

bemerken, während anderseits das Aufsteigen des Raumgewichts der Sande ein Fallen der Porosität hervorruft bez. bedingt.

4. Die Wasserdurchlässigkeit der Steine steht in direktem Zusammenhang mit der Größe der zu den Steinen verwendeten Sandkörner. Je weniger von den groben Körnern der Sande der Zahl nach im ccm Stein vorhanden sind, desto undurchlässiger ist auch der resp. Scherben. Die Durchlässigkeit nimmt aus diesem Grunde mit dem Ansteigen des Raumgewichts der zu den Massen verwendeten Sandmischungen ab.

### Zur Analyse von Ferrosilicium.

Von Ingenieur-Chemiker Hj. Lidholm.

Bei der Analyse von Ferrosilicium ist es bei höheren Siliciumgehalten oft sehr schwierig, ja fast unmöglich, das Silicid zu zersetzen, da es den gewöhnlichen Aufschließmitteln energisch widersteht. Fried<sup>1)</sup> gibt freilich an, daß Ferrosilicium sich leicht in Flußsäure löst, und dies ist auch zutreffend bei Ferrosilicium mit 30 Proz. Silicium, aber seine Methode kann nicht für den Fall verwendet werden, wenn man Silicium bestimmen will. Zwecks dieser Bestimmung sind verschiedene Aufschließmittel vorgeschlagen worden, doch sind sie alle bei obengenanntem Silicid unbrauchbar. Die Angabe von Hogg<sup>2)</sup>, daß hochprozentiges Silicid, wenn es äußerst fein zerrieben ist, sich in Königswasser löst, ist bei 30-proz. Silicid nicht zutreffend; die Drown und Shimersche<sup>3)</sup> Schmelzmethode mit Kaliumhydrosulfat ist auch unbrauchbar, da keine vollständige Zersetzung, auch wenn man das Ungelöste wiederholt schmilzt, damit erzielt werden kann, Bromsalzsäure löst nur unvollständig und schmelzendes Kalium-Natriumcarbonat scheint einen nur sehr geringen Einfluß zu haben, erst bei Zusatz von Salpeter gelingt die Zersetzung einigermaßen vollständig.

Mit Siliciumbestimmungen in hochprozentigem Ferrosilicium beschäftigt, habe ich nun gefunden, daß Natriumsperoxyd ein ausgezeichnetes Aufschließmittel für Ferrosilicium ist. Es oxydiert nicht nur das Silicium zu Kieselsäure, sondern auch das Eisen zu Eisen-

säure, was daraus hervorgeht, daß die kalte Lösung der Schmelze tiefrot ist und sich beim Kochen zersetzt. Bei Anwendung von reinem Superoxyd erfolgt die Reaktion fast explosionsartig, und die Hitze kann sich dabei so hoch steigern, daß das Silicid schmilzt und sich an dem Tiegel festsetzt. Diese Unannehmlichkeiten können nun aber dadurch beseitigt werden, daß man dem Superoxyd Kalium-Natriumcarbonat beimischt.

Die Bestimmung wird in der folgenden Weise durchgeführt: Man mischt etwa 0,2 bis 0,3 g (bei geringerem Siliciumgehalt ist die Einwage natürlich entsprechend größer zu nehmen) von dem zu untersuchenden, feingepulverten Silicid mit der 15-fachen Menge einer Mischung von 1 Teil Kalium-Natriumcarbonat und 2 Teilen Natriumsperoxyd und erhitzt die Masse im Nickeltiegel. Das Carbonatgemisch, das hygroskopisch ist, muß dabei ganz trocken sein, um den Wirkungswert des Superoxyds nicht zu verringern, da letzteres sich mit dem Wasser unter Sauerstoffabgabe umsetzt. Daher verfährt man am besten so, daß man zuerst die Silicidprobe mit dem Carbonatgemisch im Tiegel mischt, dann letzteren gelinde über der Flamme erhitzt zum Austreiben des Wassers, das ziemlich fein gekörnte Superoxyd zusetzt und noch einmal durch Drehen des Tiegels mischt. Danach wird erhitzt, und zwar bringt man die Aufschließmischung eben zum Schmelzen und erhitzt erst dann, wenn die ganze Masse schwarz erscheint, erhitzt man allmählich stärker, bis die Masse flüssig wird, und glüht unter Umschwenken, bis keine Klümpchen mehr sichtbar sind.

