

gefundenen Zustand öfter in ihm vorkommen. Aber es muß betont werden, daß die Erscheinung des Überbrennens des Klinkers damit allein nicht erklärt werden kann. Diese beruht einmal darauf, daß die Alitkristalle zu groß werden, aber mit größter Wahrscheinlichkeit auch darauf, daß die Kristalle idealer werden. Löcher und Risse atomarer Dimensionen heilen immer mehr und mehr aus¹⁷⁾. Damit wird seine innere und äußere Oberfläche kleiner. Und es ist leicht einzusehen, daß dann die Reaktion des Silikat-korns mit dem Wasser und die darauffolgende Erhärtung schlechter sein muß. Ebenso wird das entstehende Gel etwas anders ausfallen. Seine Durchlässigkeit und damit die weitere Reaktion der inneren Teile des Kornes mit Wasser muß sich etwas verändern, wodurch wieder die Festigkeits-eigenschaften anders werden.

Auch die Tatsache, daß beim Abschrecken des Klinkers bessere Eigenschaften auftreten als bei normaler Abkühlung, läßt sich auf diese Weise leicht erklären. Während

¹⁷⁾ Siehe dazu W. Jander u. K. Weitendorf, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 435 [1935], sowie G. Hüttig, diese Ztschr. 49, 882 [1936].

beim langsamen Abkühlen die Kristalle Zeit haben, sich in normaler Weise zusammenzuziehen, treten beim Abschrecken Spannungen, damit kleine Risse und Löcher auf. Das Abschrecken macht also die Zementkristalle aktiver und reaktionsfähiger.

Die Forschungen haben also ergeben, daß mehrere aktive Zustände für den Alit des Zementklinkers von Wichtigkeit sind:

1. Während des Entstehens Auftreten von Gebilden kol-loider Größe und als Zwischenzustand ein Kristall, der etwas weniger CaO enthält, als der Formel des $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ entspricht.
2. Mischkristall des $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, der bei gewöhnlicher Temperatur instabil ist. Die Grenze der Mischbarkeit beträgt etwa 6—7% $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ bei 1400°.
3. Auftreten von Löchern und Rissen atomarer und kol-loider Dimensionen, die eine größere Reaktionsfähigkeit mit dem Wasser hervorrufen. [A. 65.]

Über das chemische Verhalten von Bleicherden*)

Zur Chemie des Tones, IV. Mitteilung

Von Dr. H. CARLSOHN Chemisches Institut der Universität Leipzig

Eingeg. 12. August 1938

In einer Reihe von Arbeiten, haben wir¹⁾ über das Verhalten der künstlich aktivierten sowie der natürlichen Bleicherden berichtet und zwei Farbreaktionen, die Sudanrotreaktion und die Benz-anthronreaktion angegeben. Diese Reaktionen gestatten, saure Tonsubstanzen in einfacher Weise nachzuweisen. Da unter den sauren Tonsubstanzen an erster Stelle die künstlich aktivierten Bleicherden wie Tonsil Frankonit und Clarit stehen, hatten wir diesen unsere besondere Aufmerksamkeit geschenkt, und da ihr Verhalten gegenüber ätherischen Ölen besonders eigenartig ist, hatten wir²⁾ ausführlich das Verhalten zu diesen untersucht, woraus folgte, daß die chemische Umwandlung von verschiedenen leicht veränderlichen Bestandteilen ätherischer Öle an solchen Bleicherden außerordentlich vielseitig ist und durch gewisse Vorbehandlungen, denen derartige Tonsubstanzen unterworfen werden, beeinflußt, z. T. sogar gänzlich verhindert wird. Im Gegensatz hierzu erwies sich natürliche Bleicherde Floridin XXF nicht so stark aktiv, sondern zeigte z. B. gegenüber Limonen und Pinen unterschiedliches Verhalten: Limonen wird an vakuumentwässerter Floridin-Bleicherde weniger stark verändert als Pinen. An künstlich aktivierter Bleicherde dagegen werden beide Kohlenwasserstoffe stark verändert. Diejenigen Bleicherden, welche unter den angegebenen Arbeitsbedingungen nicht katalytisch wirken, sondern nur reine Adsorption zeigen, ließen sich erfolgreich zu einer Adsorptions-trennung von Gemischen von Verbindungen, im besonderen von ätherischen Ölen verwenden.

