

ZUSCHRIFTEN**Eine Bemerkung zur Reaktion von Bleichtonen und Bleicherden mit Sudanrot.**

Bei der Bekanntgabe der Ergebnisse von Versuchen zur Klärung der Chemie des Tones wurde von *Carlsdorf u. Müller*¹⁾ die Reaktion von Sudanrot B mit Tonen vom Kaolinit- und Montmorillonittyp beschrieben. Es hatte sich nämlich ergeben, daß Tone vom Montmorillonittyp befähigt sind, mit Sudanrot unter Salzbildung zu reagieren, wobei der Farbstoff unter Veränderung seiner Farbe vom Ton adsorbiert wird. Naturbleicherden, wie Floridin XS oder Floridin XXF färbten sich beim Zusammenbringen mit einer Lösung von Sudanrot in Benzol teilweise dunkelrot-violett bzw. rot und stellenweise blau an, während die künstlich aktivierte, sog. hochaktiven Bleicherden, wie Tonsil, Frankonit oder Clarit, eine blau-grüne Farbe annahmen.

Nun gibt es bisher keine praktisch anwendbare Reaktion, einen Ton, welcher sich zur Herstellung von hochaktiven Bleicherden eignet, von einem für diesen Zweck ungeeigneten Ton zu unterscheiden, und man ist bei der Suche nach Bleichtonen auf mühselige und langwierige Versuche angewiesen. *Eckart* hat zwar nachgewiesen, daß Bleichtone eine speziell verlaufende Entwässerungskurve aufweisen²⁾, und festgestellt, daß die Löslichkeit von Aluminiumoxyd aus dem Gehalt eines Bleichtones als Erkennungszeichen dienen kann³⁾; praktisch haben sich aber diese Methoden kaum einzuführen vermocht, ebensowenig wie eine Röntgenuntersuchung nach *Debye-Scherrer*, welche mit zu großen apparativen Schwierigkeiten verbunden ist, um sie für einen Betrieb geeignet zu machen.

Es wurde deshalb untersucht, ob sich nicht die Sudanrot-Reaktion zu einer solchen Unterscheidung eignet. Hierzu wurde eine ganze Reihe von Tonen mit verschiedenen Mengen Salzsäure und Schwefelsäure aktiviert; zur Prüfung auf Bleichwirkung diente ein vegetabilisches und ein mineralisches Öl. Sowohl die Tone als auch die Bleicherden waren durch Trocknen bei 110—120° praktisch vom umgebenden Wasser befreit und so weit zerkleinert, daß die Tone ein 120-, die Bleicherden ein 200-Sieb restlos passierten. Sie wurden dann in einem größeren Probierglas mit der Sudanrotlösung (Lösung von Sudanrot 7 B in farblosem Paraffinöl + 4 Teile Leichtbenzin) 1 min kräftig geschüttelt; nach dem Absitzen wurde die obenstehende klare Flüssigkeit vorsichtig abgegossen und die Farbe der Substanz beobachtet. Als Ergebnis der vielen Versuche läßt sich folgendes sagen:

1. Tone, welche zur Herstellung von hochaktiven Bleicherden nicht geeignet sind, färben sich hellrot an, wobei deutlich zu bemerken ist, daß nur geringe Farbstoffmengen aufgenommen werden.

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 858, 863 [1938]; diese Ztschr. **51**, 466, 699 [1938]; **52**, 512, 580 [1939]; *G. Müller*: Über das Verhalten von organischen Substanzen an Bleicherden, Leipzig 1938.

²⁾ Diese Ztschr. **44**, 326 [1931].
³⁾ Ebenda **42**, 939 [1929], angegeben nach *O. Kausch*: Das Kieselsäuregel und die Bleicherden, Erg.-Bd., Berlin 1935, S. 45.

2. Die aus solchen Tonen durch Aktivierung hergestellten Produkte, welche für gewöhnlich vegetabilischen Ölen gegenüber eine bescheidene Bleichwirkung aufweisen, jedoch bei Mineralölen vollkommen versagen, nehmen den Farbstoff unter Farbänderung auf, wobei sie sich blaugrün färben. Die Farbe der mit Schwefelsäure hergestellten Produkte ist aber deutlich grünstichiger als die der mit Salzsäure hergestellten. Die aufgenommene Farbstoffmenge ist gering.