In dieser Weise gelingt es, die Aufschließung über der Bunsenflamme ohne jede stärkere Feuererscheinung — ein Aufglühen einzelner Punkte hat nichts zu bedeuten — auszuführen, und man kann die Zersetzung, die nur wenige Minuten dauert, unbedenklich bei unbedecktem Tiegel vornehmen.

Nachdem der Tiegel abgekühlt ist, wird er in einen Becher, der sofort mit einem Uhrglas zu bedecken ist, in etwa 200 ccm etwas erwärmtes Wasser eingetaucht. Das Lösen der Schmelze geht sehr rasch vor sich und zwar darum, weil der aus überschüssigem Superoxyd sich entwickelnde Sauerstoff die Masse auflockert. Der Tiegel wird herausgenommen und abgespült, wonach das Ganze mit Salzsäure angesäuert wird. Dabei geht der ausgeschiedene Eisenniederschlag in Lösung, und man sieht nun, ob die Aufschließung vollständig war, was auch bis auf einen kleinen Rest aus Eisen, der sich in die Salzsäure löst, der Fall ist. Nun wird die Lösung zwecks Ausscheidung der Kieselsäure

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 16, 176.

<sup>2)</sup> Chem. News 67, 27.

<sup>3)</sup> Transact. of the Americ. Inst. of Min. Engineers 7, 346.

im Wasserbad in üblicher Weise eingedampft und die Kieselsäure gewogen.

Eine Bestimmung des Schwefels, die nach den gewöhnlichen Methoden unmöglich ist, gestattet die Methode auch. Man hat nur die entsprechend größere Einwage (etwa 10 bis 15 g) in gleicher Weise wie oben zu behandeln, die Kieselsäure abzuscheiden und das Eisen aus dem Filtrat zu fällen, wonach die Schwefelsäure mit Chlorbaryum niedergeschlagen wird.

Beim Schmelzen werden die Tiegel etwas angegriffen und innen geschwärzt, sie halten aber doch mehrere Analysen aus. Die schwarze Substanz besteht aus Nickeloxyd, das mit etwas Säure und Zink leicht zu entfernen ist. Vermutlich sind auch Eisentiegel gut brauchbar.

Die in dieser Weise von mir ermittelten Siliciumgehalte eines und desselben Silicids

zeigten sehr gute Übereinstimmung und da die Methode ganz glatt geht, so kann ich dieselbe den Interessenten bestens empfehlen.

Chemisches Laboratorium der Alby Carbidfabrik  
(Schweden) im September 1903.

## Berichtigung.

In meiner Arbeit über maßanalytische Meßgeräte findet sich (auf S. 957 dieser Zeitschr.) die Angabe, Herr Prof. Wagner habe Korrekturen, die für metrische Maße gelten sollten, irrtümlich für Mohrsche Maße berechnet. Zu meinem Bedauern habe ich dabei übersehen, daß Herr W. berechnet hat und auch berechnen wollte, welchen Raum eine bei  $t^0$  in einem auf  $15^0$  justierten Gerät gemessene Flüssigkeit bei  $15^0$  einnimmt. Diese Korrekturen aber haben, in den betr. Einheiten ihrer Systeme ausgedrückt, in beiden Systemen dieselben numerischen Werte.