Wie bereits erwähnt und auch in der Praxis bekannt ist, kann das chemische Verhalten der Bleicherden, insbesondere der künstlich aktivierten, ihr Entfärbungsver-mögen, ihre Bleichwirkung und anderes mehr durch natür-liche (z. B. Lagern an feuchter Luft) oder künstlich durch-geführte Vorbehandlung beeinflußt werden. Der Zweck der vorliegenden Untersuchung ist, die Ursachen für dieses eigenartige chemische Verhalten, welches für die Praxis von erheblicher Bedeutung ist, aufzuklären. Um das besondere Verhalten dieser chemisch aktivierten Erden noch weiter zu charakterisieren, sind außerdem natürliche Bleicherden (Floridin und Carlonit) sowie eine Reihe anderer Tonsubstanzen zur Untersuchung herangezogen worden.

*) Vorgetragen in der Fachgruppe Baustoff- u. Silicat-chemie auf der 51. Hauptversammlung des VDCh in Bayreuth, am 10. Juni 1938.

¹⁾ Carlsohn u. Müller, Zur Chemie des Tones, I. Mitt., Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 858 [1938]; II. Mitt., ebenda 71, 863 [1938]; III. Mitt., diese Ztschr. 51, 466 [1938].

²⁾ Siehe Anm. 1 und Müller, Dissertation, Leipzig 1938.

1. Chemische Vorbehandlung der Tonsubstanzen.

Die Tonsubstanzen wurden mit verschiedenen Lösungen ent-weder am Rückflußkühler gekocht oder in einer Schüttelapparatur bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, nach bestimmten Zeiten abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxid bei 1 mm Hg-Druck getrocknet. Zur Verwendung kamen: 2n-Lösungen von: KCl, NH_4Cl , MgCl_2 und CaCl_2 , 10%ige Lösungen von: Sulfosalicylsäure, Kaliumbiphosphat, ferner Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure verschiedener Konzentration.

2. Ermittlung der Wasseraufnahme der im Vakuum getrockneten Tonsubstanzen.

Die so vorbehandelten Tonsubstanzen wurden in einem geräumigen Glasbehälter (etwa $40 \times 40 \times 70$ cm), in welchem ein registrierendes Lambrecht-Hygrometer Zeit, Temperatur und Luftfeuchtigkeit aufzeichnete, bewässert. Die Substanzen (je etwa 2—5 g) wurden bei einer Durchschnittstemperatur von 15—17° und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 70% bis zur Gewichtskonstanz in diesem Raum aufbewahrt. Hierfür waren in einigen Fällen 8—10 Tage notwendig, meist wurde Konstanz in kürzerer Zeit erreicht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.
Wasseraufnahme von chemisch aktivierten Bleicherden.

Vorbehandlung: Kochen unter Rückfluß, $\frac{1}{2}$ h mit	Tonsil AC %	Clarit Standard %	Frankonit KL %
—	13	13,1	15,4
NH_4Cl , 2n	22,2	21,7	24
KCl, 2n	23,3	21	22
CaCl_2 , 2n	27,8	28,9	29,3
MgCl_2 , 2n	28,8	26,9	27,5
Sulfosalicylsäure, 10%ig	29,1	29,2	27,8
Phosphorsäure, 20%ig	29,8	31,9	29,2
Kaliumbiphosphat, 10%ig	15,5	15,2	16,5

Die Ergebnisse zeigen, daß die im Vakuum entwässerten, künstlich aktivierten Bleicherden nahezu die gleiche Wasser-menge aufzunehmen vermögen. Von besonderer Bedeutung dürfte sein, daß die 3 Bleicherden bei ein und derselben Vor-behandlung ebenfalls eine nahezu gleiche Wassermenge auf-nehmen. Unter Berücksichtigung der Anwesenheit von ge-

ringen Mengen anderer Substanzen in diesen Tönen würden sich danach drei Gruppen unterscheiden lassen (Tabelle 2):

Tabelle 2.

