

bessern lassen. Dasselbe trifft für Stroh zu, wie aus der Versuchsreihe der Tab. 5 hervorgeht.

Tabelle 5.

Kochflüssigkeit: 8,5 Gewichtsteile SO_2 auf 100 Wasser.
 NH_3 -Zusatz 1%, bezogen auf Stroh. Kochzeit: 24 h.

Nr.	Temp. °	Zellstoff- ausbeute in %	Zellstoff- farbe	Bleich- barkeit
26	90	49,4	hellgelb	30
26a	90	46,8	hellgelb	14
27	100	46,7	hellbraun	18
27a	100	46,8	hellgelb	13
28	110	39,9	braun	33
28a	110	43,3	weißgrau	10,5
Kochflüssigkeit: 12 Gewichtsteile SO_2 auf 100 Wasser.				
29	90	4,5	hellgelb	23
29a	90	47,4	hellgelb	14
30	100	42,4	hellbraun	17
30a	100	46,6	hellgelb	10,5
31	110	38,0	braun	27
31a	110	41,1	weißgrau	6
Kochflüssigkeit: etwa 30 Gewichtsteile SO_2 auf 100 Wasser (Druck: 20 atü).				
32	110	37,5	braun	15
32a	110	39,2	weißgrau	4,8

Hierbei sind die Effekte des Ammoniakzusatzes in der zweiten zu jeder Versuchsreihe gehörigen Zeile unter a wiedergegeben.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß man bei Gegenwart von Ammoniak brauchbare Ergebnisse erzielt; z. B. wurde bei Versuch 31 a mit einer Schwefeldioxydlösung von 12% ein mit 6% Cl bleichbarer Zellstoff erhalten.

Auch bei höherer Konzentration als 30% macht sich die vorteilhafte Wirkung des Ammoniaks geltend, aber bei weiterer Steigerung des Schwefeldioxydgehaltes wird sie dann unnötig.

Es handelt sich hierbei zweifellos um eine spezifische Wirkung des Ammoniaks, denn sein Ersatz durch Basen irgendwelcher Art hat keine merkbare Wirkung. Da es nicht gelang, das Ammoniak mit Alkali quantitativ aus den Laugen und dem Stroh wieder zurückzugewinnen, muß man annehmen, daß es zum Teil in chemische Bindungen mit den gelösten Inkrusten tritt. Darauf läßt auch die intensiv dunkelgelbe Farbe schließen, welche für die Laugen aller bei Gegenwart von Ammoniak vorgenommenen Aufschlüsse charakteristisch ist.

6. Aufschlüsse nach dem Calciumbisulfitverfahren.

Die Aufschlüsse sollten vor allen Dingen feststellen, ob durch Vorbehandlung von Stroh die Ergebnisse der

Calciumbisulfitbehandlung beeinflusst werden können. Es bestanden die beiden in der Literatur angedeuteten Möglichkeiten, daß entweder die Verkrustung mit Kieselsäure oder aber die Fett- und Wachssubstanzen den Angriff des Aufschlußmittels hinderten. Zu diesem Zweck wurde Stroh mehrere Tage mit einem großen Überschuß verdünnter Flußsäure behandelt und dann sorgfältig ausgewaschen. Eine andere Probe wurde nach Behandlung mit Alkohol und Äther in der üblichen Weise extrahiert. Wie aus der Tabelle 6 hervorgeht,

Tabelle 6.
Aufschlüsse nach dem Calciumbisulfitverfahren.

Nr.	Art der Vorbehandlung	Zusammensetzung der Kochlauge		Temp. °	Zellstoff- ausbeute %	Bleich- barkeit
		CaO %	Gesamt SO ₂ %			
33	Extraktion d. Fett- u. Wachssubstanzen mit Äther-Alkohol	1	3,0	135	60	15
34		1	3,0	135	57	15
35	Entfernung d. Kieselsäure mit verd. Flußsäure	1	3,0	135	53	12

hatte die Extraktion der Fett- und Wachssubstanzen überhaupt keine Wirkung. Die Entfernung der Kieselsäure hatte scheinbar eine gewisse Besserung zur Folge, die sich in der verminderten Zellstoffausbeute und leichteren Bleichbarkeit ausdrückt. Es ist demgegenüber zu berücksichtigen, daß jede Vorbehandlung mit wässrigen Flüssigkeiten das Stroh von einzelnen Bestandteilen befreit und den Aufschluß erleichtert. Irgendwelche Schlußfolgerungen in bezug auf eine besondere Rolle der Kieselsäure sind aus diesen Versuchen also nicht zu ziehen.

Zusammenfassung.

