

von 3 ml Reagenslösung über den angenäherten Gehalt. Die Optima für die einzelnen Bereiche sind:

Für 100 bis 10 μg Zn/ml ... $\text{p}_\text{H} = 3,95$

und 10 ml Reagenslösung/ml Zn-Lösung

Für 10 bis 1 μg Zn/ml ... $\text{p}_\text{H} = 4,50$

und 4 ml Reagenslösung/ml Zn-Lösung

Für 1 bis 0,1 μg Zn/ml ... $\text{p}_\text{H} = 7,54$

und 3 ml Reagenslösung/ml Zn-Lösung

Die Fehlerbreite der einzelnen Bestimmungen beträgt bei Einhaltung der jeweils festgelegten Arbeitsweise $\pm 1\%$.

Entscheidend für die Reproduzierbarkeit ist CO_2 -Freiheit des Wassers und die Genauigkeit der Zugabe der Reagenslösung, da sonst die Eigenfarbe der Reagenslösung zu streuenden Werten führen könnte. Die Abmeßgenauigkeit muß mindestens $\pm 0,005 \text{ ml}$ betragen, was jedoch mit den üblichen Mikrobüretten leicht erreichbar ist.

Die vom Vortr. bereits früher⁶⁾ beschriebene Methode zur Bestimmung von Hydroxylamin mittels Oxin wird zur Analyse der Oxime benutzt. Diese werden sauer hydrolysiert, das entstehende Hydroxylamin mit Oxin zu Indo-oxin umgesetzt und dieses photometrisch bestimmt. Die Methode ist auch dann brauchbar, wenn nur so wenig Ausgangsmaterial vorliegt, daß die Genauigkeit der üblichen Hydroxylamin-Bestimmungen nicht mehr ausreicht. Wie am Beispiel des Cyclohexanon-oxims gezeigt wurde, erhält man befriedigende Werte bei Einwaagen von nur 250 μg . Es ist notwendig, nach der Verseifung die organischen Spaltprodukte möglichst rasch zu entfernen, um die Gefahr der Oxim-Rückbildung auszuschalten. Man darf hier nicht Äther als Lösungsmittel nehmen, denn die Peroxyde reagieren mit dem Indo-oxin. Auch absolut peroxyd-freier Äther gibt nur dann richtige Resultate, wenn in inerter Atmosphäre gearbeitet wird. Diese Schwierigkeiten umgeht man dadurch, daß man die organischen Spaltstücke mit reinem Benzol extrahiert. Ammonium-Salze stören erst bei 1000fachem Überschuß.

Die Genauigkeit der Methode ist immerhin so groß, daß sie bei Konstitutions-Fragen mit Erfolg eingesetzt werden kann.

EDGAR WEBER, Witten: *Bemerkungen über die Zweckmäßigkeit einer einheitlichen Grundlage der chemischen Kennzahlen.*

Die in der Fett-, Lack- und Lebensmittelchemie gebräuchlichen chemischen Kennzahlen wie SZ, JZ, COZ usw. bilden kein logisches System, weil sie auf verschiedene Stoffe wie mg KOH, % Jod, mg Carbonyl usw. bezogen sind. Sie können daher nicht direkt miteinander verglichen werden. Von K. Meier⁷⁾ wurde auf Anregung von J. D'Ans empfohlen, die gebräuchlichsten Kennzahlen auf das Äquivalentsystem zurückzuführen, indem man das Analysenergebnis in ml Normallösung ausdrückt, die zur Titration verbraucht werden. Wir halten es für vorteilhaft, das Äquivalentsystem auch auf alle anderen analytisch bestimmmbaren Atome oder Atomgruppen, wie z. B. Cl, S, N, Na usw. auszudehnen, indem man die Ergebnisse der Wägung durch das Äquivalentgewicht teilt, wie es in der anorganischen Analyse seit langem Brauch ist. Die Analysenergebnisse stehen dann bei reinen Stoffen im Verhältnis multipler Proportionen. Die Ermittlung der Zusammensetzung einer unbekannten Substanz wird hierdurch wesentlich erleichtert.

