



Abb. 7. Selbstzündungskurven von sauerstoffhaltigen Aromaten.

von denen eine für das Thermometer, die drei anderen als Zündkammern dienen. Durch eine zentrale Bohrung von 6 mm Durchmesser und drei radiale Bohrungen von je 3 mm Durchmesser kann jeder der drei Zündkammern gleichmäßig Sauerstoff zugeführt werden, der mit einer geeichten Düse nach Blasen je Minute gemessen wird. Die Düse ist so eingestellt, daß 60 Sauerstoffblasen je Minute 5 cm<sup>3</sup> Sauerstoff entsprechen. Die Eingabe der flüssigen Stoffe erfolgte mit Pipette von 1 mm Ausflußöffnung in Tropfen von etwa 0,01 g. Die festen Stoffe wurden in gleicher Menge mit einem kleinen Löffel in die mittlere Zündkammer gegeben. Die Vergasungsteller in den Zündkammern wurden nach jeder Stoff-

eingabe zur Entfernung etwaiger Rückstände und zur Spülung der Kammern ausgewechselt.

### Zusammenfassung.

Selbstzündungspunktbestimmungen mit reinen Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen aus der Reihe der Aromaten, Aliphaten und Naphthene wurden ausgeführt, und die für jede Temperatur zur Selbstzündung erforderliche Sauerstoffdichte kurvenmäßig festgelegt. Es ergab sich:

1. Die Selbstzündung ist abhängig von der Temperatur und der Sauerstoffdichte der Umgebung.
2. Zu jeder Selbstzündungstemperatur gehört eine Mindestsauerstoffdichte und zu jeder Sauerstoffdichte eine Mindesttemperatur.
3. Mit steigender Temperatur sind geringere Sauerstoffmengen zur Selbstzündung erforderlich und mit wachsender Sauerstoffdichte verringerte Temperaturen. Bei Aliphaten und Naphthenen, die keine konjugierte Doppelbindung enthalten, existieren oberhalb des Selbstzündungspunktes Temperaturintervalle, bei denen diese Gesetzmäßigkeit ausfällt, was sich in der Zündkurve durch eine Zündlücke offenbart.
4. Die Höhe des Selbstzündungspunktes, der dazu erforderliche Sauerstoffbedarf sowie das Auftreten einer Zündlücke sind in erster Linie von der Zerfallsneigung eines Stoffes abhängig, und diese wiederum von seiner chemischen Konstitution. Es konnte festgestellt werden, daß die konjugierte Doppelbindung die Selbstzündungsneigung herabsetzt und auch für die Stabilität der Aromaten bezügl. ihrer Zündneigung von ausschlaggebender Bedeutung ist.
5. Der Einfluß der Wasserstoffzahl auf das Zündverhalten ist nur unter gleichzeitiger Berücksichtigung der chemischen Konstitution eindeutig.
6. Durch Sauerstoffgehalt im Molekül wird bei Aromaten der Selbstzündungspunkt erniedrigt, bei Aliphaten erhöht. [A. 56.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Zinn, Phosphorsäure und Kieselsäure in Seidenschwerungen.

Von Dr. ARTUR SCHOTTE,

Textilforschungsanstalt Krefeld e. V.

(Eingeg. 24. Juni 1932.)

Die drei wichtigsten Bestandteile der anorganischen Erschwerung, nämlich Zinn, Phosphorsäure und Kieselsäure, werden im wesentlichen heute noch, wie vor Jahrzehnten, nach den altbekannten Methoden der Analyse bestimmt. Nach dem Zerstören der Seidensubstanz durch Veraschung wird der Rückstand mit Natriumperoxyd oder Natriumhydroxyd aufgeschlossen. Die Lösung des Aufschlusses wird mit Schwefelwasserstoff zur Bestimmung des Zinns gefällt; im Filtrat wird durch Eindampfen mit Salzsäure die Kieselsäure abgeschieden, anschließend wird die Phosphorsäure mit Ammonmolybdat bestimmt.

Diese Methodik ist zu langwierig und insbesondere für Serienuntersuchungen durchaus ungeeignet. Außerdem bereitet die exakte Bestimmung der nicht sehr großen Mengen Phosphorsäure in den letzten Filtraten häufig Schwierigkeiten.

Verschiedene Vereinfachungen und Verbesserungen des Analysenganges, die vorübergehend versucht wurden,

haben sich nicht durchsetzen können, da sie im Prinzip an dem bisherigen Verfahren festhalten.