Stroh wurde mit Schwefeldioxyd-Wasser-Gemischen verschiedener Zusammensetzung bei Temperaturen von 90 bis 130° behandelt. Die Einwirkung auf die einzelnen Bestandteile wurde verfolgt, und es wurde nachgewiesen, daß die Aufschlußschwierigkeiten nur am Lignin liegen. Es wurden dabei mit Gemischen von schwefliger Säure und Wasser im Verhältnis 3:4 bis 1:1 Aufschlüsse durchgeführt, welche innerhalb ganz kurzer Reaktionsdauer einen leicht bleichbaren Strohzeilstoff ergaben. Durch Zusatz geringer Mengen Ammoniak wird bei niedrigen Gehalten an Schwefeldioxyd der Aufschluß verbessert.

(Meinen Assistenten, Herrn Dr. Hofmeier und Herrn Dr. Wolter, danke ich für ihre Mitwirkung bei der Durchführung der Hochdruckversuche. Hilpert.) [A. 99.]

Analytische Untersuchungen.

Quantitative Bestimmung von CaO , $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und SiO_2 nebeneinander.

(Eingeg. 9. November 1932.)

Von Privatdozent Dr. WILHELM JANDER und Dr. ERNA HOFFMANN, Chemisches Institut der Universität Würzburg.

Erhitzt man CaO oder CaCO_3 mit SiO_2 oder Silicaten (z. B. Kaolin oder Ton) auf höhere Temperaturen, so reagieren sie miteinander unter Bildung von Calciumsilicaten. Je nach Mischungsverhältnis, Temperatur und Erhitzungszeit und etwaigen Zusätzen bilden sich dabei Mischungen oder einheitliche Produkte der zwischen CaO und SiO_2 möglichen Verbindungen. Ihre Feststellung ist von hoher technischer Bedeutung. So bildet die Reaktion $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ mit die Grundlage bei der Darstellung von Zement und mancher feuerfester Steine

(z. B. Dinasteine). Ebenso wichtig ist diese Kenntnis auch für die wissenschaftliche Erforschung der Reaktionen im festen Zustande¹⁾.

Bisher konnte man die aus CaO und SiO_2 entstandenen Verbindungen nur mikroskopisch identifizieren²⁾.

¹⁾ Siehe die zusammenfassenden Arbeiten von G. Tammann. Ztschr. angew. Chem. 39, 869 [1926]; W. Jander, ebenda 41, 73 [1928]; J. A. Hedvall, ebenda 44, 781 [1931].

²⁾ Siehe z. B. W. Dyckerhoff, Dissert. Frankfurt 1925; J. Weyer, Dissert. Kiel 1930.

Diese Methode hat neben sehr schönen, großen Vorteilen aber auch manche Nachteile, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll. Wir hielten es daher für notwendig, ein quantitatives Verfahren zur Erfassung aller Verbindungen zwischen CaO und SiO_2 neben den Ausgangskomponenten ausfindig zu machen. Darüber soll im nachstehenden berichtet werden.

Bei Beginn unserer Untersuchung war nur die Bestimmung des ungebundenen CaO und der freien Kieselsäure bekannt. Die erste besteht in der Behandlung des Gemisches mit einer Glycerin-Alkohol-Mischung, wobei sich nur das ungebundene CaO in ein Glycerat verwandelt. In der Technik hat sich diese Methode von *Emley*³⁾ besonders in der Art eingebürgert, daß man das zu untersuchende Pulver mit wasserfreiem Glycerin verreibt, dann mit Alkohol verdünnt, auf dem Wasserbade erhitzt und so lange mit einer alkoholischen Weinsäurelösung titriert (Phenolphthalein als Indikator), bis beim weiteren Erhitzen keine Rotfärbung mehr auftritt. Die Bestimmung dauert etwa 8 h⁴⁾. Wir werden weiter unten eine Modifikation mitteilen, die es gestattet, wesentlich schneller zu arbeiten. Die freie ungebundene Kieselsäure läßt sich leicht durch ihre Unlöslichkeit in verdünnter Salzsäure und Sodalösung von den Calciumsilicaten abtrennen und damit bestimmen⁵⁾.

Die Calciumsilicate verhalten sich in ihrer Zersetzbarkeit durch irgendwelche Lösungsmittel außerordentlich ähnlich. Sie nimmt zwar durchweg von der basischen zur sauren Verbindung ab. Die Unterschiede sind aber doch so gering, daß eine genaue Trennung nur äußerst schwierig ist. Wir haben demnach auch sehr viele vergebliche Versuche unternommen, ehe wir zum Ziele gelangten. So versuchten wir zunächst auf Grund der Zersetzung durch reines Wasser $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ von $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ⁶⁾ zu trennen, da bekannt ist, daß Wollastonit von Wasser nicht angegriffen wird, während $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ schnell, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ langsam zersetzt werden. Diese Art der Bestimmung gelang aber nicht, weil die beiden basischen Silicate nicht schnell genug reagieren, und außerdem neben $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und kolloider Kieselsäure noch eine Adsorptionsverbindung zwischen diesen beiden entsteht. Wäßrige Lösungen anzuwenden, mißlang zunächst ebenfalls. So wie H-Ionen zugegen sind, werden alle Silicate zersetzt. Ammoniak, Ammonchlorid, Ammonacetat oder Soda verschiedenster Konzentration führten ebenfalls nicht zum Ziel, weil entweder der Angriff bei den höher basischen nicht quantitativ war oder auch Wollastonit mit angegriffen wurde. Zwar behauptete kürzlich *Nagai*⁷⁾, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ von Wollastonit durch 10%ige Sodalösung trennen zu können. Wie aber besondere Versuche zeigten, wird entgegen *Nagais* Angaben aus $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ Kieselsäure von Sodalösung herausgelöst. Gewöhnliche wäßrige Lösungen sind also nicht anwendbar. Trotzdem kommt man hier zum Ziel, wenn man einen Kunstgriff anwendet (s. u.).

