

anderen chemisch reinen Ursubstanz, wie Kaliumjodat, Kaliumbijdodat, Kaliumbromat, Natriumbromat etc. bestimmt und konnten eine befriedigende Übereinstimmung in den erhaltenen Zahlen konstatieren.

Einige wenige dieser bei der vergleichenden Untersuchung erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle angegeben, wobei die angegebenen Zahlen (g Jod pro ccm Thiosulfatlösung) als Durchschnittswerte aus zu mindest drei durchgeführten Bestimmungen erhalten wurden.

Angewandte Ur- substanz	Thiosulfat- lösung I 1 ccm entspr. g J.	Thiosulfat- lösung II 1 ccm entspr. g J.	Thiosulfat- lösung III 1 ccm entspr. g J.
KClO <sub>3</sub>	0,014151	0,011576	0,012521
KBrO <sub>3</sub>	—	0,011569	0,012501
KJO <sub>3</sub>	0,014140	0,011573	—
NaBrO <sub>3</sub>	—	0,011596	—
KHJ <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0,014110	—	—

Trotz der befriedigenden Übereinstimmung obiger Zahlen, wäre eine vergleichende Untersuchung unter genauer Berücksichtigung aller jener Momente, wie sie J. Wagner in seinen „Maßanalytischen Studien“ für die von ihm untersuchten Substanzen hervorhebt, immerhin noch von Interesse.

Bezüglich des Reaktionsverlaufes bei der Reduktion des Chlorats auf die angegebene Weise möchten wir noch folgendes bemerken<sup>27)</sup>: Wird eine wässrige Kaliumchloratlösung bei Gegenwart von Kaliumjodid oder Kaliumbromid mit verdünnter Salzsäure auch im großen Überschuß versetzt, so erfolgt anfangs gar keine und auch nach längerer Zeit nur eine ganz schwache Ausscheidung von elementarem Jod bez. Brom. Chlorate verhalten sich demnach wesentlich verschieden wie Jodate und Bromate. Denn die Reduktion von Jodat in wässriger Lösung tritt bei Anwesenheit von Jodid schon durch ganz geringe Säuremengen ein und die Reaktion verläuft bei Anwesenheit der theoretischen Säuremenge in sehr kurzer Zeit quantitativ. Bromate erfordern zwar bei der Reduktion durch Jod- bez. Bromionen einen gewissen Überschuß an Wasserstoffionen, doch ist der Reaktionsverlauf auch bei Anwendung einer ziemlich verdünnten Salzsäure schon nach kurzer Zeit quantitativ. Chlorate werden hingegen bei Gegenwart von Jodid oder Bromid auch bei Vorhandensein eines großen Überschusses an verdünnter Säure selbst nach sehr langer Zeit nicht quantitativ

reduziert. Erst bei Zusatz von konzentrierter Salzsäure im Überschuß erfolgt die Reduktion mit rasch steigender Geschwindigkeit und ist bei relativ sehr großem Überschuß an konzentrierter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur schon nach sehr kurzer Zeit eine quantitative. Wie wir dies schon in der zitierten Arbeit angegeben haben<sup>28)</sup>, ist bei der Einwirkung von Jodat und Bromat auf die Halogenide neben der Ionisierungstendenz der Halogene die Wasserstoffionenkonzentration von wesentlichem Einfluß auf den Verlauf der Reaktion, während bei der Reduktion des Chlorats die Massenwirkung der zugesetzten konzentrierten Salzsäure noch in anderer Weise die Reaktion beeinflußt. Während Jodat- und Bromationen bei Gegenwart von Halogenionen und Wasserstoffionen, je nach der Konzentration der letzteren, verschieden rasch und vollständig reduziert werden, wird das Jon ClO<sub>3</sub> unter gleichen Umständen überhaupt nicht reduziert. Erst bei Zusatz von konzentrierter Salzsäure, welche nach unserer Annahme die Chlorsäure in ihrer Dissoziation stark zurückdrängt, tritt die Reduktion ein und verläuft bei großem Überschuß an konzentrierter Salzsäure, also im Falle die Chlorsäure zum großen Teile im undissoziierten Zustande vorhanden ist, momentan und vollständig. Es ist also nach unserer Annahme die undissoziierte Chlorsäure, welche durch die Halogenide reduziert wird. Eine nähere Begründung dieser Anschauung an der Hand weiterer experimenteller Daten, sowie einige Folgerungen hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit bei diesem Reduktionsvorgange sollen an anderer Stelle erörtert werden.

