

Erreichung der höchstmöglichen Genauigkeit bei der Pentosenbestimmung ist die Einhaltung aller festgelegten Bedingungen bei der Destillation und Fällung und die Ermittlung und Kontrolle der Umrechnungsfaktoren durch Testbestimmungen mit reinem Zucker.

Aussprache:

Sabalitschka, Berlin: Besteht ein Unterschied zwischen Fructose und den Aldohexosen in der Bildung von Furfurol, man könnte bei Fructose eine stärkere Bildung erwarten. Ich beobachtete in stark eingekochten Rohrzuckerlösungen das Auftreten von Furfurol und führte es bisher auf die Fructose des Rohrzuckers zurück. — Vortr.: Die Xylosebestimmung wird bei Gegenwart von Fructose wie von Glucose praktisch nicht beeinflusst im Gegensatz zu Mannose und Galaktose. Eine durch Fällen mit Barbitursäure nachweisbare Furfurolbildung konnte bei keiner der untersuchten Hexosen beobachtet werden.

Geschäftliche Sitzung:

Der von der Gesellschaft für gerichtliche und soziale Medizin kürzlich wiederum gemachte Vorstoß gegen die Betätigung der Chemiker bei der Untersuchung des Blutes auf Alkohol bei Verkehrsunfällen hat Veranlassung gegeben, hiergegen Stellung zu nehmen. Es wurde einstimmig die Auffassung vertreten, daß die Chemiker für diese, eine besondere chemische Ausbildung erforderlichen Untersuchungen durchaus berufen seien. Zugleich kam der Beschluß zustande, dem Vorsitzenden des Vereins Deutscher Chemiker eine dahingehende EntschlieÙung vorzulegen, die an die zuständigen Behörden (Reichsjustizministerium, Reichsministerium des Innern, Reichsgesundheitsamt) geleitet werden soll. An der Aussprache beteiligten sich vor allem die Herren Wrede, Gießen, Sieber,

München, Popp, Frankfurt a. M., Kratz, Gießen, Sabalitschka, Berlin, Merres, Berlin.

Anschließend fand eine

Sitzung der beamteten und behördlich angestellten Chemiker

unter dem Vorsitz von Oberreg.-Rat Dr. E. Merres, Berlin, statt.

Es wurde eine Reihe von Berufsfragen besprochen, die sich auf Anstellung, Einstufung, Beförderung und Amtsbezeichnung bezogen. Zur Erfassung aller bei Behörden beschäftigten Chemiker sollen seitens der an der Sitzung teilnehmenden Beamten und Angestellten Listen über die an ihren Behörden beschäftigten Chemiker sowie eine Darstellung über die jeweils herrschenden einschlägigen Verhältnisse der Stelle für Beamtenfragen beim VDCh eingereicht werden. Außerdem soll in den Kollegenkreisen auf die Stelle für Beamtenfragen und auf die Notwendigkeit ihrer Unterstützung durch Beibringung von Material usw. hingewiesen werden. Es wurde ferner für notwendig erachtet, alljährlich eine Sitzung der beamteten und behördlich angestellten Chemiker gelegentlich der Tagung des VDCh abzuhalten, dabei auch Fragen zu behandeln, welche die Verwaltungstätigkeit der Chemiker in den einzelnen Behörden und Anstalten betreffen. Schließlich sei es geboten, mehr als bisher die Bedeutung der Tätigkeit des behördlichen Chemikers für das Wohl der Volksgemeinschaft und des Deutschen Reiches der Öffentlichkeit durch Wort und Schrift vor Augen zu führen.

XIV. Fachgebiet Baustoff- und Silicatchemie.

(Fachgruppe des VDCh.)

Sitzung am 10. Juni 1938.

Vorsitzender: Doz. Dr. Gonell, Königsberg.

Prof. Dr. W. Jander, Frankfurt a. M.: „*Neuere Forschungen über das Tricalciumsilicat, den wichtigsten Bestandteil des Zementklinkers.*“

Bei allen Reaktionen, an denen feste Stoffe beteiligt sind, spielt ihre Beschaffenheit und innere Struktur eine erhebliche Rolle. Bilden sich dabei andere feste Substanzen, so treten diese sehr häufig zunächst in energiereicheren Zwischenzuständen auf, die sich im weiteren Verlauf der Reaktion in das normale Umsetzungsprodukt umwandeln. Diese Tatsachen sind bei der Darstellung von Zement bisher noch nicht genügend berücksichtigt worden.