Da wäßrige Lösungen wenig geeignet sind, lag der Gedanke nahe, organische Flüssigkeiten in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, und zwar solche, die mit CaO eine in Alkohol oder einem anderen organischen Lösungsmittel einigermaßen lösliche Verbindung bilden. Wie schon gesagt, verbindet sich wasserfreies Glycerin nur mit freiem CaO zu einem Glycerat. Wenn demnach auch ein Calciumsilicat zer-

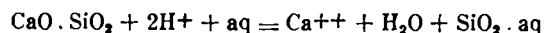
setzt werden sollte, mußte die organische Verbindung etwas stärker „sauer“ sein. Wir haben eine ganze Reihe von solchen durchprobiert. Sie sind der Übersicht halber in Tabelle 1 kurz zusammengestellt. Dabei bedeutet —, daß in etwa 1 bis 5 h keinerlei Angriff stattgefunden hat, +, ++ und +++, daß schwacher bzw. starker bzw. quantitativer Umsatz erfolgt ist. Wie man aus dieser Tabelle erkennt, ist nur o- und p-Nitro-

Tabelle 1.

Reagenz	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
Glykol (wasserfrei)	+	—	—	—
Glykol (wasserhaltig)	++	+	—	—
Weinsäure in Methylalkohol (wasserfrei)	+	+	—	—
Essigsäure in Methylalkohol (wasserfrei)	+++	+++	+++	+
Propionsäure in Methylalkohol (wasserfrei)	+++	+++	+++	+
Ammonacetat in Methylalkohol (wasserfrei)	++	++	++	—
o-Nitrophenol in Methylalkohol (wasserfrei)	+++	+++	—	—
p-Nitrophenol in Methylalkohol (wasserfrei)	+++	+++	—	—
Diphenylamin, β -Naphthol, Resorcin, Phenol in Methylalkohol (wasserfrei)	—	—	—	—
Phenol in wasserhaltigem Methylalkohol	+	—	—	—

phenol geeignet, um diejenige Menge CaO , die an Tri- und Dicalciumsilicat gebunden ist, zu ermitteln. Von diesen beiden hat sich die o-Verbindung am besten bewährt.

Bevor wir auf die eigentlichen Versuche eingehen, soll noch eine Erscheinung besprochen werden, die mit dazu beigetragen hat, daß wir eine quantitative Bestimmung durchführen konnten. Zersetzt man Calciumsilicate durch wäßrige Lösungen, so bildet sich gemäß der Gleichung



kolloide Kieselsäure. Arbeitet man mit stark verdünnten Lösungen, dann gelingt es leicht, die gesamte Kieselsäure in so feiner Verteilung zu erhalten, daß die Lösungen vollkommen klar aussehen und das SiO_2 quantitativ durchs Filter geht. Wenn man z. B. Wollastonit oder ein anderes Calciumsilicat mit 2%iger HCl zersetzt und filtriert, so bleibt keine Spur SiO_2 auf dem Filter zurück. Im Filtrat kann man quantitativ das SiO_2 bestimmen. Dasselbe gelingt auch im Gemisch mit freier Kieselsäure, falls diese in HCl vollkommen unlöslich ist. Man kann auf diese Weise freie Kieselsäure von an CaO gebundener

Tabelle 2.

Freies SiO_2 in mg			Gebundenes SiO_2 in mg			Verbindung
Einwaage	Auswaage	Diff.	Einwaage	Auswaage	Diff.	
—	—	—	38,0	37,8	—0,2	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
—	—	—	31,9	32,1	+0,2	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$
—	—	—	27,2	26,7	—0,5	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
16,7	16,7	0,0	11,2	11,0	—0,2	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
42,7	42,6	—0,1	33,6	33,5	—0,1	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
93,5	93,7	+0,2	55,5	55,8	+0,3	

trennen. Zum Beweis sind in Tabelle 2 einige Analysen von Calciumsilicaten allein und im Gemisch mit freier SiO_2 zusammengestellt. Dabei finden sich in den drei ersten Reihen die eingewogenen und wieder gefundenen Mengen freier Kieselsäure und deren Differenz, in den nächsten drei Spalten die entsprechenden Zahlen für die Kieselsäure der in der letzten Reihe angegebenen Verbindungen. Man sieht, daß Einwaage und Auswaage innerhalb der Wägefehler übereinstimmen.