Z. B. habe die Analyse einer unbekannten Substanz zu folgendem Ergebnis geführt: SZ 169; JZ 76; Cl 10,7 %. Nach der neuen Ausdrucksweise erhält man dagegen, bezogen auf 100 g Substanz: Säureäquivalent 301; Doppelbindungsäquivalent 301; Chloräquivalent 301. Es ist sofort zu ersehen, daß vermutlich eine reine, ungesättigte, chlorierte Carbonsäure vorliegt mit dem MG 100000: 301 = 332 oder einem Vielfachen.

Ähnliche Ausdrucksformen wurden bereits von Kötsdorfer („Säuregrade“) u. a., aber leider erfolglos, vorgebracht. Die Umbildung der Kennzahlen ist keine leichte Aufgabe und kann von Einzelnen kaum durchgeführt werden. Die Arbeit, bes. die Neuordnung der Tabellenwerke müßte von einem zu gründenden, oder bereits bestehenden Ausschuß übernommen werden.

K. PFEILSTICKER, Stuttgart: *Chemische Vorbereitungen für die Spektralanalyse.*

Bei der spektrochemischen Analyse nichtleitender Substanzen haben chemische Vorbereitungen auch heute noch ihre Bedeutung. Zur Befestigung der Substanz auf der Elektrode verwendet man

eine Haftlösung, die als wesentlichen Bestandteil ein makromolekulares, wasserlösliches Kondensationsprodukt von 5 Tln. Glucose, 1 Tl. Glykokoll und 1 Tl. Harnstoff enthält. Man kondensiert auf dem Wasserbad bis zu einem Gewichtsverlust von 14 %. Die wäßrige Lösung bildet nach dem Eintrocknen bei 95 °C auf der Hilfselektrode (Al, Cu, Ag, Graphit) einen harten lackartigen Überzug, der die Probe fest mit der Elektrode verbindet. Die so vorbereitete Hilfselektrode kann wie eine gewöhnliche Elektrode abgefunkt werden. Das Verfahren ist einfach, allgemein anwendbar und erfordert nur eine kleine Substanzmenge.

Zur Anreicherung der Schwermetall-Spurenelemente in biologischem Material wird bei 500 °C trocken verascht. Dabei werden die Schwermetalle in keiner Phase des Verfahrens gelöst, sondern die Ballaststoffe Na, K, Ca, Mg, P werden aus der Kohle und der Asche mit einem Reagens, das die organischen Schwermetall-Fällungsmittel Anthranilsäure, 8-Oxychinolin und Pyrrolidin-dithiocarbamat in NH_4 -Acetatpuffer enthält, bei $\text{p}_\text{H} 4,8$ herausgelöst. Darauf wird das Reagens mit einem Filtersiebstäbchen aus Plexiglas und gereinigten Papierfilterchen von 1 cm Durchmesser abgesaugt. Die Kohle und Asche bleiben im 10-ml-Platin- oder Quarzsäckchen. Das Glühen bei 500 °C und das Auszischen mit Reagens wird wiederholt, bis der größte Teil der Ballaststoffe entfernt ist. Bei kleinen Substanz-Mengen wird die Asche in Mikro-Zentrifugengläschen überführt und mit einer Schraub-Mikropipette zusammen mit Haftlösung auf 3-mm-Elektroden gebracht. [VB 622]

Verein Österreichischer Chemiker

In Klagenfurt fand vom 20.—22. September 1954 die diesjährige Ordentliche Generalversammlung des Vereins Österreichischer Chemiker statt. Aus dem Tagungsprogramm seien folgende Vorträge referiert:

E. HAYEK und E. SCHNELL, Innsbruck: *Das Verhalten des Magnesiumoxyds gegen Magnesiumsulfat-Lösungen.*

Während im System Magnesiumoxyd-Magnesiumchlorid-Wasser in konzentrierter Lösung Hydroxychloride bekannt sind und solche auch in den entspr. Magnesia-Zementen auftreten, sind Hydroxysulfate noch nicht in Sorel-Zementen nachgewiesen worden. Es konnte auf Grund von präparativen Versuchen und Gleichgewichtsmessungen festgestellt werden, daß sich das Salz $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2$ (mit wahrscheinlich 3 Mol. Wasser) in Lösungen von über 2 molar bildet, wobei die Umwandlung des Oxyds in dieses Salz bei 90 °C erst nach etwa 20 h vollständig ist. Durch Extraktion des bei der Isolierung gleichzeitig ausfallenden $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mit Glycerin kann die Substanz rein erhalten und dann röntgenographisch charakterisiert werden.