Brünn. Chemisch-technol. Laboratorium der Deutschen Technischen Hochschule.

### Über Chamottesteine, deren Eigenschaften und Schicksal im Zinkofen.

(Vierte Mitteilung über den Ton von St. Louis.)

Von Dr. Otto Mühlhaußer.

In einer meiner letzten Abhandlungen<sup>1)</sup> habe ich kurz der Zubereitung der Massen aus St. Louis-Ton Erwähnung getan und mitgeteilt, daß die zur Herstellung feuerfester Steine dienende Masse aus 40 Proz. Ton und 60 Proz. Magermittel zusammengesetzt wird. Aus der Masse stellt man die Steine von gewöhnlicher Form und Größe, wie man sie zu Dampfkesselfeuerungen u. s. w. gebraucht,

<sup>27)</sup> Vgl. H. Ditz und B. M. Margosches. Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration bei der Einwirkung der Halogenate, speziell des Jodats, auf die Halogenide. Zeitschr. f. angew. Chemie. 1901, 1082.

<sup>28)</sup> Dieselben. Ibid. 1901, Seite 1090, Fußnote 22.

<sup>1)</sup> Vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 222.

maschinell her. Formsteine zum Bau von Zinkdestillier- und Röstöfen werden durch Einschlagen nicht allzu steifer Masse in geeignete Formen aus Holz erhalten. Die in Trockenstuben sorgfältig getrockneten Steine brennt man schließlich in Öfen mit niederschlagender Flamme, bei Temperaturen, wie sie der jeweiligen Verwendungsweise des Fabrikates entsprechen sollten.

Ich habe einen Chamottestein untersucht, welcher bei einer Temperatur erbrannt worden ist, bei welcher der Kegel 7 völlig niedergeschmolzen war und Kegel 8 bereits eine starke Biegung erlitten hatte. Die mit — aus dem schweren Steine herausgehauenen — Proben ausgeführten Volum- und Porositätsbestimmungen ergaben folgendes Resultat:

Gewicht der Probe	Probe plus Wasser	Absor- birtes Wasser	Volum	Poros- ität	100 . V
g	g	g	ccm	Vol.- Proz.	g
170,85	193,10	22,25	87,2	25,5	51,0
93,75	106,20	12,45	48,1	25,8	51,2

Der gebrannte St. Louis-Ton hat nachstehende Zusammensetzung:

	Proz.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	39,26
Si O <sub>2</sub> . . . . .	56,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,09
Ca O . . . . .	0,78
Mg O . . . . .	0,51
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,07
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,19

Da die Zusammensetzung des dem Lager während vieler Jahre entnommenen Tons dieselbe geblieben ist, so muß man auch den daraus erbrannten Steinen obige Zusammensetzung zuschreiben.

Die aus dem Tone fabrizierten braunroten Steine dienen ihrer Vortrefflichkeit halber namentlich auch zum Bau der Mittelwand der Zinkdestillieröfen. Man verlangt von diesen Steinen außer der Feuerfestigkeit und einer gewissen Zähigkeit des Materials namentlich die so außerordentlich wichtige Eigenschaft, im Feuer nicht mehr viel zu schrumpfen, weil durch das Nachschwinden der Steine die Abmessungen des Ofens sich verändern, dadurch der Ofengang bez. die Ausbeute an Metall außerordentlich beeinflußt und selbst der Gebrauchswert des Ofens in Frage gestellt werden kann. Das Bestreben bei der Fabrikation muß daher dahin gerichtet sein, die Steine für die Zinköfen bei Temperaturen zu brennen, welche im Zinkofen selbst nicht erreicht werden.

In diesem Zusammenhange ist es angezeigt, die Resultate mitzuteilen, welche ich beim Messen der Temperatur eines Zinkofens nahe der Mittelmauer erhalten habe, und ist es nicht uninteressant zu erfahren, wie sich ein etwas ungenügend stark gebrannter Ofenstein von der oben mitgeteilten Zusammensetzung und Qualität im Laufe der Zeit unter dem Einfluß der anhaltenden Glühhitze und dem immerwährenden Regen von Asche bez. Flugstaub verhalten hat bez. dadurch verändert wurde.

