

Tabelle 3.

Versuche unter Ausgang von  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

Nr.	Zeit der Zugabe in min	Reaktionszeit in min	Mittlere Reaktions-temperatur °C	$\text{HNO}_2$ in cm³ NO im Reaktionsgefäß	$\text{HNO}_3$ in cm³ NO als Differenz	$\text{HNO}_3$ in % Ausgangssäure	$K = \frac{[\text{HNO}_3]}{[\text{HNO}_2]^3}$	g $\text{H}_2\text{O}$	g $\text{HNO}_3$ in cm³	g $\text{H}_2\text{SO}_4$ in cm³	Endkonzentration in %
15	5	175	50	135,8	13,0	2,24		—	0,54	18,31	29,65
16	5	175	50	48,0	0,2	0,16	0,817	12,20	0,12	4,00	26,80

Tabelle 4.

## Versuche in Stickstoffatmosphäre.

Nr.	Zeit der Zugabe in min	Reaktionszeit in min	Mittlere Reaktions-temperatur °C	$\text{HNO}_2$ als cm³ NO im Reaktionsgefäß	$\text{HNO}_3$ als cm³ NO (Differenz)	$\text{HNO}_3$ in % Ausgangssäure	$K = \frac{[\text{HNO}_3]}{[\text{NO}_2]^3}$	$\text{HSNO}_5$ g/10 cm³ = cm³ NO	Verdünnungssäure g $\text{H}_2\text{SO}_4$ in cm³	Endkonz. der $\text{H}_2\text{SO}_4$ in %
17	12	168	25	3,51	37,4	19,37		1,095	193,1	11,618 20,00
18	20	130	25	1,36	29,8	15,42		1,095	193,1	11,618 20,00
19	40	95, 180*)	25	3,57	23,2	12,01		1,095	193,1	11,618 20,00
20		17–72		—	32,88	15,9		1,169	206	8,85 30,00
21		19–81		—	31,00	15,0		1,169	206	8,85 30,00
22		17–85		—	36,68	17,7		1,169	206	8,85 30,00
23		18–85		—	36,40	17,6		1,169	206	8,85 30,00
24		19–73		—	29,48	18,1		0,9245	163	8,85 30,00
25		20–70		—	32,5	20,0		0,9245	163	24,36 40,00
26		70–74		—	17,54	11,8		0,8500	150	10,14 20,10
27		52–60		6,84	12,82	9,6		0,8500	143	10,00 20,00

\*) Bei diesem Versuch ging die Reaktion 95 min in NO-Atmosphäre vor sich, die weiteren 180 min wurde Stickstoff durchgeleitet.

Rest NO +  $\text{NO}_2$  ausgetrieben wird. Die Reaktion verläuft auch bei höheren Temperaturen nicht sehr schnell.

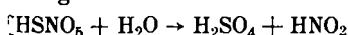
Für die Theorie des Kammerprozesses ergeben sich gegenüber den Ausführungen in meiner Arbeit „Zur Theorie der Schwefelsäure-Kammerreaktion“<sup>1)</sup> wesentliche Vereinfachungen. Da in der Kammer neben der  $\text{HNO}_2$  immer  $\text{SO}_2$  vorhanden ist, wird die nicht sehr schnelle Autoxydation der salpetrigen Säure gegenüber der sicher sehr schnell vor sich gehenden Oxydation von  $\text{H}_2\text{SO}_3$  durch  $\text{HNO}_2$  langsam eintreten. Die direkte Oxydation durch Salpetersäure wird also nur dann eintreten, wenn Salpetersäure als solche zur Ergänzung der Stickoxydverluste zugegeben wird, oder evtl. durch Absorption von  $\text{NO}_2$  entsteht, und kann infolgedessen als Nebenreaktion in der Kammer behandelt werden. Danach ergibt sich für die gesamten Vorgänge sowohl in der Kammer wie im Turmsystem das am Schluß mitgeteilte einfache Schema, welches in fünf Gleichungen die Hauptreaktionen der Kammerverfahren zusammenfaßt. Die direkte Oxydation von  $\text{SO}_2$  durch Nitrosylschwefelsäure wurde entsprechend der früheren Arbeit außer Betracht gelassen. Auch hierüber hoffen wir in Bälde Genaues berichten zu können.