³⁾ W. E. Emley, Trans. Amer. Ceramic Soc. 1915, 720; siehe auch die zusammenfassende Arbeit von H. Rathke, Zement 20, 651 [1931].

⁴⁾ In neuester Zeit sind zwei andere Methoden beschrieben worden. J. Konarzewski u. W. Lukasiewicz (Zement 21, 533 [1932]) nehmen statt Glycerin Phenol. N. A. Tananaeff u. L. M. Kulberg (Ztschr. analyt. Chem. 88, 179 [1932]) schlagen vor, durch alkoholische HgCl_2 -Lösung das CaO in CaCl_2 zu verwandeln, das dabei gebildete HgO durch alkoholische KJ -Lösung herauszulösen, wobei KOH entsteht, das nach Filtration titriert werden kann.

⁵⁾ W. Jander u. W. Stamm, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 190, 65 [1930].

⁶⁾ Die Darstellung der Calciumsilicate erfolgte allgemein durch Reaktion im festen Zustand.

⁷⁾ Sh. Nagai, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 207, 321 [1932].

Im allgemeinen wird bei der Analyse der Kieselsäure, die an ein durch HCl zersetzbares Silicat gebunden ist, verlangt, daß nach der HCl -Zersetzung eine Behandlung mit Sodalösung erfolgen soll, um sie von freier Kieselsäure oder unzersetztem Silicat zu trennen. Wie aus dem Gesagten hervorgeht, ist das bei den Calciumsilicaten nicht nötig.

Es soll nun im folgenden zunächst die Bestimmung des freien CaO neben den Calciumsilicaten beschrieben werden, dann folgt die Ermittlung von $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ nebeneinander. Das $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ wollen wir gesondert abhandeln, da es bei der Analyse noch besondere Schwierigkeiten bereitet. Zum Schluß werden wir die Vorschrift für die Gesamtanalyse bringen.

Die Bestimmung des freien CaO neben Calciumsilicat.

In der Einleitung hatten wir erwähnt, daß nur das ungebundene CaO mit wasserfreiem Glycerin ein Calciumglycerat bildet, während das an SiO_2 gebundene unangegriffen bleibt. Das Calciumglycerat ist aber in einer Glycerin-Alkohol-Mischung recht schwer löslich und kristallisiert leicht aus. Aus diesem Grunde wurde bisher diese Bestimmung im allgemeinen so vorgenommen, daß man, ohne zu filtrieren, mit einer alkoholischen Weinsäurelösung titrierte. Die Analyse dauert dabei sehr lange, weil das ausgeschiedene Glycerat nur sehr langsam wieder in Lösung geht, wenn das in Lösung befindliche durch die Weinsäure in Calciumtartrat umgewandelt wird. Wir haben nun gefunden, daß man wesentlich schneller zum Ziele kommt, wenn man, wie schon Schindler*) angibt, das Ausscheiden des Glycerats verhindert. Dann kann man vom unzersetzten Silicat abfiltrieren und statt mit der alkoholischen Weinsäure mit wässriger HCl -Lösung titrieren. Das Ausscheiden kann auf folgende Weise verhindert werden:

Vorschrift I: Man verreibt die Substanz mit einigen Tropfen wasserfreiem Glycerin in einer glatten Reibschale, überführt die Mischung in einen Erlenmeyerkolben, spült mit weiterem Glycerin nach, wobei man im ganzen etwa 10 cm^3 verbraucht, setzt $0,3 \text{ cm}^3$ Wasser hinzu und taucht den Kolben, der zum Schutz vor den Wasserdämpfen ein Bunsenventil enthält, in ein Bad mit siedendem Wasser. Unter dauerndem Umschütteln wird etwa 15 min erhitzt, dann werden 25 cm^3 wasserfreier Methylalkohol hinzugesetzt, man erhitzt nochmals bis zum Sieden des Alkohols, filtriert durch ein Glasfilter und wäscht mit Alkohol. Das Filtrat wird mit etwa 50 cm^3 kohlensäurefreiem Wasser verdünnt und mit $\frac{1}{10}$ HCl titriert (Phenolphthalein). Auf diesem Wege kann die ganze Bestimmung in einer halben Stunde beendet sein. Als Belege seien einige

Tabelle 3.

