

## Zur volumetrischen Bestimmung des Bleisuperoxydes in der Mennige.

Von Max Liebig jr.

Die nachstehende Methode zur Bestimmung des Bleisuperoxydgehalts in der Mennige, die ich während meiner einschlägigen Praxis ausschliesslich angewendet habe, verdient wegen ihrer schnellen, bequemen Ausführung und wegen der überaus scharfen Endreaction allgemeinen Eingang zu finden.

0,5 g der fein gebeutelten Mennige werden mit wenig destillirtem Wasser in einen kleinen Erlenmeyer'schen Kolben gespült. Man lässt dann aus einer Bürette 25 ccm einer  $\frac{1}{10}$  N. unterschwefligsäuren Natronlösung zufliessen, giebt dann 10 ccm einer annähernd 30-proc. Essigsäure (die Säure darf höchstens 40 Proc. Essigsäurehydrat,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , enthalten!) hinzu und bringt die Substanz durch Schütteln in Lösung. Dann giebt man 10 ccm einer Jodkaliumlösung (1 : 10) hinzu, sowie 2—3 ccm Jod-zinkstärkelösung und titriert das überschüssige Thiosulfat mit  $\frac{1}{10}$  N.-Jodlösung zurück. Die verbrauchte Anzahl ccm Jodlösung, multiplizirt mit 239 (dem Moleculargewicht des Bleisuperoxyds), ergiebt den Prozentgehalt der Mennige an Bleisuperoxyd.

Das Ende der Reaction giebt sich dadurch zu erkennen, dass die durch das ausgeschiedene Jodblei citronengelb gefärbte Flüssigkeit durch das gebildete Jodamylum in ein schmutziges Dunkelgelb umschlägt.

Die Reaction ist, wie gesagt, äusserst scharf, tritt plötzlich ein, und bedarf es zur Erkennung derselben keines geübten Auges.

## Analyse von Wolfram- und Chromstahl.

Von A. G. Mc.Kenna, Pittsburg, Pa.

In Heft 7, Jahrgang 1901, S. 165 dieser Zeitschrift erschien eine Kritik von Herrn Otto Herting in Philadelphia über die von mir angewandte Methode der Analyse von Chrom- und Wolframstahl, die von mir in einem Vortrag, gehalten April 1900 in der Chemischen Section der Engineers Society of Western Pennsylvania beschrieben wurde. Dieser Vortrag erschien in den Proceedings of the Engineers Society of Western Pennsylvania und wurde in den Chem. News abgedruckt. Herr Herting basirt seine Kritik auf einen Auszug aus der letzteren Veröffentlichung und hat augenscheinlich den Original-Artikel nicht eingesehen, ehe er ihn kritisirte.

Seine erste Angabe ist, dass bei der Auflösung von siliciumhaltigem Eisen in Salzsäure flüchtiger Siliciumwasserstoff sich bilde, was zu niedrige Resultate verursache, ebenso dass jeder Eisenhüttenchemiker zur Lösung aller Eisenlegirungen behufs Siliciumbestimmung stets Salpeter-

säure oder Salpetersäure und Schwefelsäure verweise. Aus der von der Chemischen Section der E. S. W. Pa. veröffentlichten Sammlung von Methoden, welche in den Eisen- und Stahlwerken in der Umgegend von Pittsburg im Gebrauch sind, hätte Herr Herting ersehen können, dass in dem Laboratorium eines der grössten Stahlwerke — Edgar Thomson Works der Carnegie Steel Co. — 99 Proc. aller Siliciumbestimmungen mittels Auflösung in Salzsäure gemacht werden und dass mindestens die Hälfte der Chemiker, welche in der genannten Sammlung ihre Methoden beschrieben, nicht Salpetersäure gebrauchen. Oder er hätte im „Fresenius“ nachsehen können, der ebenfalls die Auflösung in Salzsäure empfiehlt.

Jeder Chemiker kann sich leicht selbst überzeugen, ob die Angabe richtig ist, dass Silicium durch Verflüchtigung beim Auflösen in Salzsäure verloren geht, er braucht nur einige Controlversuche mit Salzsäure und Salpetersäure zu machen. Auf mein Ersuchen hat Herr J. M. Camp, Chemiker der Duquesne Steel Works, und Herr J. A. Mohr, Chemiker der Carrie Furnaces, Controlversuche angestellt und Beide haben bestätigt, dass kein Unterschied in den erhaltenen Resultaten besteht.

