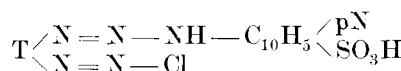


ausfallen kann. Der braune Niederschlag, der beim Zusatz von p-Nitrodiazobenzol entsteht, ist durchaus nicht ausschließlich der Hauptsache nach der bekannte Porriiersche Orseillersatz p-N + Naphthionat, sondern auch die Verbindung



Bei den vielfachen Versuchen, diese Verbindung mit einem zweiten Mol. Naphthionat zu kombinieren, hat sich als Endresultat stets ein Gemenge von Orseillersatz und Kongofarbstoff ergeben. Es tritt auch hier eine Spaltung der durch p-Nitrodiazobenzol gefällten Diazoamidoverbindungen ein, im Sinne des bei der Amidonaphtholdisulfosäure H beschriebenen Vorgangs.

Sitzungsberichte.

Verein deutscher Fabriken feuerfester Produkte E. V.

In der am 23. Februar in Berlin abgehaltenen Hauptversammlung sprach Herr Ludwig vom chemischen Laboratorium für Tonindustrie, Professor Dr. H. Seeger und E. Cramer in Berlin über die Beziehungen zwischen der Schmelzbarkeit und der chemischen Zusammensetzung der Tone. Redner wies darauf hin, daß man nur dann ein klares Bild hierüber gewinnen kann, wenn man feststellt, welche chemischen Vorgänge sich beim Schmelzen der feuerfesten Tone abspielen, und wie sich der praktische Schmelzpunkt zu dem theoretisch zu erwartenden stellt. Hierbei leisten uns die Ergebnisse der physikalischen Chemie gute Dienste. Bei jeder Lösung tritt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein. Da Silikatschmelzen als gegenseitige Lösungen verschiedener Silikate oder Oxyde aufzufassen sind, so müssen diejenigen Mischungen den niedrigsten Schmelzpunkt aufweisen, deren Zusammensetzung sich am weitesten von der eines bestimmten charakterisierten Silikats entfernt. Dies zeigen deutlich die Segerkegel. Erhitzt man feuerfesten Ton über den Schmelzpunkt der am leichtesten schmelzbaren Lösung aus den verschiedenen Bestandteilen desselben, so bildet sich zunächst eine kleine Menge dieser Lösung mit einem hohen Gehalte an Flüssmitteln und einem sehr niedrigen Gehalte an Tonerde. Bei steigender Temperatur nimmt die Lösung weitere Mengen von Kieselsäure und kleine Mengen Tonerde auf. Ist schließlich nach Lösung des größten Teiles der Kieselsäure und eines erheblichen Teiles der Tonerde die Menge der Lösung gegenüber den unge lösten Bestandteilen sehr groß geworden, so schmilzt der Ton nieder. Die Tone haben daher keinen bestimmten Schmelzpunkt.

Als Grundlage für die Beurteilung der Wirkung von Flüssmitteln dient das Gesetz: „Eine gleiche Anzahl von Molekülen verschiedener Stoffe, in der gleichen Menge des gleichen Lösungsmittels gelöst, erniedrigen den Erstarrungspunkt (und damit auch den Schmelzpunkt) um gleiche Beträge“. Die chemische Natur der gelösten Stoffe kommt dabei nicht in Betracht. Es ist mithin unzulässig, bei Beurteilung eines Tones die Summe der Gewichtsmengen der Flüssmittel zugrunde zu legen. Man muß vielmehr die gesamte Zusammen-

setzung des Tones auf molekularem Wege berechnen. Erst dann können die Flüssmittel addiert werden. Die Analyse eines Grünstädter Kaolins erhält danach folgende Formel: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2,125\text{SiO}_2 + 0,0755\text{RO}$. Der Redner hatte 85 Tone auf diese Weise umgerechnet. Um zu einer graphischen Darstellung zu kommen, hatte er die beiden gewonnenen Zahlen durch einen Punkt in einem Koordinatensysteme dargestellt. Als Abszisse war die Kieselsäurezahl, als Ordinate die Flüssmittelmenge eingetragen. Da nun erfahrungsgemäß eine gewisse Kieselsäuremenge und ebenso eine gewisse Flüssmittelmenge eine bestimmte Erniedrigung des Schmelzpunkts der Tone ergibt, wurden auf der Darstellung Linien eingetragen, die die Punkte mit theoretisch gleichem Schmelzpunkte verbanden. Für die verschiedenen Segerkegel wurden sie in verschiedenen Farben dargestellt. Für die weitaus größte Menge der Tone ergab sich eine gute Übereinstimmung von Schmelzpunkt und Analyse. Abweichungen, die besonders bei unreineren Tonen auftraten, lagen immer in gleicher Richtung. Der praktisch ermittelte Schmelzpunkt zeigt sich niemals niedriger als der nach der Analyse zu erwartende.