	Wasseraufnahme	Vorbehandlung mit:
I.	13—16%	Kaliumbiphosphat; ferner das handelsübliche Präparat selbst
II.	21—23%	NH ₄ Cl, KCl
III.	28—30%	CaCl ₂ , MgCl ₂ , Sulfosalicylsäure, Phosphorsäure

Es erscheint auffällig, daß sich die Zahlen nahezu wie 2:3:4 verhalten. Ob es sich hier um bestimmte Hydratationsstufen handelt, soll in einer weiteren Arbeit geklärt werden.

Im Gegensatz hierzu führt die Bewässerung bei natürlichen Bleicherden und anderen Tonsubstanzen zu wesentlich niedrigeren Werten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Wasseraufnahme von natürlichen Bleicherden und verschiedenen Tonsubstanzen.

Substanz	Wasseraufnahme %
Floridin XXF	9,35
Carlinit	1,95
Fullererde (Minner)	1,82
Altenburger Ton	1,43
OKA SEOK Kaolin	0,89
MEKA SEOK Kaolin	1,04
Pfälzer Ton (Probe 1)	2,7
Pfälzer Ton (Probe 2)	2,5

3. Quantitative Bestimmung der Aufnahme von Sudanrot durch entwässerte und bewässerte Tonsubstanzen.

Bei den verschieden vorbehandelten Tonsubstanzen wurde sowohl für die entwässerten als auch für die bewässerten Präparate quantitativ die aus benzolischer Lösung aufgenommene Menge von Sudanrot ermittelt.

Bereits früher³⁾ ist darauf hingewiesen worden, daß Lösungsmittel, welche von der Tonsubstanz stark adsorbiert werden, für derartige Untersuchungen völlig ungeeignet sind und deshalb ausscheiden müssen.

Das Benzol wurde vorher mit Hilfe von entwässelter aktiver Bleicherde von Wasser und allen denjenigen Substanzen befreit, welche für die Adsorptionsuntersuchungen störend gewesen wären. Zu jedem Versuch wurde in einem geräumigen Reagensglas oder Erlenmeyerkolben eine abgewogene Menge (durchschnittlich etwa 0,5 g) mit etwa 10 cm³ Benzol überschichtet und aus einer Bürette mit Feinteilung (10 cm³ Inhalt) mit einer 0,1%igen Lösung von Sudanrot in Benzol unter Schütteln versetzt.

Die Aufnahme des Farbstoffes erfolgt hierbei unter Bildung der blauen Adsorptionsverbindung so rasch, daß man direkt bis zum Auftreten einer Rotfärbung des darüberstehenden Benzols, welches den Endpunkt der Aufnahme darstellt, „titrieren“ kann.

Es zeigte sich, daß das blaue Adsorbat spezifisch leichter ist als das ursprüngliche Tonteilchen und insbesondere die kleineren Partikel sich verhältnismäßig schwer absetzen. Es sei bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß auf Grund dieses Verhaltens sowohl eine neue Methode zur Trennung der sauren Tonteilchen verschiedener Größe als auch eine Methode zur Abtrennung von sauren Tonsubstanzen von anderen Beimengungen aufgebaut werden kann. Hierüber soll demnächst berichtet werden. In einigen Fällen konnten nach Absitzen der Tonsubstanzen farbstoffhaltige und farbstofffreie Zonen unterschieden werden. Man kann in solchen Fällen von einer „umgekehrten“ chromatographischen Analyse sprechen und diese zur Aufarbeitung von Tonsubstanzen heranziehen.