Selbstverständlich sind in diesem Schema die Nebenreaktionen, welche die Stickstoffverluste durch Reduktion zu  $\text{N}_2\text{O}$  oder  $\text{N}_2$  bedingen, nicht berücksichtigt.

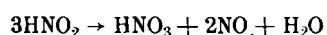
## Zusammenfassung.

Die Untersuchung der Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure beim Verdünnen einer etwa 80%ige Schwefelsäure enthaltenden Nitrose auf eine Säure von

etwa 60% ergaben, daß die Hydrolyse primär sehr schnell nach der Gleichung



erfolgt und daß in der Stickoxydatmosphäre nur eine minimale Bildung von Salpetersäure im Laufe langerer Zeit auftritt. Beim Ausblasen mit Luft oder Stickstoff tritt die Reaktion



bis zu 60%, aber verhältnismäßig langsam ein. Die restliche salpetrige Säure wird bei längerem Durchblasen quantitativ ausgetrieben. Auf Grund dieser Versuche kann für die Hauptreaktionen in Türmen oder Kammern folgendes außerordentlich einfache Schema aufgestellt werden:

Art der Reaktion	Reaktionsgleichung	Ort der Reaktion
I. Gasreaktion (Gasphase)	$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$	In allen Teilen des Systems
II. Auflösungsreaktionen (Phasengrenze gasförmig-flüssig)	a) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$ b) $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HSNO}_5$ c) $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3$	Gloster, Kammern und Reaktionstürme Gay-Lussac, teilweise in Kammern und Reaktionstürmen Gloster, Kammern und Reaktionstürme
III. Hydrolysenreaktion (flüssige Phase)	$\text{HSNO}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_2$	Gloster, Kammern und Reaktionstürme
IV. Oxydationsreaktion (flüssige Phase)	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	Gloster, Kammern und Reaktionstürme

[A. 85.]

## Über eine rationelle Methode zur Analyse natürlicher Magnesiumsilicate.

Von Dipl.-Ing. M. BICHOWSKY und Dr.-Ing. J. GINGOLD, Berlin.

(Eingeg. 29. August 1932.)

In der Technik, speziell in der Keramik, sind viele Methoden der rationellen Tonanalyse bekannt geworden. Dagegen haben die Verfahren zur Untersuchung der natürlichen wasserhaltigen Magnesiumsilicate, vor allem Talk und Speckstein, bei weitem nicht den Grad von Einfachheit erlangt wie die Tonanalyse. Dies ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß die natürlichen Ma-

gnesiumsilicate erst verhältnismäßig spät das Interesse der keramischen Technik gefunden haben.

Die normale chemische Analyse der wasserhaltigen Magnesiumsilicate Talk und Speckstein und anderer umfaßt die Bestimmungen von 1. Glühverlust, 2.  $\text{SiO}_2$ , 3.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5.  $\text{MgO}$ . Häufig kommt die Bestimmung von  $\text{CaO}$  hinzu, selten und nur für geringe Mengen

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 44, 821 [1931].

die von Alkalien. Das Verfahren ist von Treadwell<sup>1)</sup> beschrieben und sehr kompliziert und zeitraubend. Abänderungen sind in der Literatur nicht bekannt geworden. Die vorgeschlagenen Verbesserungen bezogen sich im wesentlichen auf die Verbesserung der Bestimmung der einzelnen Komponenten. Insbesondere bereitet die Fällung der Magnesia große Schwierigkeiten, von der rund 30% in den zu untersuchenden Substanzen vorhanden sind. Sämtliche Fällungen müssen doppelt vorgenommen werden. Auch die neuerdings oft beschriebene Oxychinolinmethode kommt ohne diese Doppelfällungen nicht aus.