Freies CaO in mg		Diff.	Zusatz von
Einwaage	Gefunden		
15,7	15,9	+0,2	
23,7	23,6	-0,1	
37,2	37,3	+0,1	
47,8	47,8	0,0	
102,1	102,0	-0,1	
6,9	6,6	-0,3	55,0
17,5	17,5	0,0	136,5
18,9	18,8	-0,1	101,6
22,6	22,5	-0,1	121,3
24,5	24,6	+0,1	191,8

Analysen von CaO allein und im Gemisch mit Calciumsilicaten in Tabelle 3 zusammengestellt, aus der die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den gefundenen und eingewogenen Werten zu ersehen ist. Selbstverständlich wurden die einzelnen Silicate für sich auf ihre Unangreifbarkeit geprüft.

*) K. Schindler, Zement 20, 389 [1931].

Die Bestimmung von $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ nebeneinander.

1. Das Arbeiten in wässriger Lösung.

Alle Silicate werden durch Lösungen, die H -Ionen enthalten, zersetzt; reines Wasser dagegen greift Wollastonit gar nicht, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ teilweise an. Bei den letzteren bildet sich neben $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und kolloider Kieselsäure eine Adsorptionsverbindung zwischen diesen beiden. Sie muß mit dem in der Lösung befindlichen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in einem Gleichgewicht stehen, das man $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (adsorb.) $\rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2$ (gelöst) formulieren kann. Fügt man zu einer solchen Lösung verdünnte HCl , so muß die Reaktion quantitativ nach rechts verlaufen. Wenn man nun dafür sorgt, daß beim Zufügen der Salzsäure niemals die alkalische Reaktion ganz aufgehoben wird, so ist zu erwarten, daß dann der Wollastonit vollkommen unangegriffen bleibt, die beiden anderen Silicate dagegen allmählich quantitativ zersetzt werden. Weiter ist zu hoffen, daß die Kieselsäure, die an das Tri- und Disilicat gebunden ist, in so feiner Verteilung sich in der Lösung befindet, daß sie durchs Filter mit hindurchgeht. Bestätigt sich diese Erwartung, so hat man eine Bestimmungsmethode für die drei Silicate in der Hand.

Danach war zunächst zu prüfen, ob sich das Tri- und Disilicat beim Erwärmen in kohlensäurefreiem Wasser durch tropfenweises Zugeben von $\frac{1}{10}$ HCl titrieren läßt, während der Wollastonit bei dieser Operation unangegriffen bleibt. Zu diesem Zweck wurde folgendermaßen gearbeitet:

Vorschrift IIa: Die zu untersuchende Substanz (bei unseren Versuchen die einzelnen Silicate allein und im Gemisch) wird in einem Philippsbecher mit etwa 200 cm^3 heißem, kohlensäurefreiem Wasser übergossen, kohlensäurefreie Luft durchgeleitet und unter dauerndem starken Rühren auf etwa 80° erwärmt. Unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator läßt man tropfenweise $\frac{1}{10}$ HCl zufließen, wobei man dafür sorgt, daß die Lösung stets schwach alkalisch reagiert. Während der größere Teil des Tri- und Disilicats schnell umgesetzt wird, gebraucht man zur vollständigen Zersetzung meist 2 bis 3 h. Zum Schluß der Reaktion, wenn die schwache Rotfärbung des Indikators sich nicht mehr verstärkt, wird auf volle Neutralität titriert, wozu höchstens 2 bis 3 Tropfen HCl notwendig sein dürfen.

In Tabelle 4 sind unsere Titrationen zusammengestellt. Man erkennt, daß man nicht nur den Kalkgehalt des Tri- und Disilicats allein, sondern auch neben Wollastonit einwandfrei ermitteln kann. Die Fehler halten sich fast stets unter $0,2 \text{ mg}$. Nur bei der Titration des Tricalciumsilicats treten etwas größere Fehler auf, wenn es allein vorliegt. Das beruht darauf, daß das Trisilicat sehr mehlig ist, leicht zusammenbackt und dann nur sehr langsam angegriffen wird. Im Gemisch mit anderen Silicaten tritt dieser Übelstand nicht auf.

Tabelle 4.

Einwaage in mg			Titrierbares CaO in mg		
$3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	gefunden	berechnet	Diff.
20,8			14,7	15,3	-0,5
29,1			20,9	21,4	-0,5
33,6			24,5	24,7	-0,2
	16,7		10,9	11,1	-0,2
	21,6		14,0	14,1	-0,1
	30,6		19,8	19,9	-0,1
	48,7		31,6	31,7	-0,1
	15,3	81,6	10,2	10,0	+0,2
	32,8	33,5	21,3	21,4	-0,1
	40,0	9,7	26,1	26,1	0,0
20,4	20,9	40,7	28,5	28,6	-0,1
30,4	37,7	27,7	46,8	46,5	+0,3