³⁾ Carlsohn u. Müller, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 858 [1938].

Tabelle 4.

Sudanrotaufnahme von Bleicherden.

Vorbehandlung durch Kochen am Rückflußkühler, 1/2 h mit:	Tonsil AC		Clarit Standard	Frankonit KL
	Verbrauch in cm ³ 0,1%iger Lösung/1 g Erde			
—	entwässert	17,8	16,4	17,4
	bewässert	1,16	1,59	1,42
NH ₄ Cl	entwässert	0,7	0,27	0,53
	bewässert	0,08	0,04	0,09
KCl	entwässert	1,14	1,13	2,19
	bewässert	0,06	0,03	0,12
CaCl ₂	entwässert	6,3	6,35	9,08
	bewässert	0,17	0,16	0,22
MgCl ₂	entwässert	4,05	6,42	6,35
	bewässert	0,05	0,12	0,07
H ₃ PO ₄	entwässert	9,7	12,6	11,7
	bewässert	0,28	0,32	0,91
Sulfosalicylsäure	entwässert	8,45	13,4	14,2
	bewässert	0,27	0,23	0,25

Tabelle 5.

Sudanrotverbrauch von Tonsil AC (vakuummentwässert, nach verschiedener Vorbehandlung).

Vorbehandlung mit:	MgCl ₂	CaCl ₂	NH ₄ Cl	KCl
	cm ³ 0,1%ige Lösung/1 g			
Schütteln bei 15°	8	12,5	1,4	1,5
Kochen am Rückflußkühler	4,05	6,3	0,7	1,14

In Tabelle 4 und 5 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die Zahlen geben den Verbrauch von 0,1%iger Sudanrotlösung pro 1 g Tonsubstanz an. Die Tabellen zeigen im einzelnen folgendes:

1. Die Farbstoffaufnahme der im Vakuum entwässerten und der bei gewöhnlichem Druck bewässerten Substanzen ist in allen Fällen sehr verschieden. Sie beträgt für die entwässerten Präparate mehr als 10mal soviel wie für die bewässerten.

2. Verschiedenartige Vorbehandlung führt zu verschiedenartigem Verhalten. Die aktiven Bleicherden haben durch die Vorbehandlung mit Kalium- und Ammoniumchlorid die Fähigkeit zur Farbstoffaufnahme nahezu ganz verloren. Calciumchlorid und Magnesiumchlorid sowie solche Säuren, welche mit Al-Ionen komplexe Ionen bilden (z. B. Phosphorsäure, Sulfosalicylsäure), setzen ebenfalls die Aufnahmefähigkeit für den Farbstoff mehr oder weniger herab.

3. Die Vorbehandlung bei gewöhnlicher Temperatur setzt die Aktivität in den angegebenen Beispielen (Tabelle 5) nicht so weit herab wie die bei 100°.

Die Tatsache, daß die bewässerten Tonsubstanzen in allen Fällen eine außerordentlich geringe Adsorptionskraft haben, führt zu dem Schluß, daß das Wasser zum Teil von den sauren Stellen in der betr. Tonsubstanz gebunden wird, welche für die Farbsalzbildung mit Sudanrot in Frage kommen und diese damit inaktivieren. Nur bei einem großen Überschuß von Farbstoff gelingt es im Laufe längerer Einwirkung, das Wasser mehr oder weniger von diesen Stellen zu verdrängen und eine Farbstoffaufnahme zu erzwingen.

In gleicher Weise — allerdings nur qualitativ — wurde das Verhalten von Benzanthon gegenüber den verschieden vorbehandelten Tonsubstanzen festgestellt. Darüber wird an anderer Stelle berichtet.