Die vorliegende Arbeit enthält eine Methode zur raschen Analyse von Magnesiumsilikaten. An die Genauigkeit wurden rein technische Forderungen gestellt, da das Verfahren hauptsächlich für die Kontrolle und den Vergleich bekannter Rohstoffe dienen soll.

Der Leitgedanke ist der, daß die hauptsächlichsten Komponenten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  zunächst in Sulfate übergeführt werden.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  sind bei erhöhter Temperatur wesentlich leichter zersetzbare als  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{MgSO}_4$ , d. h. sie verwandeln sich durch Abgabe von  $\text{SO}_3$  in die Oxyde. Auf Grund dieser Tatsache ist eine schnelle Trennung der beiden Gruppen möglich. Denn  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sind im Gegensatz zu  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{CaSO}_4$  wasserunlöslich.

Durch Vorversuche wurde die Temperatur bestimmt, bei der wohl eine Zersetzung von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  erfolgt, die wasserlöslichen Verbindungen  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{CaSO}_4$  jedoch noch erhalten bleiben. Es wurden chemisch reine, kristallisierte Sulfate verwendet. Die Glühdauer betrug bei jeder Temperatur eine Stunde. Dieselbe Zeit sollte auch zum Glühen der Analysensubstanz aufgewendet werden. Die graphischen Bilder zeigen die Ergebnisse.

Wie aus den Kurvenbildern hervorgeht, ist die Temperatur von 750° bei einer Stunde Dauer ausreichend, um eine Zersetzung von Aluminium- und Eisensulfaten bei vollständiger Erhaltung des Magnesiumsulfats zu erzielen.

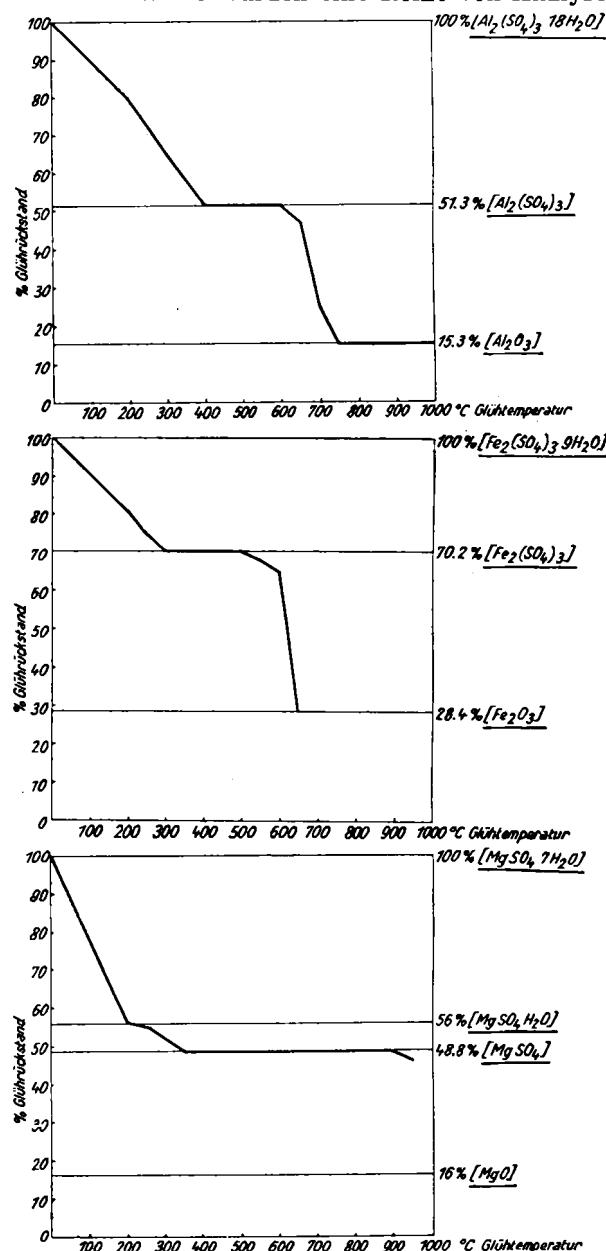
Der Gang der Analyse für einen CaO-freien Speckstein, wie er z. B. in Form des Göttergrüner Specksteins vorliegt, ist folgender:

