

alles in Lösung ging. Die Lösung wurde auf 10 cm³ eingengt, worauf sich beim Stehen glänzende Körner abschieden, die den Smp. 166—167° korr. zeigten. Aus der Mutterlauge wurde durch Einengen noch eine weitere Menge derselben Reinheit gewonnen. Die Ausbeute betrug total 120 mg. Die spezifische Drehung betrug $[\alpha]_D^{20} = +92,6^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 1,932$ in absolutem Alkohol).

Zur Analyse wurde im Hochvakuum im Platinschiffchen zunächst 20 Minuten bei 120° getrocknet und dann noch kurz bis über den Schmelzpunkt erhitzt.

4,058 mg Subst. gaben 11,28 mg CO₂ und 3,47 mg H₂O

C₂₁H₃₂O₃ (332,3) Ber. C 75,83 H 9,72%

Gef. „ 75,80 „ 9,56%

Das Produkt ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und fast unlöslich in Petroläther.

β -Form. 60 mg β -20,21-Mono-aceton-pregnen-4-diol-20,21-on-3 (IX) wurden in 1,5 cm³ Alkohol gelöst, mit 3 cm³ 20-proz. Essigsäure versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Es wurde im Vakuum zur Trockne gedampft und noch zweimal nach Zusatz von wenig Wasser im Vakuum völlig eingetrocknet. Der Rückstand wurde wieder aus viel Äther durch Einengen umkrystallisiert. Es wurden farblose Körner vom Smp. 183—185° korr. erhalten, wobei meist ein minimaler Rest verblieb, der erst gegen 240° schmolz. Die Mischprobe mit der bei 166—167° korr. schmelzenden α -Form schmolz bei 138—155° korr. Eine kleine Probe liess sich im Hochvakuum bei etwa 220° Badtemperatur unzersetzt sublimieren. Es wurde hierauf versucht, die Hauptmenge durch Sublimation noch weiter zu reinigen, wobei sich leider fast alles zersetzte, so dass dieser Stoff vorläufig nicht weiter untersucht werden konnte.

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts (Leitung Priv. Doz. Dr. M. Furter) ausgeführt.

Laboratorium für Organische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

26. Eine titrimetrische Methode zur Gipsbestimmung im Zement

von Hermann Schaltegger.

(18. I. 38.)

Die alte klassische Methode der SO₄''-Bestimmung als Bariumsulfat hat wegen ihrer Umständlichkeit und Langwierigkeit den Wunsch hervorgerufen, eine Methode zur Hand zu haben, welche eine rasche und einfache Ermittlung des Gipsgehaltes im Zement gestattet. Die Anregung zur folgenden Untersuchung verdanken wir Herrn F. Matouschek.

Es ist uns gelungen, die in der physiologischen Analyse übliche Methode der SO_4'' -Bestimmung als Benzidinsulfat zur Gipsbestimmung im Zement auszubilden.

Dabei ergaben sich gewisse Schwierigkeiten in bezug auf die Hauptbedingung, dass der wässrige Zementauszug möglichst wenig Fremdionen enthalten darf. Wie nämlich einige Autoren zeigen konnten (*Raschig*¹), *Friedheim* und *Nydegger*²), ist eine Grenzkonzentration aller ausser SO_4'' vorhandenen Ionen einzuhalten, da je nach Art des Ions einerseits die Fällung des Benzidinsulfats teilweise verhindert wird, andererseits auch Okklusionserscheinungen auftreten können.

Demgemäss erwies sich die Behandlung des Zements mit konzentrierter Salzsäure als völlig ungeeignet. Auch die nachherige Ausfällung von Ca^+ , Mg^+ , Fe^+ und Al^+ , welche die Benzidinsulfatfällung empfindlich stören, durch Ammoniak und Ammoniumcarbonat, ergab viel zu kleine Resultate, weil das bei der Neutralisation der Salzsäure entstandene Ammoniumchlorid die Fällung ganz oder teilweise aufhebt.