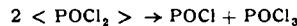
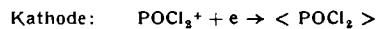
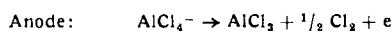
Für die Bildung des Zementes ist die instabile Löslichkeit des MgO in der Salzlösung wesentliche Voraussetzung, welche als Komplexbildung aufzufassen ist. Eine solche, aber stabile Komplexbildung ist ausführlich an Perchlorat-Lösungen studiert worden. Dort konnte z. B. ein Komplex des Quecksilbers als $[\text{HgO} \rightarrow \text{Hg} \leftarrow \text{OHg}]^{2+}$ formuliert und näher durch das UV-Absorptionspektrum untersucht werden. Ein analoger Komplex kann sich beim Magnesium nur bilden, wenn das Oxyd im Zustand hoher Aktivität als kaustische Magnesia vorliegt, welche trotz des $2\frac{1}{2}$ mal so großen Molvolumens des MgCO_3 pseudomorph zu diesem auftritt, also äußerst locker gebaut ist und viele Fehlstellen aufweisen muß. Die Lösung des Komplexes wird in verdünnten Sulfat-Lösungen (unter 2 molar) durch die Hydratisierung des MgO zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zerstört. Die Wasseraufnahme des Oxyds als kaustische Magnesia geht ziemlich langsam vor sich, sie ist in $1\frac{1}{2}$ molarer Sulfat-Lösung bei 90 °C erst in ca. 15 min praktisch vollständig. ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ ist auch im Zustand feiner Verteilung nicht zu einer solchen Komplexbildung fähig). Aus konz. Sulfat-Lösungen über 2 molar scheidet sich nach der Aufnahme des Oxyds langsam das basische Salz ab, bzw. das zunächst ausgeschiedene Gel wandelt sich in mikrokristallines Produkt um.

Wenn die Bedingungen zur Zementbildung gegeben sind, d. h. ein großer Überschuß von MgO vorhanden ist, wird es zunächst von der Ausgangskonzentration der Sulfat-Lösung abhängen, ob es zur Ausscheidung eines basischen Salzes kommen kann. Andererseits wird sie aber wegen der langsamen Bildung dieser Verbindung unter Umständen gar nicht eintreten, wenn nämlich die vollkommene Verfestigung, d. h. die Bindung des Wassers durch das MgO , rascher vollendet ist als die Ausscheidung des Hydroxysalzes. Die Bildung des basischen Salzes als feste Phase ist also für die Zementbildung nicht notwendig, wohl aber die Komplexbildung in Lösung ihre Voraussetzung. Der Erhärzungsvorgang ist die Folgereaktion und durch die Verkittung des MgO mit dem ausgeschiedenen Gel, das aus Hydroxyd oder basischem Salz bestehen kann, bedingt.

⁶⁾ W. Prodinger u. O. Svoboda, Mikrochim. Acta (Wien) 1953, 426.

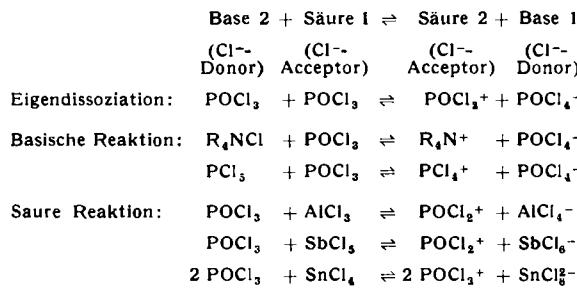
⁷⁾ Farbe u. Lack 57, 438 [1951].