Bestimmt man von einer teilweise entwässerten künstlich aktivierten Bleicherde die aufgenommene Farbstoffmenge, filtriert dann das erhaltene blaue Farbstoffadsorbat ab und entfernt durch Trocknen über Phosphorperoxyd im Vakuum bei 1 mm Hg-Druck das ursprünglich vorhanden gewesene Wasser, so nimmt nunmehr das blaue Adsorbat bei erneuter Titration mit Sudanrotlösung weitere Mengen des Farbstoffs auf.

Zum Vergleich wurden in analoger Weise die natürlichen Bleicherden Floridin XXF und Carlonit sowie andere Tonarten untersucht.

Die folgende Tabelle 6 enthält einige Beispiele. Während in den Beispielen 1—4 kleine Mengen Tonsubstanzen, wie

Tabelle 6.
Sudanrotverbrauch verschiedener Tonarten
(vakuumentwässert).

Substanz	Sudanrotverbrauch cm ³ 0,1%ige Lösung/l g
Floridin XXF	1,72
Pfäzler Ton	0,6
Carlonit	0,69
Fullerde (Minner)	0,27
MEKA SEOK Kaolin	—
OKA SEOK Kaolin	—

Tabelle 7.
Sudanrotverbrauch von Floridin XXF nach Vorbehandlung
mit Säuren bei Raumtemperatur
(vakuumentwässert).

Säure	Wasseraufnahme in %	entwässert	bewässert
		Sudanrotverbrauch cm ³ 0,1%ige Lösung/l g	
HCl, 1n	11,4	1,42	0,13
HCl, 2n	11,3	1,6	0,11
HClO ₄ , 10%ig ..	14,8	2,69	0,06
HClO ₄ , 20%ig ..	15,4	2,65	0,27
HNO ₃ , 2n	15,5	2,78	0,1
H ₂ SO ₄ , 2n	15,4	2,44	0,59
—	9,35	1,72	—

Tabelle 8.
Sudanrotverbrauch von Bleicherden nach Vorbehandlung
mit Säuren durch Erhitzen am Rückflußkühler
(bei 120° getrocknet).

Bleicherde	Säure	Sudanrotverbrauch cm ³ 0,1%ige Lösung/l g
Floridin XXF	HCl, 10%ig	0,46
Floridin XXF	H ₂ SO ₄ , 20%ig	0,48
Floridin XXF	HNO ₃ , 20%ig	—
Floridin XXF	H ₂ PO ₄ , 20%ig	0,5
Tonsil AC	HCl, 20%ig	0,9
Clarit Standard	HCl, 20%ig	3,74
Frankonit KL	HCl, 20%ig	1,29

Tabelle 9.
Katalytisches Verhalten verschieden vorbehandelter hochaktiver Bleicherden zu Terpentinöl.

Vorbehandlung	Tonsil AC		Clarit Standard		Frankonit KL	
	T.-E.	Farbe des Tones	T.-E.	Farbe des Tones	T.-E.	Farbe des Tones
—	++	dunkelbraun	++	dunkelbraun	++	dunkelbraun
NH ₄ Cl	—	gelb	+	gelbbraun	—	gelb
KCl	—	gelb	—	gelb	—	hellgelb
CaCl ₂	++	bräunlich	++	braun	++	braun
MgCl ₂	++	braun	++	dunkelbraun	++	dunkelbraun
Sulfosalicylsäure	+++	dunkelbraun	++	braun	+++	schwarzbraun
Phosphorsäure	++	gelbbraun	++	braun	++	braun

In dieser Tabelle bedeuten: + = lau
++ = heiß

+++ = sehr heiß
T.-E. = Temperatur-Effekt

auf Grund der Farbstoffaufnahme unter Bildung der blauen Adsorptionsverbindung festzustellen war, vorhanden waren, erwiesen sich die beiden Kaolintone MEKA SEOK und OKA SEOK indifferent.

Einerseits folgt aus diesen Beobachtungen, daß die Tone vom Kaolintyp die Sudanrotreaktion nicht geben, und andererseits, daß man in beliebigen Tonsubstanzen mit Hilfe der Sudanrotreaktion kleine Mengen saurer Tonsubstanzen erfassen kann, was bisher mit anderen Methoden noch nicht möglich war.