Der einzig gangbare Weg, um zu eindeutigen Resultaten zu gelangen, besteht in der direkten Behandlung des Zements mit Ammoniumcarbonat. Eine rein wässrige Extraktion des Gipses kommt deshalb nicht in Frage, weil das dann in Lösung gehende Calciumhydroxyd die Benzidinfällung verhindert. Dabei zeigte sich auch, dass trotz Auswaschens mit 500 cm³ Waschflüssigkeit im Rückstand immer noch deutlich SO_4'' -Ionen nachzuweisen sind. Dies lässt den Schluss zu, dass ein kleiner Teil der SO_4'' nicht als Calciumsulfat, sondern anderweitig gebunden ist; z. B. als basisches Eisen(III)- oder Aluminiumsulfat; diese Salze können bereits im Rohmehl vorhanden sein.

Die Behandlung des Zements mit Ammoniumcarbonat bietet zwei grosse Vorteile. Die SO_4'' -Ionen des Gipses werden in Ammoniumsulfat übergeführt; gleichzeitig wird aber auch alles vorhandene Calciumion als Carbonat ausgefällt, so dass nach dem Filtrieren das Filtrat fast ganz frei ist von fremden Ionen. Beim einmaligen Auskochen von 1 g Zement mit 1 g Ammoniumcarbonat, Filtrieren und Waschen mit heissem Wasser, bis das Filtrat 50 cm³ ausmacht, gehen indes nur ca. 75% des Gesamtsulfats in Lösung. Auch mehrstündiges Digerieren auf dem Wasserbad mit Ammoniumcarbonat ergibt nur 80% des vorhandenen Sulfats.

Gips ist bei Gegenwart von viel Ammoniumacetat leicht löslich. Wir kochten nun 1 g Zement mit 1 g Ammoniumcarbonat und 2 g Ammoniumacetat und wuschen mit 2-proz. Ammoniumacetatlösung nach, bis das Filtrat 50 cm³ betrug, und tatsächlich konnten dann bei weiterem Auswaschen mit Bariumchlorid nur spurenweise SO_4'' -Ionen nachgewiesen werden. Aber der grosse Überschuss an Ammoniumacetat hält ca. 10% des Benzidinsulfats in Lösung zurück. Auch Ammoniumoxalat- und Oxalsäureauszüge lieferten keine brauchbaren Resultate, weil ein in verdünnter Salzsäure unlösliches Benzidinoxalat gebildet wird und bei höherer Salzsäurekonzentration das Benzidinoxalat wohl löslich ist, dabei aber auch etwas Benzidinsulfat in Lösung geht.

¹) Z. angew. Ch. **16**, 617, 818 (1903); **19**, 331 (1906).

²) Z. angew. Ch. **20**, 9 (1907).

Positive Resultate wurden erst erzielt durch mehrmaliges Behandeln des Zements mit Ammoniumcarbonat in der Hitze. Der schwach basische Auszug wird angesäuert, ein aliquoter Teil mit einer wässrigen Benzidinhydrochloridlösung versetzt und der entstandene Niederschlag von Benzidinsulfat zentrifugiert, statt filtriert. Wir haben nämlich festgestellt, dass der filtrierte Niederschlag viel widerstandsfähiger ist (wahrscheinlich durch Veränderungen der Niederschlagsoberfläche an der Luft) gegen verdünnte Natronlauge als der zentrifugierte, was bei der nachfolgenden Titration mit 0,025-n. Natronlauge stark ins Gewicht fällt. Ausserdem ist die Operation der Trennung durch Zentrifugieren viel angenehmer und rascher durchzuführen und sollte deshalb im analytischen Laboratorium mehr Eingang finden.

Auf der vorhin skizzierten Basis gründet sich die im Folgenden beschriebene Methode.

Ausführung der Bestimmung.