Es werden zunächst 0,5 g des feingepulverten Specksteins in eine Platschale eingewogen und mit Flußsäure dreimal unter häufigem Umschwenken auf dem Sandbad abgeraucht. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, gut gerührt und mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach Erwärmung muß die Lösung klar sein. Eine etwaige Trübung röhrt von unaufgeschlossener Kieselsäure her. Die klare Lösung wird auf dem Sandbad bis zur Trockne eingedampft. Der Rest an freier Schwefelsäure wird über einer kleinen Flamme verjagt. Dann wird die Schale eine Stunde lang bei 750 bis 800° im elektrischen Ofen gegläut. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, in ein Becherglas gespült, kurze Zeit gekocht und über einer kleinen Flamme stebengelassen. Die ungelösten Bestandteile  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  flocken aus. Der Niederschlag wird mittels eines gehärteten Filters abgetrennt, ausgewaschen, verascht und gewogen. Auf diese Weise erhält man die Summe der Oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Der geglühte Niederschlag wird im Wägungstiegel mit etwas Soda aufgeschlossen und in Wasser gelöst. Titration mit  $\text{TiCl}_3$  ergibt in bekannter Weise die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Menge. Aus der Differenz errechnet man  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Das Filtrat des Aluminium- und Eisenoxydniederschlages enthält das Magnesiumsulfat. Man verdünnt auf 500 cm<sup>3</sup> und bestimmt in 200 cm<sup>3</sup> dieser Lösung  $\text{SO}_4^{2-}$  mit  $\text{BaCl}_2$ . Hieraus wird dann der MgO-Gehalt errechnet.

$\text{SiO}_2$  errechnet man als Differenz der Gesamtsumme von 100%. Die Bestimmung des Glühverlustes erfolgt nach der üblichen Methode durch Glühen im Gebläse.

Die Analyse erfordert einen Arbeitstag, während man nach Treadwell die dreifache Zeit aufwenden muß. Auf diese Weise wurden eine Reihe von Analysen



des Göttergrüner Specksteins durchgeführt, deren Ergebnisse in folgender Tabelle wiedergegeben sind. In der ersten Spalte sind zum Vergleich die Mittelwerte nach Treadwell angegeben.

Nach Treadwell  
Durchschnitt

Glühverlust . . . . .	6,02	6,02	6,02	6,02	6,02
$\text{SiO}_2$ . . . . .	60,53	61,06	60,28	60,72	60,93
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	1,39	1,42	1,28	1,12	2,80
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	1,70	1,70	1,52	1,64	
$\text{MgO}$ . . . . .	30,67	29,80	30,90	30,50	30,25
	100,31	100,00	100,00	100,00	100,00

Etwa anwesendes Calcium ist in den meisten Fällen als Carbonat in den Rohstoffen enthalten und dann leicht als Oxalat im salzauren Auszug festzustellen. Der Analysengang ist auch dann derselbe wie oben beschrieben. Jedoch enthält das Filtrat nach dem Abtrennen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in diesem Falle neben  $\text{MgSO}_4$  auch  $\text{CaSO}_4$ . Zuerst wird wieder die Gesamtmenge an  $\text{SO}_4^{2-}$  durch Fällung mit  $\text{BaCl}_2$  festgestellt. In einem Teil des Filtrats wird dann  $\text{CaO}$  als Oxalat gefällt. Die  $\text{MgO}$ -Menge läßt sich dann als Differenz errechnen. Nach dieser

<sup>1)</sup> Lehrb. d. analyt. Chemie 2, 419 [1927].

Methode wurden verschiedene Specksteine und Talke analysiert.