Wenn man ein Gemisch von $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ neben $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ zu bestimmen hat, ist es notwendig, außer dem CaO auch die an diese Verbindungen gebundene Kieselsäure zu ermitteln. Das ist möglich, wenn sie bei der obigen Zersetzungsart in so feiner Form auftritt, daß sie quantitativ beim Abfiltrieren vom anwesenden nichtzersetzten Wollastonit im Filtrat sich wiederfindet. Das ist der Fall. Den Beweis ergab die Analyse von Gemischen der drei Silicate:

Vorschrift IIb: Abgewogene Mengen werden nach Vorschrift IIa behandelt, nach Beendigung der Titration filtriert, ausgewaschen, im Filtrat wird die Kieselsäure nach den üblichen Verfahren gravimetrisch bestimmt, der Rückstand vom Filtrat, der aus Wollastonit besteht, mit 2%iger HCl zersetzt und sowohl CaO als auch SiO_2 gravimetrisch ermittelt.

Tabelle 5 enthält die Versuchsergebnisse. In den ersten acht Reihen sind die gefundenen Prozentgehalte an CaO und SiO_2 verglichen mit den berechneten. Sie stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Aus dem

Die Titration des an Tri- und Disilicat gebundenen CaO führten wir nach folgendem Verfahren durch:

Vorschrift III: Die abgewogene Substanz wird in einem Erlenmeyerkolben, der mit einem Bunsenventil verschlossen werden kann, mit 25 cm³ der Nitrophenollösung übergossen und unter öfterem Umschütteln bis gerade an den Siedepunkt des Methylalkohols einige Zeit erwärmt. Bei Anwesenheit von freiem CaO , Tri- oder Disilicat schlägt die Farbe schnell von Gelb in Tieforange um. Man titriert dann vorsichtig mit eingestellter wasserfreier, methylalkoholischer HCl -Lösung, bis die Farbe von Orange in Gelb umschlägt. Bei einiger Übung ist dieser Umschlag scharf zu erkennen. Dann wird wieder erhitzt und titriert und damit so lange fortgefahren, bis die Farbe beim Schütteln und Erhitzen nicht mehr in Orange übergeht.

Den Titer der HCl -Lösung ermittelt man in genau der gleichen Weise mit reinstem CaO . Damit der Titer beständig bleibt, ist es praktisch, die Vorratsflasche fest mit der Bürette zu verbinden und sie beim Nichtgebrauch verschlossen zu halten. Nach zwei Tagen ist sie gebrauchsfähig und bleibt

Tabelle 5.

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$				$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$				$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	
% CaO		% SiO_2		% CaO		% SiO_2		% $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		% $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		% $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
47,51	47,88	19,77	19,64	15,95	15,64	16,44	16,74	43,6	45,7	23,7	21,9	32,4	32,4
60,75	61,01	28,60	28,91	4,42	4,82	5,15	5,25	30,6	28,8	58,9	61,1	9,6	10,1

gefundenen CaO , das an Tri- und Disilicat gebunden ist, und dem entsprechenden SiO_2 -Wert berechnet sich der Prozentgehalt an $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ nach den Gleichungen:

$$\%2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \frac{\% \text{SiO}_2 - 0,2631(\% \text{CaO} + \% \text{SiO}_2)}{0,0857}$$

$$\%3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = (\% \text{CaO} + \% \text{SiO}_2) - \%2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$$

Da wir es bei Tri- und Disilicat mit einer indirekten Bestimmung zu tun haben, bei denen kleine analytische Fehler ungewöhnlich stark ins Gewicht fallen, kann man selbstverständlich nicht mit einer hohen Genauigkeit rechnen. Die Fehlergrenze liegt etwa bei 3%. Denn macht man bei der CaO -Bestimmung nur einen Fehler von 0,2% und beim SiO_2 den gleichen nach der umgekehrten Richtung, so ist der gefundene Wert vom theoretischen um etwa 2,5% verschieden. Wie die letzten sechs Reihen der Tabelle 5 zeigen, ist diese Genauigkeit stets erreicht.

2. Die Titration mit o-Nitrophenol.

Bei Anwesenheit von $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ treten in wässriger Lösung Komplikationen auf, die es notwendig machen, das an Tri- und Disilicat gebundene CaO bei Gegenwart von $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ zu bestimmen. Tabelle 1 zeigt, daß dazu eine alkoholische Lösung von o- oder p-Nitrophenol geeignet ist. Wie besondere Versuche ergaben, ist die Orthoverbindung besser als die Paraverbindung, da beim Titrieren der Umschlagspunkt der ersten wesentlich besser zu erkennen ist. Die aus CaO und dem Nitrophenol entstehende Verbindung ist leider in Alkohol ziemlich schwer löslich. Man kann demnach nicht von den unzersetzten Silicaten abfiltrieren, sondern muß bei ihrer Gegenwart das gebildete Calcium-o-nitrophenolat mit einer alkoholischen Salzsäurelösung titrieren. Dabei ist besondere Vorsicht notwendig, damit $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ nicht zersetzt werden.

