

## 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. unterschwefligen sauren 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 Molekulargewicht 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 kritisierte.

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