Die Bestimmung der Kieselsäure durch Differenzwägung der Asche, nach dem Abrauchen mit Flußsäure, ist ganz zu verwerfen, da vollkommen falsche Resultate erhalten werden. Andere Aufschlußverfahren, wie das Schmelzen mit Kaliumcyanid u. a., bieten keine Vorteile.

Aus diesen Gründen erschien die Ausarbeitung einer neuen Analysenmethode dringend erforderlich. Bei ihr war der Hauptwert auf eine möglichst einfache, rasch durchzuführende und vollkommen saubere Trennung der drei Hauptbestandteile zu legen.

Hierbei mußte ferner der Gesichtspunkt maßgebend sein, daß die an und für sich durchaus reaktionsfähige Erschwerung nicht durch Glühen in einen reaktionsträgen Zustand übergeführt wird, der nur durch eine Schmelze wieder aufgehoben werden kann. Wird, zur Erfüllung dieses Erfordernisses, die organische Substanz auf nas-

sem Wege oxydiert, so bleibt die Erschwerung, meist unter Erhaltung der Faser- bzw. der Gewebestruktur (bei Stücker schwerung), im stark gequollenen Zustande zurück. Wenn man weiterhin auf diese gequollene, jedoch ungelöste Masse konzentrierte Salzsäure unter geeigneten Bedingungen bei erhöhter Temperatur einwirken läßt, so destilliert das Zinntetrachlorid quantitativ ab, gleichzeitig geht die gesamte Phosphorsäure in Lösung, während die Kieselsäure ungelöst, in praktisch reinem Zustande zurückbleibt. Da die Kieselsäure sich leicht in wenigen Minuten durch Filtration isolieren läßt, so ist hiermit eine rasche Trennung von allen drei Bestandteilen in einer Operation gegeben.

Gewisse Schwierigkeiten, die dadurch verursacht werden, daß geringe Mengen von Stickoxyden im Aufschluß als Nitrosylschwefelsäure hartnäckig zurückgehalten werden und nach der Destillation die titrimetrische Zinnbestimmung stören, lassen sich bequem beheben, indem man die Nitrosylschwefelsäure durch Erhitzen mit Ammonsulfat zerstört.

Das Zinn wird im Destillat durch Titration mit Jod und Thiosulfat oder durch Fällung mit Schwefelwasserstoff bestimmt. Die Kieselsäure wird, nach dem Veraschen des nassen Filters im Platintiegel, gewogen. Die Phosphorsäure kann aus dem Filtrat der Kieselsäure direkt mit Oxinmolybdat ausgefällt werden, ohne daß die lästige Entfernung von anderen Mineralsäuren zugunsten der Salpetersäure notwendig ist. Daß eine ein-

wurde teils maßanalytisch, zum Teil mit Schwefelwasserstoff bestimmt.

Bei geschicktem Arbeiten kann die vollständige Analyse an einem Tag durchgeführt werden, wenn die fertige Einwaage vorliegt.

#### Versuchsteil:

1,0 g Seidenmaterial, über Phosphorpentoxyd bei 80° im Vakuum getrocknet, wird klein geschnitten und im 150-cm<sup>3</sup>-Langhalskolben mit 10 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salpetersäure und 10 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Der Kolben wird über freier Flamme erhitzt, bis die Salpetersäure weggedampft ist und die Schwefelsäure kräftig raucht. Jetzt gibt man etwa 0,1 g Ammonsulfat zu und erhitzt noch weiter 10 min, um die meist vorhandene Nitrosylschwefelsäure zu zerstören. Der abgekühlte Kolben wird an die von Biltz<sup>1)</sup> angegebene Destillationsapparatur angeschlossen und das Zinntetrachlorid bei 140–180°, unter Zutropfen von 100 cm<sup>3</sup> Salzsäure-Bronnwasserstoffsäure (3:1), unter Einleiten von Kohlendioxyd in etwa einer Stunde abdestilliert. Nach beendeter Destillation läßt man abkühlen und spült das Gaseinleitungsrohr innen und außen sowie das Thermometer in den Destillierkolben ab. Die im Kolben verbliebene Kieselsäure wird auf ein quantitatives Filter übergeführt und mit heißem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat, das die gesamte Phosphorsäure enthält, wird zum Sieden erhitzt und mit soviel Oxinmolybdat versetzt, bis eine kräftige Abscheidung zu beobachten ist, wozu etwa 50 cm<sup>3</sup> erforderlich sind. Die Oxinlösung wird folgendermaßen hergestellt:

50 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salzsäure werden in einem 500-cm<sup>3</sup>-Kolben mit 25 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt. Dazu werden 100 cm<sup>3</sup> 12%iges Ammonmolybdat gegeben, unter Nachspülen mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser, und ferner 1,5 g Oxin<sup>2)</sup>, gelöst in 5 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure und auf 50 cm<sup>3</sup> mit Wasser verdünnt, unter Nachspülen mit 15 cm<sup>3</sup> Wasser. Eine im Laufe von Tagen sich bildende Trübung wird durch Filtration entfernt, 25 cm<sup>3</sup> dieser Lösung fallen 15 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sicher aus, wenn die Phosphatlösung nicht zu viel Säure enthält.