W. Schloesser

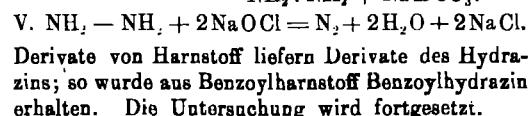
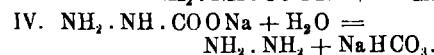
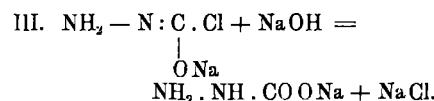
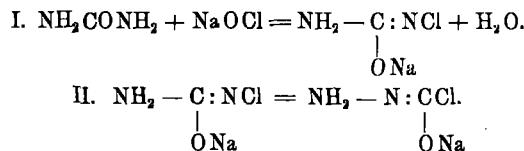
## **Sitzungsberichte.**

**Sitzung der Russischen physikalisch-chemischen  
Gesellschaft zu St. Petersburg. Vom 2/15.Okt-  
ober 1903.**

P. Schestakoff berichtet über die Wirkung der Hypochlorigen Säure auf Harnstoff und dessen Derivate. Harnstoff stellt das Amid der einfachsten Aminocarbonsäure vor und muß deswegen, ganz analog der bekannten Hofmannschen Darstellungsmethode von Aminen aus den entsprechenden Säureamiden, bei Einwirkung von Natriumhypochlorigem Hydrazin liefern:

$$\text{NH}_2\text{CONH}_2 + \text{NaOCl} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NaCl} + \text{NH}_2\text{NH}_2$$

Wenn man eine alkalische wässrige Harnstofflösung mit Natriumhypochloriger Lösung bei 5° C. zusammenmischt und dann schwach erwärmt, entsteht Hydrazin in einer Ausbeute von 20 Proz. der theoretischen; wird die Reaktion zur Vermeidung von Zersetzung des sich bildenden Hydrazins in Gegenwart von Benzaldehyd ausgeführt, so entsteht Benzaldazin, und die Ausbeute steigt bis zu 70 Proz. Erwärmte man das Reaktionsgemisch nicht, sondern läßt längere Zeit in der Kälte stehen, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften für die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{N} \cdot \text{NHCO}_2\text{Na}$  (benzalhydrazincarbonsaures Natrium) sprechen. Das Silbersalz schmilzt bei 93° und liefert mit Jodmethyl den Methylester (Schmp. 188°). Bei Einwirkung von Natriumhypochlorigem im Überschuss wird Harnstoff, wie bekannt, unter Abscheidung von Stickstoff zerstört. Diese Reaktion muß nach den Versuchen des Verfassers, sowie denjenigen von Graebe, Hantsch u. a. in folgender Weise verlaufen:



A. Jakowkin berichtet in N. Cholias Namen über die Oxydation von Indigotinsulfosäure mit Permanganat. Reines Indigotin liefert beim Sulfurieren und Oxydieren mit Permanganat Isatinsulfosäure, wobei aber stets 13 Proz. weniger, als der Theorie entspricht, von dem Oxydationsmittel verbraucht wird. Die Ursache hiervon konnte an der oxydierenden Wirkung der Schwefelsäure auf Indigotin liegen; die Versuche zeigten aber, daß unter keinen Bedingungen Bildung von Schwefeldioxyd bemerkt werden konnte.

In W. Sernoff's Namen wird über die  $\alpha$ -Jodpropionsäure berichtet. Diese Säure wurde beim Behandeln von Propionsäure (1 Mol.) in Chloroformlösung mit Phosphorpentachlorid (1  $\frac{1}{4}$  Mol.) und flüssigem Chlorjod dargestellt. Schmp. 44,5°–45,5°. Auch die Salze der Säure (Lithium-, Magnesium-, Baryum- und Kupfersalz) wurden dargestellt und untersucht. — In L. Tchugaeffs Namen wird über einige Derivate der Methylxanthogensäure und über Menthene von verschiedener Herkunft berichtet. — In M. Konowaloffs Namen wird Mitteilung gemacht über Wirkung von schwacher Salpetersäure auf zyklische Ketone  $C_{10}H_{16}O$  der Terpenreihe. Die Reaktion verläuft im allgemeinen so wie bei den Kohlenwasserstoffen, doch reagieren Kampfer und Fenchon ziemlich schwer, ungesättigte Ketone dagegen sehr leicht. Die Ketone werden bei der Reaktion nicht isomerisiert.