Die Stärke der Aktivierung von Tonsubstanzen durch Säuren hängt von den Arbeitsbedingungen ab. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse zusammengestellt, welche durch Behandeln von Floridin XXF mit Säuren bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wurden. Die Menge des aufgenommenen Farbstoffes ist in allen Fällen nicht sehr von der verschieden, die mit dem unbehandelten Ausgangsmaterial erhalten wurde. Beim Vorbehandeln bei höherer Temperatur (Kochen am Rückflußkühler) waren jedoch bemerkenswerte Abnahmen der Aktivität festzustellen (Tabelle 8). Die Größe der Abnahme erwies sich u. a. abhängig von der Natur der Säure. Besondere Resultate ergaben sich bei Verwendung von Salpetersäure: Floridin, welches mit 20prozentiger Salpetersäure gekocht worden war, gab keine Sudanrotreaktion mehr. Offenbar wird durch Behandlung mit dieser Säure der saure Tonsäurekomplex völlig zerstört.

Die Sudanrot-Reaktion läßt sich somit erfolgreich verwenden bei der Ermittlung der günstigsten Aktivierungsbedingungen von Tonsubstanzen.

4. Ermittlung der katalytischen Wirkung der Tonsubstanzen auf Terpentinöl.

In enger Beziehung zu den Ergebnissen der Sudanrottitration steht auch das Verhalten der verschieden vorbehandelten Tonsubstanzen gegenüber Terpentinöl. Die bewässerten Tonsubstanzen zeigen nur eine geringe Aktivität gegenüber Terpentinöl, welches durch einen hohen Gehalt an reaktionsfähigem Pinen ausgezeichnet ist. Die entwässerten Proben dagegen zeigen ein außerordentlich interessantes Verhalten. Um einen qualitativen Überblick zu bekommen, wurde der Grad der chemischen Umwandlung an den Tonsubstanzen charakterisiert durch die bei der chemischen Umwandlung auftretende Wärme und durch die hierbei durch Adsorption von Umwandlungsprodukten an die Tonsubstanz gebundene Farbe. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Die mit Ammoniumchlorid und Kaliumchlorid behandelten hochaktiven Bleicherden zeigen keine katalytische Wirkung. Die Farbe der Tonsubstanz verändert sich nicht oder nur in ganz geringem Maße. Dagegen zeigen sich starke chemische Umsetzungen bei den mit Calciumchlorid und Magnesiumchlorid, ferner mit Sulfosalicylsäure und Phosphorsäure behandelten Proben. Hier ist in allen Fällen starke Temperaturerhöhung, welche durch die heftige Reaktion bedingt ist und zu einer Dunkel- bis Schwarzfärbung der Tonsubstanz führt, zu beobachten. Ganz besonders gilt dies für die mit Sulfosalicylsäure vorbehandelten Proben. Offenbar wird durch die komplexbildende Wirkung dieser Säure mit Aluminium dieses Metallion in einer Form teilweise herausgelöst und hierbei eine besonders reaktionsfähige Aluminokieselsäure gebildet. Eine eingehende Untersuchung dieses Verhaltens ist im Gange.

