.

Nach den von mir gemachten Erfahrungen dürften sich daher auch Weichbleigeräte zu gewissen Zwecken der quantitativen Analyse mit gutem Erfolg verwenden lassen. Ich glaube, annehmen zu dürfen, daß meine Erfahrungen in dieser Richtung von einem Interesse sein werden. [A. 166.]

## Berichtigung

zu dem Aufsatz: „Über die katalytische Reduktion von Fetten mit Palladium“.

Von F. F. NORN, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 22./11. 1919.)

In einer privaten Mitteilung hat mich Herr Dr. W. Normann in liebenswürdiger Weise darauf aufmerksam gemacht, daß sich in die geschichtliche Übersicht der vorgenannten Arbeit<sup>1)</sup> insofern eine kleine historische Unrichtigkeit oder Unklarheit eingeschlichen hat, als ich das Verfahren des D. R. P. 141 029 der Herforder Maschinenfett- und Ölfabrik, Laprince & Siveke in Herford, so dargestellt habe, als ob die Ölsäuredämpfe mit Wasserstoff gemischt über fein verteiltes Nickel geleitet würden, während das eigentliche technische Verfahren darin besteht, daß der Katalysator mit flüssigem Öl gemischt und mit Wasserstoff durchgerührt wird.

Nach der von mir gegebenen Übersicht scheint die Anwendung flüssigen Öls erst später von Erdmann oder Kayser erfolgt zu sein, was hiernach nicht zutrifft. Dieser Irrtum ist bei mir dadurch entstanden, daß mir seinerzeit weder das D. R. P. 141 029, noch das von Herrn Dr. Normann genommene englische Patent in vollständigem Wortlaut vorlag.

<sup>1)</sup> Z. f. angew. Chem. 32, 305 [1919].