Die mit einem Thermoelement in der ersten Abteilung eines Zinkofens — an einem Orte, der etwa 10 cm von der Hinterwand entfernt war — ausgeführten Messungen sind in der Tabelle aufgezeichnet:

Zeit der Messung	Temperatur in
Std.	° C.
10	1122
12	1045
2	1150
4	1188
6	1232
8	1270
10	1276
12	1287
2	1287
4	1315
6 <sup>15</sup>	1210
8	990

Ich könnte diese Angaben beliebig vermehren, ohne jedoch wesentlich andere Zahlen geben zu können. Die Hitze in einem Zinkofen schwankt demnach tagtäglich, bleibt sich aber jahraus, jahrein während der ganzen Lebensdauer des Ofens, innerhalb der angegebenen Grenzen ziemlich gleich. Die Steine bez. der ganze Ofen machen jeden Tag dieselbe Ausdehnung und Zusammenziehung mit.

Eine Probe des in einer Atmosphäre von Kohlensäure, Wasserdampf, Stickstoff und Kohlenoxyd schwebenden, mit großer Geschwindigkeit den Ofen durchbrausenden Flugstaubs hatte die folgende Zusammensetzung:

	Proz.
Si O <sub>2</sub> . . . . .	9,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	4,08
Ca O . . . . .	0,36
Mg O . . . . .	0,05
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,27
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,35
Zn O . . . . .	12,40
S . . . . .	8,56
C . . . . .	—

und muß man vermuten, daß ein Teil der auf das Mauerwerk einwirkenden Oxyde, in erster Linie die Alkalien, sich in Dampfform befinden. Man möchte daher von vornherein fast erwarten, daß ein Chamottestein von der oben mitgeteilten Porosität, von über 25 Vol.-Proz., von Staub und Dampf durch-

drungen und stark in der Zusammensetzung und Struktur verändert werden würde.

Um mir Aufklärung in dieser Richtung zu verschaffen, habe ich einem in Abbruch befindlichen Zinkofen aus der Mittelwand einen Stein entnommen, welcher vom 9. Oktober 1893 bis 1. Januar 1900 — also während 75 Monaten — der im Ofen herrschenden Hitze und Bestäubung andauernd ausgesetzt gewesen war. Der Stein entstammte der 15. Abteilung und wurde etwa 60 cm vom Boden ab aus der Mauer gebrochen, er war auf der den Feuergasen dargebotenen Seite völlig (ca. 10 mm) dick verglast. Die Glasur war aus zwei Schichten zusammengesetzt, von denen die untere gräulichweiß, die äußere schwarzbraun gefärbt war. Unter dem Mikroskope betrachtet, zeigt der Stein viele kleine Höhlungen, welche durch rundliche Seitenflächen begrenzt sind, und die zum größten Teile untereinander verbunden sind, z. T. auch völlig abgeschlossen erscheinen. Der Stein zeigte wachsartigen Glanz und ist durch und durch gesintert. Die Höhlungen, welche der Stein besitzt, gingen offenbar aus den Zwischenräumen hervor, wie sie schon in der Masse des ungebrannten Steins vorliegen, von den im Tone regellos eingebetteten Chamottkörnern gebildet werden, sich namentlich beim Brennen weiter entwickeln und z. T. luftdicht abgeschlossen werden. Der Stein splittert beim Zerschlagen, ist äußerst hart und läßt sich sehr schwer pulvern.

Bei der Bestimmung des Volums, der Porosität und des spez. Gewichtes habe ich die folgenden Zahlen erhalten. Die Bestimmung wurde mit einem von Glasur befreiten Stück ausgeführt.

Gewicht der Probe	Probe plus Wasser	Absor- biertes Wasser	Volum	Poros- ität	100 . V	Spez. Gew.
g	g	g	ccm	Vol- Proz.	g ccm	
190,50	203,85	13,35	86,4	15,5	45,3	2,61

Zur Ermittlung der Zusammensetzung des Steins wurde letzterer von der Glasur abgetrennt. Stein und Glasur wurden gepulvert und durch Abschlämmen in einen aufschließbaren Zustand übergeführt.