Käufliches o-Nitrophenol wurde durch Wasserdampfdestillation und Umkristallisation aus Methylalkohol gereinigt. Zur Zersetzung der Silicate verwandten wir eine halbprozentige Lösung in wasserfreiem Methylalkohol. Sehr konzentrierte Lösungen verbieten sich, weil durch solche auch der Wollastonit und das $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ angegriffen werden.

monatlang ziemlich titerfest. So erhielten wir für die von uns benutzte Lösung die Faktoren: einen Tag nach dem Einfüllen in die Vorratsflasche 0,2248, nach zwei Tagen 0,2250. Der Titer blieb dann längere Zeit konstant. Nach drei Monaten war er noch 0,2240.

Daß die Bestimmung des CaO in $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ sowohl, wenn sie allein vorliegen, als auch, wenn sie mit anderen Silicaten gemischt sind, zu guten Resultaten führt, ist aus der Tabelle 6 zu erkennen.

Tabelle 6.

Einwaage in mg			Titrierbares CaO in mg		
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	gefunden	berechnet	Diff.
20,1			14,8	14,8	0,0
21,4			15,7	15,8	-0,1
40,5			30,0	29,8	+0,2
53,5			39,5	39,4	+0,1
	24,2		13,3	13,5	-0,2
	27,2		16,9	17,0	-0,1
19,4	27,3	18,6	32,2	32,1	+0,1
22,1	21,8	36,3	30,4	30,5	-0,1
38,5	15,5	55,1	38,4	38,5	-0,1
81,3	30,8	20,5	80,2	79,9	+0,3

Die Verbindung $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$.

Das Tricalciumdisilicat erschwerte die Bestimmung sämtlicher Calciumsilicate insofern, als es durch heißes Wasser ein wenig angegriffen wird. Läßt man zu einer Aufschlammung dieser Verbindung in der gleichen Weise, wie wir es bei den anderen Silicaten getan hatten, $\frac{1}{10}$ HCl zutropfen, dann wird immer etwas, aber niemals alles zersetzt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist nach kurzer Zeit äußerst minimal. Das kompliziert leider das Verfahren, ein anderes konnten wir aber bisher nicht an seine Stelle setzen. Trotzdem kommt man aber doch zum Ziel, da das Molverhältnis $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ der bei der Zersetzung in Lösung gegangenen Mengen CaO und SiO_2 genau 3:2 bleibt. Zur Prüfung wurden nach Vorschrift IIa und b abgewogene Mengen von $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ mit heißem Wasser behandelt und mit HCl solange titriert, bis beim weiteren zweistündigen Erhitzen keine Rotfärbung des Indikators auftrat. Dann wurde vom Unzersetzten filtriert und im Filtrat das SiO_2 bestimmt. Aus der gefundenen Menge CaO wurde gemäß der

Formel $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, die theoretische Menge SiO_2 berechnet und mit der ausgewogenen verglichen. Tabelle 7 zeigt, daß beide Werte innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

Tabelle 7.

Eingewogene mg $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	In Lösung gegangen mg CaO mg SiO_2		aus dem CaO be- rechnete mg SiO_2	Diff.
50,3	5,6	3,8	4,0	-0,2
50,9	5,6	4,3	4,0	+0,3
66,7	6,8	4,8	4,9	-0,1

Die Bestimmung aller Calciumsilicate neben freiem CaO und freier SiO_2 .

Nach diesen Vorarbeiten konnten Mischungen aller vier Silicate neben freiem CaO und freier SiO_2 folgendermaßen analysiert werden:

1. In einer abgewogenen Probe wird nach Vorschrift I der freie Kalk titriert. Die Menge sei A%.

2. Eine weitere Probe wird zur Titration des CaO, das frei und an $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ gebunden vorliegt, nach III benutzt. Gefunden seien B%; dann ist $B-A$ das aus dem Tri- und Disilicat stammende CaO.

3. Eine dritte Einwaage wird nach Vorschrift IIa und IIb analysiert. Dabei erhält man:

a) Durch die HCl-Titration die Menge CaO, die aus dem freien, dem an Tri- und Disilicat gebundenen und dem zersetzten Teil des $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ stammt; bezeichnen wir sie mit C%, dann ist $C-B$ der Prozentgehalt CaO, der aus dem zersetzten $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ kommt.

b) Im Filtrat der HCl-Titration die entsprechende Menge SiO_2 ; sie sei D%. Da $(C-B) \cdot \frac{2\text{SiO}_2}{3\text{CaO}}$ die Menge

der Prozentgehalt $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und nach Abzug dieses Zahlenwertes von $B-A+E$ das $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ berechnen.

c) Durch die Zersetzung mit 2%iger HCl erhält man die Menge CaO, die aus dem Wollastonit und dem bei der HCl-Titration unzersetzt gebliebenen $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ stammt (F%) und die entsprechende Menge SiO_2 (G%). Aus F und G ist in gleicher Weise wie oben nur unter Benutzung anderer Faktoren nach

$$G - 0,4166 (F+G) \\ 0,1006$$

der Prozentgehalt $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ zu berechnen. Subtraktion dieses Zahlenwertes von $F+G$ und Addition von $(C-B) \cdot \frac{3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2}{3\text{CaO}}$ liefern den Gesamtgehalt an $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$.

d) Im Rückstand der Zersetzung mit 2%iger HCl erhält man die ungebundene Kieselsäure (H%).