Notwendige Reagenzien: Ammoniumcarbonat, fein gepulvert; Benzidinhydrochloridlösung: 12 g Benzidin (Base) werden mit etwas Wasser zu einem Brei angerieben, dann setzt man 15 cm³ konz. Salzsäure $d = 1,19$ zu und füllt mit Wasser auf einen Liter auf. Wenn nötig, filtriert man. Die Lösung ist in einer braunen Flasche aufzubewahren.

Salzsäure 25%.

Aceton 60%; man neutralisiert das Aceton bzw. man macht schwach alkalisch, indem man mit 0,2-n. Natronlauge versetzt, bis der Umschlag mit Phenolrot einige Zeit bestehen bleibt.

Bromphenolblaulösung 0,1% in 20% Alkohol.

Phenolrotlösung 0,1% in 20% Alkohol.

Salzsäure 0,025-n.; Natronlauge 0,025-n.

Nötige Geräte: 2 Mikrobüretten von 5 cm³ Inhalt, *Erlenmeyer*-Kolben 100 cm³, 50 cm³ Messkolben, Zentrifugengläser 15 cm³; die letzteren müssen vor der Verwendung immer mit Chromschwefelsäure gereinigt werden.

Saugröhrchen, siehe Fig. 1.

Die Methode gliedert sich in zwei Teile:

1. Bereitung des Ammoniumcarbonatauszuges.
2. Fällung des Benzidinsulfats und Titration der gebundenen Schwefelsäure.

1. Ammoniumcarbonatauszug.

Man wägt 1 g Zement¹⁾ auf einer auf 10 mg empfindlichen Wage ab, dann gibt man 1 g Ammoniumcarbonat hinzu und kocht mit ca. 10 cm³ Wasser in einem 100 cm³ fassenden *Erlenmeyer*-Kolben, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Nach dem Absetzen des Zements giesst man die überstehende Flüssigkeit auf ein 5 cm Rundfilter und filtriert direkt in einen Messkolben von 50 cm³ Inhalt. Der im Kolben befindliche Rückstand wird von neuem mit

¹⁾ Der Zement muss zur Analyse von mehlpulveriger Beschaffenheit sein.

1 g Ammoniumcarbonat und ca. 5 cm³ Wasser gekocht, bis alles Ammoniak verschwunden ist. Man lässt wieder absitzen und giesst die fast klare Flüssigkeit aufs Filter. Das Auskochen mit je 1 g Ammoniumcarbonat wiederholt man noch zweimal. Zuletzt bringt man den Zementrückstand auch auf das Filter und wäscht mit heissem Wasser nach, bis das Volumen des Filtrats 45 bis 48 cm³ beträgt (Flüssigkeitsspiegel bis zum Ansatz des Kolbenhalses). Man versetzt mit 3 Tropfen Bromphenolblaulösung und säuert mit 25-proz. Salzsäure an. Die Farbe muss von blau in rein gelb übergegangen sein, dazu sind etwa 3—5 Tropfen nötig. Nach dem Abkühlen füllt man bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf und schüttelt gut durch.

2. Benzidinfällung.

Man pipettiert je 5 cm³ ¹⁾ in zwei mit Chromschwefelsäure gereinigte Zentrifugengläser ab, setzt 2 cm³ Benzidinhydrochloridlösung zu, schwenkt um und überschichtet mit 2—3 cm³ Aceton ²⁾ 60%. Dann lässt man 3 Minuten stehen und zentrifugiert bei einer Tourenzahl von mindestens 2500 drei Minuten lang ³⁾. Danach entfernt man die überstehende Flüssigkeit durch Absaugen mit einem Saugröhrchen, dessen kapillares Ende zu einem kleinen Haken umgebogen ist (Fig. 1). Das Röhrchen wird an die Saugpumpe angeschlossen und während des Saugens führt man das Röhrchen mit der Öffnung des Häckchens der Glaswand zugekehrt bis ca. 1 cm oberhalb des Niederschlages in die Flüssigkeit ein, wobei das Zentrifugenröhrchen zweckmässig in einem Winkel von 30 Grad zur Horizontalen gehalten wird.