Bevor man diese Dinge beim Zement selbst näher untersuchen kann, muß man sich zunächst einmal über seine Konstitution und über die überhaupt möglichen energiereichen Zustände im klaren sein. Die Zusammensetzung des Alits, der wichtigsten Kristallart des Portlandzements, stand bisher noch keineswegs völlig fest. Man hatte in den letzten Jahren auf Grund der Röntgenuntersuchungen von Guttman u. Gille sowie von Weyer meist angenommen, daß der Alit reines Tricalciumsilicat ist. Genaue Forschungen an einer großen Anzahl von Reaktionen im System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ haben aber ergeben, daß $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ geringe Mengen von $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ zu lösen vermag und daß daher der Alit aus einem solchen Mischkristall besteht. Aus quantitativen Photometerkurven von Röntgenfilmen konnte die Grenze der Mischkristallbildung bei 1400° zu etwa 6% $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ festgelegt werden. Wie der Ersatz der Gitterbausteine des Tricalciumsilicats durch die Atome des Aluminats vor sich geht, ohne daß dabei eine Änderung des Gitterabstandes eintritt, kann noch nicht eindeutig gedeutet werden. Es ist möglich, daß der Mischkristall durch Ersetzung von $3\text{Ca}+6\text{Si}$ durch 10Al zustande kommt.

Der Alit bildet sich aus dem bei tieferen Temperaturen entstandenen $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ und Überschuß von CaO bei Gegenwart von $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, indem dieses in das werdende Gitter

des Silicats eingebaut wird. Dabei treten aber nicht gleich fertige, schön ausgebildete Kristalle auf, in denen alle Gitterpunkte in der richtigen Weise besetzt sind, sondern sie haben noch sehr viele Fehler und Lücken atomarer Größe. Als Zwischenzustand kann man einen Alit fassen, in dem weniger CaO vorhanden ist, als der Formel des Tricalciumsilicats entspricht. Außer diesem müssen aber noch andere aktive Zwischenprodukte im Portlandzementklinker möglich sein. Denn die Tatsache, daß sich die hydraulischen Eigenschaften des Zements verschlechtern, wenn man bei der Darstellung zu lange erhitzt, kann nicht durch den aufgefundenen Zwischenzustand erklärt werden. Diese Frage wird zum Schluß einer allgemeinen Diskussion unterworfen.

Aussprache:

Haegermann, Berlin: Die Versuche haben hohe theoretische Bedeutung, weil sie eine Klärung in der Streitfrage der Mischkristallbildung von $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ und $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ bringen. — Die Verbindungen sind durch Reaktionen in festem Zustand erhalten worden, also in einem Temperaturgebiet, in dem sowohl $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ als auch $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ stabil sind. Der technische Zementklinker, von dem verlangt wird, daß er „gesintert“ ist, wird nun aber — falls nur die drei Rohstoffkomponenten CaO , SiO_2 , Al_2O_3 vorliegen — bei Temperaturen über 1465° gebrannt, und zwar in einem Gebiet, in welchem das $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ zwar noch stabil ist, nicht aber auch das $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Der vom Vortr. untersuchte Zustand würde in der Praxis nur dann eintreten, wenn die gesinterte Masse bis auf etwa 1300° außerordentlich langsam und dann weiter schnell abgekühlt wird. In der Praxis wird der Klinker von der Sintertemperatur herab schnell gekühlt, so daß, wenn überhaupt $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ vorhanden ist, die Menge nur gering sein kann. Aus diesem Grunde wäre es zu begrüßen, wenn die Untersuchungen auch auf entsprechende Mischungen ausgedehnt werden, die den in der Praxis herrschenden Erhitzungs- und Abkühlungsbedingungen unterworfen sind. Hinsichtlich der Grundlagenforschung stellen die Ergebnisse aber eine wertvolle Bereicherung unserer Erkenntnisse dar. — Vortr.: Es kommt zunächst darauf an, daß die Grundlagen geschaffen werden. Das ist Aufgabe des Wissenschaftlers. Dann erst kann man untersuchen, wie es in dem komplizierten technischen Produkt ist. Das ist Sache der Zusammenarbeit zwischen Techniker und Wissenschaftler.

Dr. A. Dietzel u. W. Stegmaier, Berlin-Dahlem: „Zur Frage der Existenz des Siloxikons im Siliciumcarbidofen.“

Im Schrifttum findet man zahlreiche Angaben über Entstehungsbedingungen, Zusammensetzung und Eigenschaften des Siloxikons, einer Verbindung von der schwankenden Zusammensetzung $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}$ bis $\text{Si}_2\text{C}_3\text{O}$. Da dieses Produkt im Siliciumcarbidofen in den etwas kälteren Zonen entstehen soll, wurden die im Siliciumcarbidofen entstandenen Produkte in verschiedenem Abstand vom Kohlekern besonders auf Siloxikon hin untersucht. Es gelang aber weder chemisch noch physikalisch, einen Körper dieser Zusammensetzung abzutrennen. Auch Debye-Scherrer-Aufnahmen gaben selbst in Fraktionen, in denen das Siloxikon angereichert sein sollte, keine Linien, die auf seine Anwesenheit hätten schließen lassen können. Aus dem chemischen Verhalten läßt sich zwanglos der Schluß ziehen, daß es sich offenbar um sehr innige Gemische von SiC mit den übrigen Reaktionsteilnehmern (hauptsächlich SiO_2 , Si und C) handelt.