In Bezug auf die Schwefelbestimmung scheint Herr Herting erst jetzt gefunden zu haben, was unter den Eisenchemikern, in dieser Gegend wenigstens, schon vor 10 Jahren allgemein bekannt war, nämlich dass zu niedrige Resultate erzielt werden, wenn der theoretische Factor gebraucht wird. Seine Annahme, dass mir das unbekannt war, weil sein Artikel von 1899 über diesen Gegenstand nicht in den Chemical News erschien, wäre nicht nötig gewesen, wenn er meinen Original-Artikel gelesen hätte, da ich darin deutlich sagte, dass mit kalter Säure zu niedrige Resultate erzielt werden. Zur Geschichte dieser Methode will ich Folgendes anführen: Herr F. H. Williams hielt im November 1892 vor der Chemischen Section der E. S. W. Pa. einen Vortrag, in dem er Versuche mittheilte, welche bewiesen, dass bei Anwendung von heisser Säure höhere Resultate erzielt werden, als mit kalter Säure. Herr S. A. Ford, in dessen Laboratorium ich damals angestellt war, erklärte in der darauf folgenden Discussion, es sei ihm schon seit einer Reihe von Jahren bekannt, dass ein Theil des Schwefels in Form einer Verbindung sich entwickle, die nicht absorbirt wird. Herr Dr. F. C. Phillips, welcher an der Discussion Theil nahm, wurde dadurch veranlasst, den Gegenstand gründlich zu untersuchen, und veröffentlichte seine Resultate im November 1895 im American Chemical Journal. Die Arbeiten von Compredon und Schulte bestätigen die von Dr. Phillips erhaltenen Resultate.

Trotz obiger Thatsachen ist es immer noch in der Mehrzahl der Eisen- und Stahl-Laboratorien üblich, beinahe alle Schwefelbestimmungen nach der Entwicklungsmethode zu machen. Um den Fehler so viel als möglich zu verringern, wird die Jodlösung auf eine ähnliche Stahl- oder Eisen-sorte von genau bekanntem Schwefelgehalt gestellt. Z. B. werden im Laboratorium der Edgar Thomson Stahl-Werke verschiedene Factoren für die gleiche

Jodlösung gebraucht, je nachdem das untersuchte Muster Hartguss oder gewöhnliches Roheisen oder Stahl ist.

Herrn Herting's weiterer Einwand richtet sich gegen die Trennung der Kieselsäure von Wolframsäure. So weit es mir möglich ist festzustellen, ist seine Annahme der Bildung einer Silico-Wolframsäure, welche mit Fluorwasserstoff behandelt flüchtig ist, unrichtig. Arnold sagt in „Steel Works Analysis“, Seite 136: „Die angebliche Flüchtigkeit der Wolframsäure mit Kieselsäure ist unbegründet, ausser wenn Schwefelsäure zugegen ist.“ Ich habe gewogene Mischungen von gegläuteter Kieselsäure und Wolframsäure mit reiner Fluorwasserstoffsäure wiederholt behandelt und nie einen Verlust von Wolframsäure gefunden. Auf mein Ersuchen haben drei andere Chemiker, Herr Dr. K. F. Stahl, J. M. Camp und J. A. Mohr, die Sache untersucht und alle drei konnten bei wiederholten Versuchen keine Anzeichen der Verflüchtigung von Wolframsäure finden.

Herr Herting beschreibt sodann seine Methode zur Analyse von Ferrowolfram; dieselbe ist aber für praktische Zwecke viel zu umständ-

lich; sie erfordert fünfmaliges Abdampfen, zwei Schmelzungen, fünf Filtrationen, eine Extraction und bestimmt dabei nur Wolfram und Kieselsäure.

Sodann behauptet er, dass es ihm nie gelungen sei, Chromlegirungen in Säuren aufzuschliessen. Das ist nur erklärlich, falls er versucht hat, Ferro-Chrom nach der von mir für Chromstahl angegebenen Methode zu analysiren. Ich habe viele tausend Proben von Chromstahl in Säure aufgelöst und nie eine gefunden, bei welcher der Rückstand sich nicht vollständig mit Fluorwasserstoffsäure verflüchtigte.