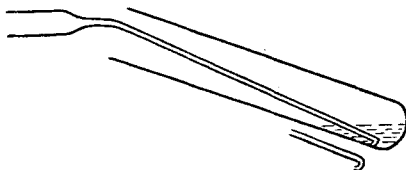


Fig. 1.

¹⁾ Die Mengenverhältnisse der Lösungen können nach oben hin erweitert werden, wobei aber die Konzentrationen gleichbleiben müssen wie bei der angegebenen Ausführung.

Beispiel: Zementauszug auf 100 cm³ Volumen vergrössert, davon 10 cm³ in ein 50 cm³ Zentrifugenglas pipettieren, 4 cm³ Benzidin und 4—6 cm³ Aceton und sonst wie oben angegeben.

²⁾ Das Aceton muss vor dem Zentrifugieren zugefügt werden, um die Oberflächenspannung des Benzidinsulfats gegen Wasser zu erniedrigen. Bei einer wässrigen Benzidinsulfatsuspension ist die Grenzschicht Flüssigkeit—Luft mit einer feinen Haut von Benzidinsulfat überzogen, die nach dem Zentrifugieren noch vorhanden ist und mit dem Saugröhrchen abgesaugt würde.

³⁾ Die Zentrifugengläser in den Metallhülsen des Aufsatzes müssen von Wasser umgeben sein, um ein Springen der Gläser zu verhindern.

Auf diese Weise gelingt es, die Flüssigkeit bis auf $0,5 \text{ cm}^3$ zu entfernen, ohne dass dabei etwas Benzidinsulfat mitgerissen wird. Der Niederschlag wird nun durch etwas Schütteln des Gläschens aufgelockert und aus einer Spritzflasche mit 60-proz. Aceton aufgeschwemmt. Man spritzt zuerst direkt den Niederschlag an, dann spült man der Wand entlang unter Drehen des Gläschens, bis ca. $\frac{1}{3}$ desselben gefüllt ist. Dadurch erspart man sich das Umrühren mit einem Glasstab. Nach 3 Minuten Zentrifugieren wird die überstehende Waschflüssigkeit wie oben entfernt und noch ein zweites Mal mit 5 cm^3 Aceton in der vorhin angegebenen Weise gewaschen. Schliesslich wird der Niederschlag mit $2\text{--}3 \text{ cm}^3$ heissem Wasser aus einer Spritzflasche aufgewirbelt und auf $70\text{--}80^\circ$ erwärmt. Nachdem man einen Tropfen Phenolrotlösung zugefügt hat, titriert man aus einer Mikrobürette mit $0,025\text{-n.}$ Natronlauge, bis das Gelb in reines Rot umgeschlagen hat. Das Herannahen des Endpunktes der Titration erkennt man leicht, denn die zugefügte Lauge wird gegen das Ende hin nur langsam neutralisiert. Das reine Rot muss also dauernd bestehen bleiben. Damit nun auch die letzten Reste des Benzidinsulfats umgesetzt werden, fügt man noch einen Überschuss von $0,5 \text{ cm}^3$ $0,025\text{-n.}$ Natronlauge zu, erhitzt wieder und titriert mit $0,025\text{-n.}$ Salzsäure solange zurück, bis ein Tropfen der Salzsäure einen braunroten Farbton erzeugt. Dieser Tropfen wird aber nicht in Abzug gebracht¹⁾.

Der Wert der zusätzlichen Natronlauge ist fast immer $0,05 \text{ cm}^3$. Es ist daher bequemer, pro Titration $0,05 \text{ cm}^3$ zuzuzählen. Der Fehler ist relativ klein, wenn man den Zweck der Bestimmung im Auge behält, d. h. dass einige Hundertstelprozent Gips mehr oder weniger die Abbindeverhältnisse im Zement nicht beeinflussen.

Berechnung.