Aussprache:

Fischer, Hanau: Bereitet die Trocknung des SiC oder der SiC-Gemische in indifferenten Atmosphäre irgendwelche Schwierigkeiten? — Vortr.: Eine Trocknung oder sogar ein Erhitzen in indifferenten Atmosphäre ist durchaus möglich; die geschilderten Schwierigkeiten bezogen sich lediglich auf die Bestimmung des Kohlenstoffs, ohne daß dabei gleichzeitig das SiC zersetzt wird. — Hoffmann, Freiberg i. Sa., schlägt mikroskopische Untersuchung vor. — Vortr.: Die mikroskopische Untersuchung ist dadurch sehr erschwert und wurde aufgegeben, weil gerade bei den Produkten, in denen das Siloxikon gesucht wurde, sehr wenig durchsichtige oder durchscheinende (SiC-)Teilchen zu sehen sind; die Hauptmasse besteht aus vollkommen undurchsichtigen und wenig charakteristischen Partikeln. — Die Frage von Wolter, Berlin, ob im technischen Material, wie Siliciumstäben, spannungsabhängigen Widerständen, Schlämmanalyse zur Abtrennung des Graphits führt, verneint Vortr. Eine Abtrennung gelingt nicht, weil die Einzelbestandteile entsprechend ihren Entstehungsbedingungen (z. T. aus der Gasphase) sehr innig miteinander verwachsen sind. — Auf die weitere Frage von Wolter, ob sich der freie Kohlenstoff bei niedriger Temperatur verbrennen läßt, ohne daß SiC durch Anwesenheit alkalischer Bindemittel angegriffen wird, antwortet Vortr.: Ob die Zersetzungstemperatur des SiC durch Alkali, CaO usw. merklich erniedrigt wird, haben wir bisher noch nicht untersucht. Bei der Behandlung mit Bromoform läßt sich nur eine Anreicherung der leichten bzw. schweren Bestandteile erzielen, nicht eine saubere Trennung, weil z. B. Körnchen von SiC mit C und SiO_2 usw. miteinander z. T. innig vermischt sind.

Dr. H. Carlsohn, Leipzig: „Über das chemische Verhalten der Bleicherden.“

Bleicherden und Fullererden werden in der chemischen Technik verwendet, um Stoffe durch Adsorption einer Flüssigkeit zu entziehen bzw. um Stoffe durch Adsorption anzureichern oder um chemische Umwandlungen von Substanzen an diesen durchzuführen. In allen Fällen hängt der Erfolg von der richtigen Auswahl der verwendeten Tonsubstanz und weiterhin in entscheidender Weise von deren Aufbereitung und Vorbehandlung ab. Untersuchungen, die Vortr. kürzlich mit G. Müller veröffentlicht hat¹⁾, haben einerseits zur Aufklärung von Farb- und Fluoreszenzreaktionen (Sudanrot- und Benzanthron-Reaktion) geführt, mit deren Hilfe es möglich ist, Bleicherden und Tonsubstanzen verschiedener Vorbehandlung voneinander zu unterscheiden, und befaßten sich andererseits eingehend mit der Anwendung von Bleicherden auf dem Gebiete der ätherischen Öle. Vortr. hat nunmehr bei einigen hochaktiven deutschen Bleicherden (Tonsil, Clarit, Frankonit) und im Vergleich dazu bei einer Reihe anderer Tonsubstanzen nach verschiedenartiger Vorbehandlung die Entwässerung, im Vakuum bei 1 mm Hg und bei gewöhnlicher Temperatur, sowie die Bewässerung, bei gewöhnlicher Temperatur und konstanter Luftfeuchtigkeit, untersucht. Sowohl die im Vakuum entwässerten, als auch die wieder bewässerten Produkte sind mit Hilfe der Sudanrot- und der Benzanthron-Reaktion sowie hinsichtlich ihrer katalytischen Wirksamkeit gegenüber Limonen und Pinen geprüft worden. Es hat sich ergeben, daß die Aktivität gegenüber diesen Substanzen nicht nur

vom Wassergehalt der Bleicherde abhängt, sondern außerordentlich durch die Vorbehandlung mit verschiedenen Substanzen beeinflusst wird. So führt die Behandlung mit Kalium- und Ammoniumsalzen zu einer völligen Inaktivierung der hochaktiven und im Vakuum entwässerten deutschen Bleicherden, während die Behandlung mit Magnesiumsalzen Produkte gibt, deren katalytische Wirksamkeit der des Ausgangsmaterials entspricht oder diese noch übertrifft. Auch die Vorbehandlung mit Säuren führt zu Produkten, deren katalytische Aktivität in hohem Maße von der Natur der verwendeten Säure abhängig ist. Die Ergebnisse können zur Aufklärung der Konstitution der Aluminokieselsäuren und ihrer Salze herangezogen werden.