1. Ein Speckstein aus Rumänien:

	Nach Treadwell	Nach unserer Methode
Glühverlust . . . . .	6,60	6,60
SiO <sub>2</sub> . . . . .	60,45	59,69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,35	0,45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,50	0,36
MgO . . . . .	30,90	31,50
CaO . . . . .	1,20	1,40
	100,00	100,00

2. Ein österreichischer Talk mit 17,12% salzsäurelöslichem CaO und 10,71% salzsäurelöslichem MgO, d. i. ein Gemisch aus Magnesiumsilicat und Dolomit:

	Nach Treadwell	Nach unserer Methode
Glühverlust . . . . .	27,82	27,82
SiO <sub>2</sub> . . . . .	28,48	28,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,51	0,51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,72	0,72
CaO . . . . .	17,50	17,50
MgO . . . . .	25,11	25,11
	100,14	100,00

3. Ein Speckstein aus Californien:

	Nach Treadwell	Nach unserer Methode
Glühverlust . . . . .	3,71	3,71
SiO <sub>2</sub> . . . . .	59,77	59,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,21	0,22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,51	0,41
CaO . . . . .	5,82	6,06
MgO . . . . .	29,74	29,80
	99,76	100,00

Der Gehalt an Alkalien wird in bekannter Weise durch Flußsäureaufschluß bestimmt. Da die Analyse mit einem Flußsäureaufschluß beginnt, kann die für die Alkalibestimmung nötige Lösungsmenge gleich von vornherein abgezweigt werden.

Die Zahlen der Tabellen zeigen, daß die Genauigkeit der neuen Analysenmethode für technische Zwecke vollkommen ausreicht. Wegen der bedeutenden Vereinfachung und Beschleunigung der Arbeitsweise darf sie als ein Fortschritt in der technischen Silicatanalyse angesehen werden.

Die vorliegende Arbeit wurde gemeinsam mit Fr. M. Brischke durchgeführt, der wir für ihre wertvolle Mitarbeit bestens danken.  
[A. 89.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Tagung der Chemiedozenten der mittel- und ostdeutschen Hochschulen.

Dresden, 22. Oktober 1932.

(Im Hörsaal des anorgan.-chem. Instituts der Techn. Hochschule.)

C. Weygand, Leipzig: „Die praktische und theoretische Bedeutung des Polymorphismus für die organische Chemie“<sup>1)</sup>.

Die bekannte Ähnlichkeit zwischen Benzol- und Thiophenderivaten läßt sich mit den Methoden der Polymorphieforschung sehr viel klarer erkennen und erklären als bisher.

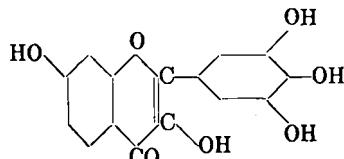
Von vielen organischen Verbindungen lassen sich kristallographisch einheitliche Modifikationen völlig rein herstellen. —

K. Braß, Prag: „Der Farbstoff des Akazienholzes“<sup>2)</sup>.

Die Untersuchung wurde zusammen mit H. Kranz fortgesetzt und als beste Methode der Gewinnung des Farbstoffes die Extraktion des Holzes mit kaltem Aceton erkannt. Das aus Gleditschia- und Robiniaholz gewonnene Rohprodukt führte zu einer Pentaacetylverbindung vom Schmp. 224° und zu einem Pentamethyläther vom Schmp. 148°.

Der freie Farbstoff entspricht der Formel C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>. Er hält gebundenes Wasser hartnäckig fest und tritt in verschiedenen Formen und Farben auf. Dargestellt wurden C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O (bronzefarben), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> · 1½H<sub>2</sub>O (ziegelrot) und C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O (goldgelb). Entfernung des Wassers führt zu verschiedenfarbigen Produkten. Mit Säuren bildet er Oxoniumsalze (C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> · HCl ist gelbgrün), mit Metallsalzen farbige Niederschläge. Er ist ein ausgezeichneter Beizenfarbstoff. Typisch ist seine Auflösung in Alkalien, wobei ein blauer Wechsel der Farbe der Lösung von grün über blau und bordeauxrot nach orange zu beobachten ist.