Die Konzentrationen der Lösungen konnten so gewählt werden, dass die Anzahl der verbrauchten cm^3 $0,025\text{-n.}$ Natronlauge direkt die Prozente SO_3 im Zement angeben, wie nachstehende Rechnung beweist:

1 cm^3 $0,025\text{-n.}$ Natronlauge entspricht 1 mg SO_3 .

$a \text{ mg SO}_3$ sind in 5 cm^3 des Auszuges enthalten.

In $50 \text{ cm}^3 = 1 \text{ g}$ Zement befinden sich $10 a \text{ mg SO}_3$ oder $a \%$.

Zur Kontrolle wurde in verschiedenen Zementen der Gipsgehalt nach der BaSO_4 -Methode und der Benzidinmethode bestimmt. (Vgl. Tabelle 5.) Der Zementrückstand des Ammoniumcarbonatauszuges der Bariumsulfat-Bestimmung wurde dann noch mit konz. Salzsäure aufgeschlossen und von der Kieselsäure filtriert. Das Filtrat wurde mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak versetzt,

¹⁾ Die Bestimmung kann bei einiger Übung in einer halben Stunde ausgeführt werden, wogegen bei der Bariumsulfatmethode die drei- bis vierfache Zeit benötigt wird.

um die Ionen Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{++} , Al^{+++} auszufällen. Der Zweck dieses Verfahrens besteht darin, die noch vorhandene Gipsmenge zu bestimmen. Die Resultate sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Der Zement für die Gipsbestimmung nach der Bariumsulfatmethode wurde folgendermassen vorbereitet: 1 g Zement wurde mit je 1 g Ammoniumcarbonat dreimal extrahiert (analog wie bei der Benzidinmethode), wobei jedesmal ca. 50 cm³ Wasser verwendet wurden. Es wurde solange gekocht, bis alles Ammoniak ausgetrieben war. Das Filtrat, das ca. 150 cm³ betrug, wurde mit 0,5 cm³ konz. Salzsäure angesäuert und heiss mit 10 cm³ 0,1-n. Bariumchloridlösung in einem Guss versetzt. Nach halbstündigem Stehen in der Hitze wurde filtriert und das Bariumsulfat wie üblich gegläht und gewogen.

Tabelle I.

Nr.	BaSO ₄ -Fällung		Benzidinfällung		Zementrückstand % SO ₃	Zementart
	% SO ₃		% SO ₃			
1	1,28	1,30	1,30	1,29	0,040	Portland
2	2,00	1,99	1,99	1,99	0,040	Portland
3	1,88	1,86	1,87	1,89	0,039	Portland
4	2,07	2,10	2,09	2,07	0,040	Portland
5	1,00	1,01	1,00	1,01	0,042	Grenoble
6	2,54	2,58	2,59	2,56	0,040	Granit

Aus den Werten für SO₃ des Zementrückstandes ist zu ersehen, dass der Zement einen konstanten Wert von 0,04% SO₃ als Gips oder in Form eines anderen Sulfats zurückbehält.

Die Versuche, auch diesen Rest an SO₃ herauszulösen, blieben erfolglos. Nach dreimaliger Extraktion des Zementes mit Ammoniumcarbonat wurde der Wert von 0,04% nicht wesentlich herabgedrückt.

Dieses Ergebnis berechtigt dazu, das Endresultat bei der Gipsbestimmung um den Betrag von 0,04% zu korrigieren, so dass sich die Berechnung folgendermassen gestaltet:

Beispiel: Verbrauch an NaOH 0,025-n.	2,15 cm ³
Resttitration NaOH 0,025-n.	0,05 cm ³
	<hr/>
	2,20 cm ³ oder % SO ₃
Dazu % SO ₃ des Zementrückstandes . .	0,04 cm ³ oder % SO ₃
	<hr/>
	2,24% SO ₃

Herrn *Hans Roos* danke ich auch an dieser Stelle für das mir für diese Arbeit zur Verfügung gestellte Laboratorium.

Aarau, Privatlaboratorium von *H. A. Roos*.