Als Grund für die Abweichung des Schmelzpunktes von dem zu erwartenden Werte kommt bei einigen Tonen der Eisengehalt in Betracht, da bei dem Übergange des Oxyds in die Oxydulform die Schmelzbarkeit erhöht wird. Die meisten Abweichungen sind dadurch bedingt, daß die Tone nicht eine vollkommene Homogenität besitzen, und die einzelnen Bestandteile daher bei der Schmelzung nicht in vollem Maße aufeinander wirken können. Ein längeres Erhitzen beseitigt diesen Übelstand.

Die Kenntnis der Analyse ist aus allen diesen Gründen für den Fabrikanten bei der Auswahl seiner Tone wichtig. Falsch ist es jedoch, auf Grund der Analyse den Wert des fertigen Chamottesteines beurteilen zu wollen. Die Steine nehmen beim Zusammentreffen mit Schlacken große Mengen von Flüssmitteln auf, und einem dichten Stein mit geringerem Flüssmittelgehalte ist daher vor einem stark porösen Stein der Vorzug zu geben. Ein hoher Tonerdegehalt ist besonders für Hochofensteine wichtig, doch muß die Tonerde in ihm ganz gleichmäßig verteilt sein.

In der Diskussion bemerkte Herr Professor Osann, daß sich gegen die Einwirkung der

Hochofenschlacke die hochtonerdehaltigen Steine immer noch am besten bewährt haben. Es ist nicht gut denkbar, daß in einem porösen Stein die Schlacke wie Wasser eindringt. Redner beabsichtigt, auf Grund der Ludwigschen Arbeit die Zusammensetzung der Hochofenschlacke

umzurechnen. Die Wasserkühlung ist das einzige Mittel, um der zu schnellen Abnutzung der Hochofensteinen wenigstens etwas entgegenzutreten. Kieselsäurereiche Steine springen hierbei jedoch mehr als hochtonerdehaltige.

Referate.

I. I. Analytische Chemie.

E. Riegler. Eine gasometrische und gravimetrische Bestimmungsmethode des Ammoniaks. (Z. anal. Chem. 42, 677.)

Ammoniak und dessen Salze werden durch überschüssige Jodsäure als Ammoniumtrijodat $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{JO}_3)_3$ gefällt, letzteres ist in verdünntem Alkohol unlöslich. Wird das abfiltrierte Jodat in einem geeigneten Apparate mit einer Lösung von Hydrazinsulfat behandelt, so wird Stickstoff freigemacht, und zwar entsprechen zwei Moleküle Ammoniak (34,14 g) neun Molekülen Stickstoff (252,72 g).

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Ammoniaks bringt man in einen Erlenmeyerkolben von ca. 75 ccm Inhalt Jodsäure (Acidum jodicum pro analysi), etwa die zehnfache Menge des anzuwendenden Chlorammoniums, und 15 ccm Wasser. Man erwärmt, bis Lösung erfolgt ist, fügt das abgewogene, vorher getrocknete, Chlorammonium hinzu, versetzt mit 30 ccm Alkohol von 95—96%, verschließt den Kolben mittels Stopfen, schüttelt gut um und läßt zwei Stunden stehen. Dann wird durch ein vorher getrocknetes Filter (9 cm Durchmesser) filtriert. Den Niederschlag bringt man mittels Filtrat aufs Filter und wäscht mit Alkohol von 95% bis zur Entfernung der überschüssigen Jodsäure aus; hierzu sind ca. 50 ccm Alkohol erforderlich. Man läßt den Alkohol verdunsten und trocknet das Filter im Exsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz. Das Gewicht des Jodats, mit 0,0314 multipliziert, ergibt die Gramme NH_3 .