4. Zur Kontrolle wird eine vierte Probe mit verdünnter Salzsäure direkt zersetzt, filtriert, im Filtrat werden das gesamte CaO und die gebundene SiO_2 und im Rückstand die freie Kieselsäure ermittelt. Letztere muß mit H, das gesamte CaO mit $C+F$, das gebundene SiO_2 mit $D+G$ identisch sein.

Wie aus diesem Analysengang zu ersehen ist, sind eine Reihe von indirekten Analysen durchzuführen. Der Fehler ist demnach größer als bei sonstigen analytischen Arbeiten. Er beträgt etwa für die vier Silicate 3%, während er für das freie CaO und SiO_2 wesentlich kleiner ist. Die nach diesem Verfahren durchgeführten Analysen entsprachen den Erwartungen. Sie sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Dabei sind der Kürze halber nur die aus den Zahlen A—H errechneten Prozentzahlen mit den theoretischen verglichen.

Tabelle 8.

Freies CaO		$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$		$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		Freies SiO_2	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
—	—	8,9	10,4	10,9	9,2	16,5	16,0	22,7	23,2	41,2	41,2
		10,9		8,6		16,4		22,6		41,2	
12,8	12,8	21,6	19,1	4,3	7,1	27,4	27,3	5,7	5,9	28,2	27,9
12,8		19,5		6,9		25,3		6,5		27,9	
18,5	18,6	18,4	17,6	6,5	7,5	29,3	27,9	6,8	7,4	21,3	21,0
18,6		18,1		6,9		29,8		6,0		21,0	
13,4	13,6	32,5	31,9	9,1	9,1	17,6	20,2	7,0	5,9	19,6	19,3
13,9		31,4		9,8		16,4		8,9		18,9	

SiO_2 ist, die an dem umgesetzten Teil von $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ gebunden ist, muß $D-(C-B) \cdot \frac{2\text{SiO}_2}{3\text{CaO}} = E$ die SiO_2 -Menge sein, die an Tri- und Disilicat gebunden ist. Aus $B-A$ und E läßt sich, wie wir früher angegeben haben, nach

$$E - 0,2631 (B-A+E) \\ 0,0857$$

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode angegeben, nach der man CaO, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und SiO_2 quantitativ nebeneinander bestimmen kann. Sie ist geeignet, um die bei der Reaktion zwischen CaO und SiO_2 bei höheren Temperaturen sich bildenden Verbindungen zu erfassen. [A. 100.]

Colorimetrische Bleibestimmung, besonders im Wasser.

Von Dr. W. Funk und Dr. M. Miels, Staatliche Porzellanmanufaktur, Meißen.

O. Liebknecht und L. Gerb machten auf Seite 744, Jahrg. 45 [1932], dieser Zeitschrift Mitteilungen über die Anwendung einer alkalischen Huminsäurelösung als Vergleichsflüssigkeit bei der colorimetrischen Bestimmung von Blei in sehr verdünnter Lösung. Wir weisen darauf hin, daß wir schon vor Jahresfrist¹⁾ dieses Prinzip zum quantitativen Nachweis der

Auflösung von Blei aus keramischen Schmelzfarben bei Einwirkung verdünnter Essig- oder Chlorwasserstoffsäure benutzt haben. Zur Herstellung der Humatlösung verwendeten wir ein Kasselerbraun, das mit stark verdünntem Ammoniak in Lösung gebracht wurde. Betreffs der Einzelheiten des Verfahrens verweisen wir auf die Originalabhandlung. Ein Vergleich der nach beiden Verfahren erhaltenen Ergebnisse, der wohl von Interesse wäre, ist, wie wir uns überzeugt haben, nicht möglich, da die Bedingungen, unter denen in beiden Fällen gearbeitet wurde, zu stark voneinander abweichen. Es ist deshalb auch nicht angängig, durch einfache Rechnung etwa feststellen zu wollen, ob bei dem von Liebknecht und Gerb einerseits und dem von uns andererseits angegebenen Bestimmungsverfahren durch gleiche Huminsäuremengen, dieselbe Lösungskonzen-

¹⁾ Ber. Dtsch. keram. Ges. 12, H. 11, S. 535—548 [November 1931]. Chem. Ztrbl. 1932, I, 859.