Sehr glatt ging die alkalische Spaltung des Pentamethyläthers vor sich und führte zu Gallussäure-Tri-methyläther und zu Fisetol-Dimethyläther. Darauf wurde die folgende Konstitution wahrscheinlich.



Sie erwies sich als richtig, denn es konnte auf synthetischem Wege unter teilweiser Verfolgung von Angaben von H. F. Dean und M. Nierenstein<sup>3)</sup> aus Gallusaldehyd-

<sup>1)</sup> Vgl. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 206, 304 u. 313 [1932].

<sup>2)</sup> Vgl. Cellulosechemie 12, 173 [1931].

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1676 [1925].

Trimethyläther und Resacetophenon-monomethyläther das noch unbekannte 3,3',4',5'-Tetramethoxyflavonol gewonnen werden, dessen Methylierung den gleichen Pentamethyläther ergab, wie die des natürlichen Farbstoffes.

Im Akazienholz (Gleditschia und Robinia) ist demnach ein bisher noch unbekannter Flavonfarbstoff, das 3,3',4',5'-Tetraoxoxy-flavonol, aufgefunden worden. Er wird Oxyfisetin genannt. Robiniaholz enthält 0,7% Oxyfisetin, Gleditschiaholz weniger, Holz einer erfrorenen Gleditschia enthielt kein Oxyfisetin<sup>4)</sup>. —

G. F. Hüttig, Prag: „Über die katalytische Beschleunigung von Verdampfungsvorgängen durch systemfremde Gase oder Dämpfe.“

Anknüpfend an Versuche von K. Strial über die Entwässerungsgeschwindigkeit von Gelen in Gegenwart fremder Gase<sup>5)</sup> wird die Beschleunigung des Verdampfungsvorganges an ebenen Flüssigkeitsoberflächen durch gleichzeitig anwesende fremde Gase diskutiert. Das als Katalysator über die Flüssigkeitsoberfläche (z. B. Quecksilber) rasch hinströmende Fremdgas (z. B. Sauerstoff) wird auf alle Fälle zu der verdampfenden Komponente eine gewisse Affinität haben (z. B. Sauerstoff zu Quecksilber größer als Stickstoff zu Quecksilber). Je größer diese Affinität ist, desto mehr wird der Verdampfungsvorgang unterstützt, also beschleunigt. Selbstverständlich darf diese Affinität niemals über Null hinaus zu positiven Werten herauswachsen; der Katalysator darf sich ja nicht endgültig binden, er soll lediglich an dem gewünschten Reaktionsverlauf mitziehen, um schließlich von stärkeren Teilnehmern um seinen Anteil geprellt zu werden. Aber auch unter dieser Einschränkung ist es auf thermodynamischer Grundlage prinzipiell möglich, die Affinitäten zwischen katalysierendem Dampf und verdampfter Komponente zu berechnen. (Z. B. aus der Bildungswärme des HgO und dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen.) Die Relation zwischen diesen Affinitätswerten und den durch den Katalysator bewirkten Änderungen der Aktivierungswärme (Temperaturinkrement) wird diskutiert. —

H. Steinbrecher, Freiberg: „Untersuchungen über die Bestandteile des Erdöls.“

Roherdöle sind durch eine angepaßte kalte Fraktionierung mit Aceton, Athylenchlorhydrin oder Furfurol und Benzylalkohol oder Benzylcyanid ohne Veränderung der chemischen Natur in folgende eindeutig definierbare Stoffgruppen zerlegbar: 1. einen acetonunlöslichen Anteil (Asphalt- und Harzstoffe, hochviscoses Öl und Paraffin), 2. einen furfurollöslichen Anteil (aromatische und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Hauptteil der S- und O-Verbindungen), 3. einen benzylalkohollöslichen

<sup>4)</sup> Siehe auch Naturwiss. 20, 672 [1932].

<sup>5)</sup> Derzeit im Druck bei der Ztschr. anorgan. allg. Chem.