Aus der leitenden Lösung des Aluminiumchlorids in Phosphoroxychlorid ist die Verbindung $\text{AlCl}_3\text{POCl}_3$ isolierbar. Diese kann in Phosphoroxychlorid sowohl mit sauren (SbCl_5 , SnCl_4) als auch mit basischen Elektrolyten (ZnCl_2), jeweils unter Bildung unlöslicher Reaktionsprodukte, umgesetzt werden. Elektrolytische Studien und Überführungsmessungen haben gezeigt, daß AlCl_3 in POCl_3 unter folgender elektrolytischer Dissoziation in Lösung geht: $\text{AlCl}_3\text{POCl}_3 \rightleftharpoons \text{POCl}_3^+ + \text{AlCl}_4^-$. Anodisch entsteht bei der Elektrolyse Chlor, das in Phosphoroxychlorid löslich ist und zu teilweisem Angriff der PlatinElektrode unter Bildung von PtCl_4 führt. An der Kathode tritt keine Gasentwicklung auf. Der Katholyt bekommt im Laufe der Elektrolyse reduzierende Eigenschaften, die auf die Bildung von Phosphoroxy-monochlorid zurückführbar sind:



Da beim Lösen von AlCl_3 in POCl_3 die Konzentration der Solvens-Kationen erhöht wird, verhält sich AlCl_3 als Säure in diesem Solvens. Bei der Elektrolyse wirkt AlCl_3 lediglich als Elektrolyt zur Zersetzung des Solvens.

Die Überführungszahl des an die Anode wandernden AlCl_4^- -Ions ist sehr gering. Sie beträgt bei 25 °C etwa 0,10. Die Berechnung der Ionenbeweglichkeit ist nicht möglich, da sich das molare Leitvermögen der Lösungen entgegen der Erfordernisse der Debye-Hückel-Theorie verhält. Die hohe Überführungszahl des POCl_3^+ -Ions wird auf Chlorid-Ionen-Übergänge zwischen POCl_3 -Molekülen und POCl_2^+ -Ionen zurückgeführt. Ein solcher Leitungsmechanismus stellt das Chlorid-Analogon zur Protonenübertragung in protonen-haltigen ionisierenden Lösungen dar und steht in Übereinstimmung mit der Darstellung des Säure-Basen-Geschehens — Eigendissoziation, elektrolytische Dissoziation, Neutralisations- und Solvolysereaktionen — in wasserfreiem Phosphoroxychlorid auf Grund der Fundamentalreaktion der Chloridotropie (Chlorid-Ionen-Übergang)¹⁾. Demnach beruht in einem solchen Solvens die saure Funktion in der Aufnahmefähigkeit für Chlorid-Ionen, während eine Base als Chlorid-Ionen-Donor definiert ist. Dementsprechend läßt sich das gesamte Reaktionsgeschehen in Phosphoroxychlorid einheitlich darstellen:



Oxydierbare Metallpulver wandeln sich, wenn sie gehäuft verbrannt werden, in asche- oder schlackenartige Körper oder in Oxydraum um. Verbrennen dagegen die Pulverkörper, wenn sie in Luft oder Sauerstoff schweben, so entstehen entweder Rauch oder körnige oder kugelförmige Produkte, je nach den Eigenschaften des verbrennenden Metalls und der sich dabei bildenden Oxyde.

Kugelbildung wurde bei einer großen Zahl metallischer Elemente festgestellt, so bei Cu, Ag*, Au*, Ba, Al, La, Pb, Ti, Zr, Th, Sb*, Bi, Tl, Nb, Cr, U, Mn, Fe, Ni; (*) bedeutet, daß metallische Kugelchen entstanden); ferner bei vielen Legierungen wie Messing, Gußeisen, Ferrotitan und anderen Ferrolegierungen. Bei der Schwabeverbrennung ist Kugelbildung zu erwarten, wenn die entstehenden Oxyde unterhalb der Verbrennungstemperatur

¹⁾ V. Gutmann, I. Lindqvist, Z. physik. Chem. 203, 250 [1954].

schmelzen. Diese Kugeln sind im allgemeinen von ähnlicher Größe wie das ursprüngliche Metallpulver, dessen Korngröße meist zwischen 0,02 und 0,1 mm lag.

Es gibt mehrere Bildungsweisen der Kugeln: Einfaches Durchoxydieren der primär entstandenen Metallkugel, Abschleudern von Oxydtröpfchen während des Fluges des brennenden Teilchens und Hohlkugeln.