Aussprache:

Seeles, Hamburg: Nach der Erfahrung der Mineralölindustrie ist ein bestimmter Wassergehalt für eine genügende Bleichwirkung erforderlich. — Vortr.: Ein Gegensatz besteht nicht, da beim Wassergehalt unterschieden werden muß zwischen chemisch fest gebundenem Wasser und locker gebundenem Wasser. Nur das letztere wird im Vakuum über P_2O_5 abgegeben. — Die Frage von Dewein, Gersthofen, ob auch synthetische Produkte genau dieselben Ergebnisse haben wie die Naturprodukte, wird bejaht. — Jander, Frankfurt a. M.: Wenn man Substanzen oder Substanzgemische erhitzt, können besonders hochaktive Gebilde als Zwischenzustände auftreten, die z. T. bei gewöhnlicher Temperatur recht beständig sind. Ich möchte nun vorschlagen, solche Versuche auch auf die Bleicherden auszudehnen. Es ist ja besonders wichtig, daß Adsorptions- und Katalysatorfähigkeit nicht stets Hand in Hand gehen, so daß man möglicherweise zu Gebilden kommt, die entweder besonders gut katalytisch oder adsorptiv wirken. — Vortr.: Derartige Untersuchungen sind bereits durchgeführt und werden demnächst veröffentlicht. — Forst, Bitterfeld: Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Farbstoffadsorption ist interessant. Ist wohl bei den Messungen von Hüdig an aktiven Zinkoxyden der Mißerfolg auf die gleichen Ursachen zurückzuführen? — Vortr.: Das ist höchstwahrscheinlich der Fall; bei Farbstoffadsorptionen sind die Absorptionsverhältnisse zu beachten.

Dr. Geffcken, Jena: „Der Angriff von alkalischen Lösungen auf Glas und seine Beeinflussung durch gelöste Ionen.“

Beim Angriff von Alkalien auf anorganische Gläser werden nicht nur einzelne Bestandteile aus der Oberfläche des Glases herausgelaut wie beim Wasser- und Säureangriff, es findet vielmehr eine völlige Abtragung statt. Diese Abtragung kann sehr genau interferometrisch gemessen werden. Sie ist bei Anwendung ausreichender Mengen Angriffsflüssigkeit der Angriffsdauer proportional und nur wenig von einer Rührung der Flüssigkeit abhängig, der Angriff ist also nicht diffusionsbedingt. Geschwindigkeitsbestimmend ist vielmehr die Sprengung der einzelnen Si-O-Si-Bindungen im Glas. Aus dem Temperaturkoeffizienten der Angriffsgeschwindigkeit ergibt sich für die Aktivierungsenergie dieser Reaktion ein Wert von etwa 18 kcal, der auch für andere Eigenschaften des Glases, z. B. die Leitfähigkeit oder die Änderung der magnetischen Eigenschaften beim Altern kennzeichnend ist. Der Sprengung der Si-O-Si-Bindung geht die weit raschere adsorptive Anlagerung von OH' voraus. Infolgedessen hat die Konzentrationsabhängigkeit des Angriffs, welche der Zahl solcher Adsorptionsstellen proportional ist, die Form einer Adsorptionsisotherme. Enthält die angreifende Flüssigkeit noch andere adsorbierbare Ionen, so tritt Konkurrenzadsorption auf, die Zahl der adsorbierten OH' -Ionen wird vermindert, die Angriffsgeschwindigkeit sinkt. Die Stärke der „Giftwirkung“ der einzelnen Ionen wird also auf das bekannte Problem der Adsorptionsstärke der betr. Stoffe zurückgeführt. Die Haltbarkeit des Glases, d. h. der Kehrwert der Angriffsgeschwindigkeit, ist in Übereinstimmung mit der Theorie eine lineare Funktion der Konzentration des vergiftenden Stoffes.

Da während des Angriffs das Glas selbst vergiftende Stoffe abgibt, ist bei Verwendung zu kleiner Mengen Angriffsflüssigkeit der Angriff nicht mehr proportional der Zeit.

Die Wirkung gelöster Ionen ist in zweierlei Hinsicht von Bedeutung. 1. Sie muß bei der Messung der Laugefestigkeit berücksichtigt werden. 2. Selbst sehr kleine Mengen geeigneter Zusatzstoffe können die Lebensdauer einer Apparatur um ein Vielfaches erhöhen.

¹⁾ S. Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 858, 863 [1938]; diese Ztschr. 51 [1938] (im Druck).