5. Das chemische Verhalten der salzartigen Adsorptionsverbindungen von sauren Tonsubstanzen.

Die Reaktion mit Sudanrot erfolgt nur bei denjenigen Tonsubstanzen, welche einen Tonsäurekomplex enthalten; sie entspricht somit einer Salzbildung. Es ist daher erklärlich, daß sowohl die Wasseranlagerung, welche im Sinne einer Hydratation der sauren Wasserstoffatome (Hydroxoniumsalzbildung) erfolgt, als auch die Behandlung mit Salzen, welche zu einem teilweisen Austausch des sauren Wasserstoffs durch Metalle führt, von wesentlichem Einfluß auf diejenigen Reaktionen sind, die an den sauren Stellen der Tonsubstanz vor sich gehen. Das gilt nicht nur für die Farbstoffreaktionen, sondern auch für die katalytischen Reaktionen. Daß bei der Vorbehandlung mit Metallsalzen im Falle der Ammonium- und Kaliumsalze sowohl die Sudanrotreaktion ausbleibt als auch eine nahezu vollständige Aufhebung der Aktivität gegen Terpentiniöl eintritt, während Calcium- und Magnesiumsalze nur teilweise die Wirkung herabsetzen, kann durch verschiedene große Austauschbarkeit der Wasserstoffatome durch die betr. Kationen oder durch die besondere Konstitution der gebildeten Salze bedingt sein.

Die Stabilität der aus Sudanrot und den sauren Tonsubstanzen zu erhaltenden blauen Adsorptionsverbindungen ist an und für sich außerordentlich groß. Der Farbstoff kann nur durch stärker adsorbierbare Substanzen verdrängt werden. Es bietet sich jedoch damit die Möglichkeit, den blauen Farbstoffkomplex für analytische Zwecke verwertbar zu machen, und zwar zum Nachweis von Substanzen, wie Lösungsmitteln, welche auf Grund besonderer Gruppen im Molekül leicht adsorbierbar sind. Es zeigt sich, daß z. B. in Benzol, in welchem der blaue Farbstoffkomplex suspendiert ist, durch Zusatz kleinster Mengen von Methyl- und Äthylalkohol bereits eine Verdrängung einer gewissen Menge des Farbstoffes von der Oberfläche der Tonsubstanz möglich ist. Die Menge des verdrängten Farbstoffes, welcher von der Benzollösung mit roter Farbe aufgenommen wird, kann analytisch verwertet werden. Es gelingt auf diese Weise, Bruchteile von Prozenten dieser Lösungsmittel in Kohlenwasserstoffen festzustellen. Auch beim Schütteln oder Durchleiten von feuchten Gasen durch eine Suspension des blauen Farbsalzes in trockenem Benzol wird ein Teil des Farbstoffes durch Wasser verdrängt, so daß man auf diese Weise auch den Feuchtigkeitsgehalt von Gasen ermitteln kann.

Weiterhin konnte hierbei festgestellt werden, daß durch erschöpfende Behandlung mit einer geringprozentigen Lösung von Alkohol in Benzol (etwa 0,01%) nicht aller Farbstoff entzogen wird, und daß man auf diese Weise nachweisen kann, daß die Adsorptionsstellen in der Tonsubstanz eine verschieden starke Aktivität besitzen müssen und aus diesem Grunde den Farbstoff verschieden fest binden. Andere Alkohole, wie Geraniol, haben ein bedeutend geringeres Verdrängungsvermögen, weil sie weniger stark adsorbiert werden. Mit einer 0,01%igen Geraniol-Lösung in Benzol kann daher nicht soviel Farbstoff verdrängt werden, wie mit einer gleich konzentrierten Lösung von Äthylalkohol. Das Verhalten gibt die Möglichkeit, das Gleichgewicht zwischen einem beliebigen Stoff, dem Farbstoff und der Tonsubstanz bei verschiedener Konzentration der Benzollösung zu untersuchen, und gestattet auf diese Weise, die tieferen Vorgänge bei der Farbstoffaufnahme und damit den inneren Aufbau der Tonsubstanz selbst kennenzulernen.

Zusammenfassung.

Die sauren Tonsubstanzen, insbesondere die künstlich aktivierten deutschen Bleicherden, sind durch außerordentlich vielseitiges Verhalten ausgezeichnet. Die gemeinsam mit G. Müller gefundene Sudanrotreaktion hat sich als spezifische Reaktion zum Nachweis saurer Tonsubstanzen erwiesen und ist zu einer quantitativen Titrationmethode für derartige Tonsubstanzen ausgestaltet worden. Mit ihrer Hilfe ist festgestellt worden, daß die im Vakuum entwässerten hochaktiven deutschen Bleicherden sich nahezu gleich verhalten. Die Aktivität wird stark beeinflusst durch Wasseraufnahme und durch andere Veränderungen, welche sich an den sauren Stellen der Tonsubstanz abspielen.