Herr Herting bemerkt zum Schlusse, dass die Methode der Chrombestimmung vollständig von Ledebur im Jahre 1895 — Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, S. 36 — beschrieben worden sei. Herr Herting würde hier auch wieder vor einer falschen Anklage bewahrt worden sein, wenn er meinen Original-Artikel gelesen hätte, er würde gefunden haben, dass ich Chrom in salpetersaurer Lösung nach der Oxydation zu Chromsäure mit chlorsaurem Kali titrire. Dies ist doch eine ganz andere Methode, als die von Ledebur beschriebene.

## Referate.

### Anorganische Chemie.

#### V. Kohlschüttter. Ueber das Vorkommen von Stickstoff und Helium in Uranmineralien. (Liebig's Annalen 317, 158.)

Um die Frage zur Entscheidung zu bringen, in welcher Form das Helium in den Uranmineralien enthalten ist, hat Verf. zur Gewinnung von Anhaltspunkten zunächst das Verhalten der in den genannten heliumhaltigen Mineralien stets vorkommenden Elemente, Uran, Thorium, Cer und Zirkon, gegen Stickstoff einer Untersuchung unterzogen, und zwar unter Bedingungen, welche vielleicht bei der Entstehung natürlich vorkommender Nitride (bez. Heliumverbindungen) in Frage kommen könnten, nämlich bei der Einwirkung des Gases auf die nasirenden Metalle. Hierzu wurde das Gemenge des zur Reduction benutzten Oxydes (beim Uran erwies sich nur  $U_3O_8$  geeignet) mit Magnesium- oder Aluminiumpulver im geringen Überschuss im Schiffchen bis zur beginnenden Reduction erhitzt. Die Reduction wurde in einem Verbrennungsrohr vorgenommen, aus dem die Luft durch Stickstoff verdrängt war. Das Rohr wird an der einen Seite luftdicht verschlossen und steht andererseits in offener Verbindung mit einem mit Stickstoff gefüllten Gasometer. Die durch Erhitzen des Gemisches eingeleitete Reduction setzt sich spontan durch die ganze Masse fort, gleichzeitig findet beim Uran, Thor und Cer Absorption von Stickstoff statt, welche sich dadurch bemerkbar macht, dass aus dem Gasometer eine die Waschflaschen in raschem Strom passirende Stickstoffmenge eingesogen wird.

Hierbei entsteht ein Gemenge des Nitrids des zu untersuchenden Metalls mit Magnesium- bez. Aluminiumnitrid. Von den letzteren und ihren Zersetzungspoden trennt man das entstandene

Product durch successive Behandlung mit Wasser und verdünnter Salzsäure.

Bei der Einwirkung von Stickstoff auf nasirendes Uran entsteht so ein Gemenge von Uran-nitrid und Thordioxyd. Das Nitrid entspricht der Formel  $U_3N_4$ ; es wird weder von Salzsäure noch von Schwefelsäure verändert, nur oxydirende Säuren zerlegen es rasch; kochende Natronlauge ist ohne Einwirkung, nur schmelzende Alkalien entwickeln Ammoniak. Wie oxydirende Säuren, so setzen auch andere Oxydationsmittel, wie Kupferoxyd und Bleichromat, aber auch Wasserdampf, Eisenoxyd und das Oxyd  $U_3O_8$ , beim Erhitzen den Stickstoff quantitativ in elementarer Form in Freiheit. Deshalb kann man in der oft beobachteten Thatsache, dass die stickstoffhaltigen Mineralien das Gas beim Erhitzen im Vacuum verlieren, keinen Beweis gegen die chemische Bindung des letzteren erblicken, weil die Mineralien sämtlich derartige oxydirend wirkende Oxyde enthalten.

Thornitrid  $Tb_3N_4$  wird in der oben geschilderten Weise aus Thordioxyd, Magnesium und Stickstoff hergestellt, wobei ein lebhafter Stickstoffstrom die energische Absorption des Gases anzeigt. Das entstandene Product stellt ein citronengelbes Pulver dar, welches beim starken Erhitzen an der Luft zu Thordioxyd verbrennt, in Salz- und Schwefelsäure unlöslich ist, von kochender Natronlauge nicht, wohl aber durch schmelzendes Alkali unter Bildung von Ammoniak zerlegt wird. Oxydationsmittel spalten Stickstoff ab.

[Es ist bemerkenswerth, dass beim Thor und Uran je ein Nitrid von gleicher Zusammensetzung, aber verschiedenen Eigenschaften schon früher beschrieben ist; es handelt sich hier vielleicht um polymere Produkte.]

Cernitrid wurde als schwarzes, übrigens nicht