Die Fällung des Oxinmolybdänsäurephosphates scheidet sich sofort grobkristallinisch aus und wird nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit auf einen Schottischen Glasfiliertiegel 1G4 filtriert. Man wäscht mit verdünnter Essigsäure nach, trocknet bei 110° im Trockenschrank und wägt. Der empirisch ermittelte Faktor zur Berechnung des P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurde zu 0,0334 gefunden.

Das Filter, das die Kieselsäure enthält, wird im Platintiegel naß verascht. Der Rückstand ist in 10 bis 15 min weiß. Da die hierbei erhaltene Kieselsäure in allen bisher ausgeführten Versuchen maximal 2 mg Fremdstoffe, meist jedoch weniger enthielt, so erscheint eine Reinheitsprüfung der Kieselsäure mit Flußsäure nur in besonderen Fällen notwendig.

Die Bestimmung des Zinns im Destillat mit Schwefelwasserstoff wird nach dem Abstumpfen der überschüssigen Säure mit Ammoniak durchgeführt. Soll das Zinn titrimetrisch ermittelt werden, so reduziert man das Destillat am besten in einem Volumen von etwa 250 cm<sup>3</sup> mit „Ferrum reductum“ in der Siedehitze. Zu beachten ist hierbei, daß bei Verwendung von  $\frac{1}{10}$  Bromat direkt auf Blaufärbung titriert werden muß. Bei Benutzung von Jodlösung wird am besten nach Zugabe eines Überschusses mit Thiosulfat zurücktitriert. [A. 60.]

Tabelle 1.

Zusammensetzung der Lösung	Fällungsmittel	gefunden mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
25 cm <sup>3</sup> Phosphat . . . . .	Oxinmolybdat	13,07
25 cm <sup>3</sup> Phosphat . . . . .	Oxinmolybdat	13,18
25 cm <sup>3</sup> Phosphat + 0,1 g NaCl	Oxinmolybdat	12,84
25 cm <sup>3</sup> Phosphat + 0,1 g NaCl	Oxinmolybdat	13,02
25 cm <sup>3</sup> Phosphat + 0,2 g NaCl	Oxinmolybdat	12,93
25 cm <sup>3</sup> Phosphat + 0,1 g NaCl + 0,1 g CaCl <sub>2</sub> . . . . .	Oxinmolybdat	12,96
25 cm <sup>3</sup> Phosphat + 0,2 g NaCl + 0,1 g CaCl <sub>2</sub> . . . . .	Oxinmolybdat	12,75
25 cm <sup>3</sup> Phosphat + 0,2 g NaCl + 0,1 g CaCl <sub>2</sub> . . . . .	Oxinmolybdat	13,05
25 cm <sup>3</sup> Phosphat . . . . .	Magnesiamixtur	13,05
25 cm <sup>3</sup> Phosphat . . . . .	Magnesiamixtur	12,86

malige Fällung des Oxinmolybdänsäurephosphates hinreichend genaue Resultate liefert, wird durch die Tabelle 1 belegt. Es wurden je 25 cm<sup>3</sup> einer Natriumphosphatlösung bei Gegenwart von Salzsäure und Schwefelsäure unter Zusatz von Natriumchlorid und Calciumchlorid gefällt.

Tabelle 2.

Material	SnO <sub>2</sub> %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	SiO <sub>2</sub> %
I.	23,63	3,49	14,88
	23,16	3,56	15,13
	23,37	—	15,21
II.	19,53	2,88	16,26
	19,46	2,89	16,24
	19,00	2,92	16,19
	19,20	—	—
	19,22	—	—
III.	19,67	2,91	17,24
	19,45	2,97	17,52
	19,36	2,98	17,20
	19,72	—	—

In Tabelle 2 sind die Analysendaten von drei verschiedenen Materialien zusammengestellt. Das Zinn

<sup>1)</sup> H. Biltz, Ztschr. analyt. Chem. 81, 82 [1930].

<sup>2)</sup> Oxin = 8-Oxychinolin. Hierzu H. Th. Bucherer u. F. W. Meier, Ztschr. analyt. Chem. 85, 335 [1931].