Bei der Analyse gelangte ich zu folgenden Zahlen:

	Stein Proz.	Glasur Proz.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	39,49	36,50
SiO <sub>2</sub> . . . . .	55,96	54,31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,02	2,22
ZnO . . . . .	1,07	0,99
CaO . . . . .	0,97	0,79
MgO . . . . .	0,39	0,35
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,06	2,92
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,05	1,76

Der Stein selbst hat sich demnach nur äußerst wenig — unwesentlich — in der Zusammensetzung verändert, eigentlich nur außen, an der dem Flugstaub und der unmittelbaren Einwirkung der Hitze ausgesetzt gewesenen Stelle, wo der Ton verglast wird. Das Glas hat die folgende Molekularformel:

FeO . . . . .	0,183	SiO <sub>2</sub> 7,869, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3,078.
ZnO . . . . .	0,104	
CaO . . . . .	0,122	
MgO . . . . .	0,078	
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,269	
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,244	

In der Hitze des Zinkofens ist diese Glasur zähflüssig und dringt nicht weiter in den Stein ein, wird aber bei zufällig sich erhöhender Temperatur leichtflüssig und fließt bez. tropft dann ab. Der Stein wird daher im Laufe der Zeit dünner und dünner, ohne sich jedoch im Innern zu verändern.

Auffallen muß, daß der Stein sein Volum noch wesentlich verringert hat — er schwindet nach — sein Volum ist von 51,1 ccm pro 100 g Gewicht auf 45,3 ccm zurückgegangen und zeigt dieser Umstand eben an, daß die aus dem St. Louis-Ton hergestellten Steine durch Brennen bei höheren Temperaturen hätten noch wesentlich verbessert werden können. Man muß die zum Zinkofenbau dienenden Steine so hoch erhitzen, daß sie bei der Verwendung keine Nachschwindung erleiden. Durch Erhitzen der Steine bei Temperaturen, die ca. 100° höher liegen als die höchsten der im Zinkofen erhaltenen, bekommt man Steine, die allen Anforderungen entsprechen.

### Erklärung.

Dem von mir S. 200 dieser Zeitschrift ausgesprochenen Vorsatze entsprechend setze ich die Diskussion mit Herrn O. Guttman über Nitrocellulose mangels neuer tatsächlicher Unterlagen nicht fort und verwahre mich nur gegen den Vorwurf, eine für Herrn Guttman peinliche Indiskretion begangen zu haben, als ich den von ihm angeblich geführten amtlichen Beweis für seine Behauptung besprach, er habe Hunderte von Tonnen Schießbaumwolle von 13,65 Proz. abgeliefert. Ich habe, seinem Wunsche entsprechend, die Quelle dafür weder angeführt noch irgendwie erkennbar angedeutet, und auch die Zahlen der Analysen habe ich nicht im einzelnen gegeben, sondern nur deren Grenzen, ohne die das Ganze völlig unverständlich gewesen wäre. Nimmt man noch dazu, daß die betreffenden Lieferungen schon vor vielen Jahren gemacht worden waren, so bleiben wirklich keine Gründe übrig, warum ich nicht Herrn Guttman alle und jede Verantwortlichkeit für

mein Zitat abnehmen könnte; um so mehr, als gerade der Regierungschemiker, um den es sich hier handelt, mich vor einigen Monaten besucht und es sich dabei herausgestellt hat, daß er meinen Standpunkt in der betreffenden Frage teilt.

Zürich, 29. März 1903. *G. Junge.*

**Bemerkung  
zu der Entgegnung des Herrn Winteler.  
Von F. Foerster.**

Auf die Entgegnung<sup>1)</sup>, mit welcher ich kürzlich die von Winteler gegen mich gerichteten

und durch einen sehr berechtigten Vorwurf, den ich ihm machen mußte, veranlaßten Angriffe abwehrte, hat es Winteler für angebracht gehalten, zu antworten<sup>2)</sup>. Aus seiner Antwort aber erhellt klar, daß er gar nicht verstanden hat, was und wie ich ihm entgegnet habe. Es ist daher jede weitere Auseinandersetzung zwecklos, und ich beschränke mich darauf, seine neuerlichen Auslassungen hiermit zurückzuweisen. Ich verzichte damit auch auf Richtigstellung mehrfacher Ungenauigkeiten in seinen Ausführungen einschließlich der dem Tatbestande diametral zuwiderlaufenden Bemerkung in der Fußnote.

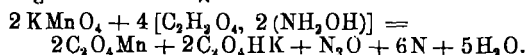
Dresden, 25. März 1903.