Diese treten bei vielen Metallen mit großer Verbrennungswärme oder mit hohem Dampfdruck bei verhältnismäßig niedrigem Schmelzpunkt des Oxyds auf. Es gelang auch, einige hochschmelzende Oxyde, u. a. Zirkon- und Lanthanoxyd, zum Teil als klar geschmolzene Kugeln zu erhalten. Mittels der Schwabeverbrennung kann man auch Mischoxyde und oxydische Verbindungen in Kugelform erzeugen.

Die Funkenbahnen von Teilchen, die aus Hohlkugeln bestehen, zeigen mitunter Unregelmäßigkeiten. Solche glühenden Teilchen können beim Auftreffen auf feste Flächen ähnlich wie ein Lichtstrahl reflektiert werden. Manchmal ist die Funkenbahn nicht glatt, sondern wellig verbogen oder sie bricht unregelmäßig in eine andere Richtung ab.

Das brennende Teilchen ist vermutlich eine gasgefüllte Hohlkugel aus einer dünnen flüssigen Oxydhaut, die mit Metaldampf oder anderen Gasen gefüllt ist. Beim Aufprall auf eine feste Fläche verhält sich eine solche Hohlkugel wie ein Gummiball: sie ist elastisch, während eine flüssige Vollkugel beim Aufprall deformiert würde. Der Gasdruck im Innern der Kugel steigt manchmal so stark an, daß die Hülle an einer Stelle reißt und das Gas dort eruptiv austritt, wobei es dem Teilchen infolge der Rückstoßkraft einen Drall aufzwingen kann, der es aus der glatten Bahn treibt. Schließlich kann bei allzu hohem Gasdruck das Teilchen explodieren. Die Bruchstücke fliegen dann in verschiedenen Richtungen auseinander. Diese Vorgänge wurden auf Funkenbildern festgehalten.

Die Prüfmethoden sollen zunächst einer einzelnen Verschleißkraft angepaßt werden, da die Methoden, die den Verhältnissen in der Praxis möglichst nahekommen, eine nicht genau definierbare Mittelstellung zwischen labormäßiger Prüfung und dem Großversuch in der Praxis einnehmen.

Bei Entwicklungsarbeiten können nur Großzahlversuche Aufschluß über die Bewährung der feuerfesten Materialien in der Praxis geben. Sind die in dem jeweils verwendeten Ofen vorherrschenden Verschleißkräfte gut bekannt, ist es möglich, die feuerfesten Produkte dem Verwendungszweck anzupassen. Dabei kann niemals ein einzelner Prüfwert als Maß für die Güte herangezogen werden. Auch genügt es nicht, bei der Entwicklung besserer Qualitäten aus der chemischen Analyse und den Ergebnissen der physikalischen Prüfung einzelner Steine eindeutige Urteile zu fällen, es muß vielmehr eine Vielzahl von Steinen geprüft werden. Ausgenommen sind Sonderfälle, wie z. B. Steine aus elektrisch geschmolzener Magnesia, die gegenüber handelsüblichen Magnesitsteinen in allen Richtungen hervorragende Werte geben. Aber auch hier muß der praktische Versuch entscheiden, ob der weitaus höhere Preis dieser Steine durch eine überragende Haltbarkeit wettgemacht wird.

Einige Beispiele für die statistische Auswertung:

1.) Bei der Prüfung eines Magnesit-Spezialsteines auf Temperaturwechselbeständigkeit wird die Prüfung nach 50 Abschreckungen abgebrochen. Es ist die Frage offen, wieviel Abschreckungen die Steine wirklich aushalten würden. Durch Erfassung der „Ausreißer“ unter 50 Abschreckungen im Wahrscheinlichkeitsnetz konnte festgestellt werden, daß der Zentralwert bei etwa 1000 Abschreckungen liegen muß, was auch durch Versuche bestätigt werden konnte.

2.) Es war die Frage zu prüfen, ob bei einem Magnesit-Spezialstein der Gehalt an Fe_2O_3 für die Temperaturwechselbeständigkeit ausschlaggebend ist. Für weite Grenzen an Fe_2O_3 konnte die Frage durch Kleinversuche eindeutig geklärt werden, während für sehr enge Grenzen nur durch eine Vielzahl von Versuchssteinen eine deutliche Abhängigkeit festgelegt werden konnte. [VB 613]