Tonsubstanzen vom Kaolintyp haben keine derartigen zur Salzbildung befähigten Stellen. Der Aufbau dieser Tonsubstanzen ist daher grundverschieden vom Aufbau der sauren Tonsubstanzen, welche in den aktivierten Bleicherden vorhanden sind. Mit Hilfe der Sudanrottitrationsmethode ist es möglich, in natürlichen, im Vakuum entwässerten Tonsubstanzen in Gegenwart von Benzol die Anwesenheit von sauren Tonsubstanzen festzustellen. Über neue Möglichkeiten, welche sich hieraus für die Bodenkunde ergeben, wird in Kürze berichtet werden.

[A. 78.]

RUNDSCHAU

50 Jahre Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungsanstalten.

Der Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungsanstalten kann in diesen Tagen auf eine 50jährige Tätigkeit im Dienste der deutschen Landwirtschaft zurückblicken. Der Erfolg dieser Arbeit zeigt sich darin, daß bei landwirtschaftlich-chemischen Untersuchungen heute fast überall in Deutschland die „Verbandsmethoden“ maßgebend sind. Vielseitige, gemeinsam von mehreren Verbandsanstalten durchgeführte Untersuchungen führten zu Ergebnissen, die für die landwirtschaftliche Praxis große Bedeutung erlangten.

Seit 1934 gehören dem Verband alle die Untersuchungsanstalten und Versuchsstationen an, die vom Reichsnährstand als landwirtschaftliche Untersuchungsämter anerkannt wurden. Der Verband, der gleichzeitig in „Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungsanstalten“ umbenannt wurde, betreut seitdem nur die Untersuchungs- und Kontrolltätigkeit der ihm angeschlossenen Institute, während die wissenschaftliche Forschungs- und Versuchsarbeit vom Forschungsdienst (Reichsarbeitsgemeinschaften der Landwirtschaftswissenschaft) zusammengefaßt und gefördert wird. In seinen Fachgruppen für Boden-, Düngemittel-, Futtermittel-, Saatgut- und Milch-

untersuchung sucht der Verband die ihm vom Reichsnährstand und anderen Zentralstellen übertragenen Aufgaben zu lösen. Der Verband umfaßt nach Einbeziehung der Anstalten in der Ostmark 68 Untersuchungsämter, in denen rund 370 Wissenschaftler mit annähernd 1500 Mitarbeitern tätig sind. Das Anwachsen der Aufgaben, insbes. auf dem Gebiete einer systematischen Bodenuntersuchung, wird eine weitere Vermehrung dieses Mitarbeiterstabes zur Folge haben. (18)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Dr. H. Amsel, Kiel, Nahrungsmittelchemiker, Mitglied des VDCh seit 1892, Mitbegründer des Bezirksvereins Schleswig-Holstein, langjähriges Vorstandsmitglied, jetzt stellv. Vorsitzender des Bezirksvereins, feiert am 13. Oktober mit seiner Gattin Berta geb. Diehl das Fest der Goldenen Hochzeit.

Ernannt: Doz. Dr. G. Rienäcker, Göttingen, zum beamteten a. o. Prof. für anorgan. Chemie und Technologie und zum Abteilungsvorsteher am Allgemeinen Chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.

Gestorben: Dipl.-Ing. Th. Schmiedel, Aufsichtsratsvorsitzender der C. Schuy Nachf. A.-G., Nürnberg (Salpetersäure-, Schwefelsäure- und Kunstdüngerfabrikation), Gründungsmitglied des jetzigen Bezirksvereins Nordbayern des VDCh, am 16. September im Alter von 66 Jahren.