Für die Bestimmung von in Wasser gelöstem freiem Ammoniak oder in demselben vorhandenen Ammoniumsalzen wendet man eine Jodsäuremenge an, die 30 mal größer ist als die zu bestimmende Ammoniakmenge. Man versetzt mit 5 ccm Wasser zur Lösung der Jodsäure und fügt 10 ccm der zu untersuchenden Ammoniaklösung hinzu. Nach Zufügen von 30 ccm Alkohol von 95% verfährt man genau nach den oben gemachten Angaben.

Die Methode ist nur anwendbar für reine Ammoniaksalze oder Lösungen, welche außer diesen und freiem Ammoniak keine anderen Salze enthalten. Bei Anwesenheit von letzteren ist eine vorhergehende Destillation mit Magnesia oder Alkali erforderlich.

—br—

Oswald Schreiner: Über eine Methode zur kolorimetrischen Bestimmung von Phosphaten bei Gegenwart von Kieselsäure. (J. Am. Chem. Soc. 25, 1056—1062; Oktober 1903; [29/7. 1903.] Washington.)

Die Methode soll hauptsächlich Anwendung

finden zur Bestimmung der kleinen Phosphorsäuremengen in Boden- und Pflanzenaschenextrakten. Die in diesen Substanzen stets vorhandene Kieselsäure gibt aber mit molybdänsaurem Ammonium eine ähnliche Gelbfärbung wie die Phosphorsäure, und wirkt daher bei einer kolorimetrischen Bestimmung mit jenem Reagens störend. Woodmann u. Cayvan (J. Am. Chem. Soc. 23, 96.) scheiden deshalb die Kieselsäure vorher durch Eindampfen usw. ab; der Verf. überwindet den störenden Einfluß wie folgt.

Fügt man zu einer kieselsäurehaltigen Lösung gleichzeitig Salpetersäure und molybdänsaures Ammonium hinzu, so ist die Intensität der auftretenden Färbung ganz bedeutend stärker, als wenn man zuerst molybdänsaures Ammon hinzufügt und dann nach einer bestimmten Zeit erst die Salpetersäure. Phosphorsäure hingegen zeigt diese Änderung der Färbungsintensität nicht. Die gleichzeitige kolorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure und der Kieselsäure wurde nun dadurch ermöglicht, daß durch besondere Versuche ermittelt wurde, daß die Färbungsintensität der Kieselsäure genau halb so groß ist, wenn die Salpetersäure erst eine Stunde nach dem Molybdänsatz hinzugefügt wird, als bei gleichzeitigem Zusatz beider Reagentien.

Angewandt wurden folgende Reagentien: Ammoniummolybdatlösung: 50 g zum Liter gelöst. Salpetersäure, D. 1,07. Phosphatlösung: 0,5045 g reines, frisch umkristallisiertes Natriumphosphat $(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ mit 100 ccm Salpetersäure, D. 1,07, zum Liter gelöst; 1 ccm = 0,0001 g P_2O_5 . Kolorimetrische Vergleichslösung: 10 ccm der Phosphatlösung auf ca. 80 ccm verdünnt, mit 9 ccm Salpetersäure, D. 1,07, und 8 ccm Ammoniummolybdat Lösung versetzt und zu 100 ccm aufgefüllt. 1 ccm = 0,00001 g P_2O_5 . Das vom Verf. benutzte Kolorimeter ist dem von Whits¹⁾ beschriebenen ähnlich.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht wie folgt: Bestimmung a: Man versetzt 50 ccm der zu prüfenden Lösung mit 5 ccm Salpetersäure und 4 ccm der Ammoniummolybdat-Lösung und vergleicht nach 20 Minuten im Kolorimeter. Bestimmung b: Man versetzt wieder 50 ccm der zu prüfenden Lösung mit 4 ccm Ammoniummolybdat-Lösung, läßt eine Stunde stehen, fügt dann erst 5 ccm Salpetersäure hinzu und vergleicht nach 20 Minuten im Kolorimeter. Aus diesen beiden kolorimetrischen Bestimmungen, a und b, ergeben sich folgende Gleichungen:

¹⁾ Bulletin 85, Wis. Agr. Expt. Station.