## Referate.

### Analytische Chemie.

**M. L. J. Simon. Volumetrische Bestimmung des Hydroxylamins.** (Compt. rend. 185, 1939.)

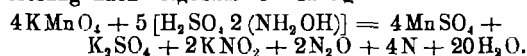
Das oxalsäure Salz des Hydroxylamins läßt sich in neutraler Lösung genau mit Kaliumpermanganat titrieren. Die Umsetzung erfolgt im Sinne folgender Gleichung:



1 Mol.  $\text{KMnO}_4$  entspricht also 4 Mol.  $\text{NH}_2\text{OH}$ . Der Endpunkt der Titration ist trotz des ausfallenden oxalsäuren Mangans gut erkennbar. In neutraler Lösung tritt keine Einwirkung auf die vorhandene Oxalsäure ein.

In saurer Lösung wird dagegen die Oxalsäure in bekannter Weise mit oxydiert.

Die Oxydation des Hydroxylaminsulfats mittels Kaliumpermanganat vollzieht sich in neutraler Lösung nach folgender Gleichung:



Bei Gegenwart von Schwefelsäure wird auch das gebildete Kaliumnitrit weiter oxydiert. In ähnlicher Weise verhält sich das salzsaure Hydroxylamin.

Für die Bestimmung des Hydroxylamins in seinen Salzen fügt man zu der neutralen Lösung eine Lösung von oxalsaurem Dinatriumsalz und zwar auf 1 Mol. schwefelsaures Hydroxylamin mindestens 1 Mol.  $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ . Bei geeigneter Verdünnung tritt keine Fällung ein und mittels Kaliumpermanganat läßt sich die Titration in gleicher Weise ausführen, als ob nur reines oxalsaures Hydroxylamin vorliegt, d. h. auf 4 Mol. Hydroxylamin wird 1 Mol.  $\text{KMnO}_4$  verbraucht.

Will man dagegen die Titration in saurer Lösung ausführen, so muß die zugefügte Menge oxalsaures Natrium genau abgezogen werden. Bei der Titration entspricht dann der  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch sowohl dem vorhandenen Hydroxylamin als auch dem zugesetztem oxalsauren Salz.

Das reine oxalsäure Hydroxylamin eignet sich gut für die Titerstellung des Kaliumpermanganats.

-br-

**A. Thiel und A. M. Kleser. Zur Bestimmung des Zinks als Sulfid.** (Z. anorg. Chem. 34, 198.)

In Lösungen, welche von anderen Metallen frei sind, kann Zink als Sulfid in folgender Weise bestimmt werden: Die Lösung wird in einen Erlenmeyerkolben von 50 ccm gebracht, mit Ammoniak bis zur Lösung des zunächst entstandenen Niederschlags versetzt und Schwefelammonium im Überschuß hinzugegeben. Dann wird das Kölbchen unter Einleiten eines Luftstromes im Wasserbad erhitzt, bis die Lösung verdampft ist, der Rückstand  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde auf  $120^\circ$  erhitzt und darauf im Schwefelwasserstoffstrom geglüht. Beim Glühen muß allmählich angewärmt werden, wenn das Zink als Chlorid oder Nitrat vorhanden war, beim Sulfat kann man sofort stärker erhitzen. Im letzteren Falle muß schließlich mit einem Teclubrenner erhitzt werden, in den ersteren genügt ein gewöhnlicher Bunsenbrenner. Enthält der Rückstand Ammoniumnitrat, so findet eine kleine Explosion statt, welche die Resultate nicht beeinträchtigt. Das erforderliche Ammoniak und Schwefelammonium muß rückstandslos verdampfen; da beide Körper nicht unwesentliche Mengen aus den Glasflaschen lösen, so empfiehlt es sich, sie in paraffinierten Flaschen aufzubewahren.

Kl.

**H. Baubigny. Zur Bestimmung des Mangans.** (Compt. rend. 135, 965.)

Der Verf. benutzt folgende Arbeitsweise:

Die Lösung des Mangansalzes wird schwach angesäuert; man fügt eine filtrierte Lösung von Ammoniumpersulfat hinzu und erwärmt auf dem kochenden Wasserbade. Durch die Zersetzung des Persulfats durch Bildung von Bisulfat ist die Flüssigkeit nach der Oxydation stets sauer. Wenn die Entwicklung von ozonischem Sauerstoff sich verlangsamt, hört man mit dem Erhitzen auf. Man kühlt ab durch Eintauchen des Gefäßes in kaltes Wasser, und fügt zur kalten Lösung einige Tropfen Alkohol hinzu, falls sich eine geringe Menge Permanganat gebildet haben sollte.

Die entfärbte Flüssigkeit wird abfiltriert und der Niederschlag als  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  zur Wägung gebracht.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1903, 134.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 1903, 253.