3. Tone, welche sich als Rohmaterial zur Herstellung hochaktiver Bleicherden eignen, färben sich rotviolett an. Die aufgenommene Farbstoffmenge ist nicht sehr groß.

4. Die aus solchen Tonen durch Aktivierung mit Salzsäure hergestellten Bleicherden färben sich tiefblau an, während die mit Schwefelsäure hergestellten eine grünlichblaue Färbung aufweisen. Die aufgenommenen Farbstoffmengen sind deutlich größer als in den oben beschriebenen drei Fällen.

Obwohl also nach dem oben Gesagten erhellen würde, daß durch die Sudanrotreaktion eine Unterscheidung zwischen gewöhnlichen Tonen und Bleichtonen möglich ist, so kommen doch Ausnahmen vor, welche zu Trugschlüssen führen können. So wurde z. B. bei zwei Tonen, welche, wie sich nachträglich herausstellte, hochwertige Bleichtone waren, nicht die rotviolette, sondern eine hellrote Anfärbung erhalten. Als Erklärung dieses Umstandes wird vielleicht die kieselgurartige Struktur dieser beiden Tone anzusehen sein. Bemerkt sei noch, daß die beiden Tone sich durch verhältnismäßig hohen Kalkgehalt auszeichnen. Dieser wird aber wohl kaum die Ursache der hellroten Färbung sein, da ja *Müller* gefunden hat⁴⁾, daß sowohl $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als auch CaO sich rotviolett anfärben.

Von anderen Sudanfarbstoffen wurde noch Sudanorange G untersucht, dessen Lösung, welche ebenso bereit war wie die des Sudanrots, durch hochaktive Bleicherden mit einer schönen roten Farbe aufgenommen wird.

Außer den Sudanfarbstoffen färben auch noch andere Farbstoffe hochaktive Bleicherden unter Änderung der Farbe an; eine wäßrige Lösung von Alizarinblau S-Pulver z. B., welche rot ist, wird von hochaktiven Bleicherden mit blauer Farbe aufgenommen, während das Alizarinrot S-Pulver aus seiner gelben wäßrigen Lösung rot aufgenommen wird. Wie bekannt, handelt es sich bei beiden um Beizenfarbstoffe, welche auf Fasern, je nach der Vorbeize, Farblacke bilden.

Ich glaube nun, daß solche Farblacke auch bei der Anfärbung der hochaktiven Bleicherden entstehen, und daß vielleicht auch im Falle der Sudanfarbstoffe von einer Farblackbildung die Rede sein kann.

*Laboratorium der „Phönix“ R. T., Nagybánya, Ungarn.
Dr. Eduard Erdheim.*

⁴⁾ I. c. S. 48.

VERSAMMLUNGSBERICHTE**Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.****Arbeitstagung in Stuttgart am 25. und 26. März 1941.**

Die Arbeitstagung des Kaiser Wilhelm-Instituts für Metallforschung, zu der die Wirtschaftsgruppe Metallindustrie gemeinsam mit dem Institut eingeladen hatte, war von 400 Teilnehmern besucht, mehr als doppelt soviel gegenüber der letzten Tagung.

Für den an der Teilnahme an der Tagung verhinderten Leiter der Wirtschaftsgruppe Metallindustrie, Bergassessor a. D. *O. Fitzner*, eröffnete Prof. Dr. *W. Köster* die Veranstaltung und hieß die Gäste willkommen. Der Plan, so betonte er, jetzt während des Krieges eine Arbeitstagung zu veranstalten, wo die Arbeitskraft der Mitglieder des Instituts vornehmlich durch wehrwirtschaftliche Fragen in Anspruch genommen sei, sei weniger dem Verstande, als dem Gefühl entsprungen, und der starke Besuch der Tagung beweise ja zur Genüge, daß damit das Richtige getroffen sei. In seinem Rechenschaftsbericht des Instituts wies Prof. *Köster* darauf hin, daß die Zahl der Veröffentlichungen im Kriegsjahr 1940 die bisherige Höchstzahl von 52 erreicht habe.

Die Vorträge waren zu einzelnen Gruppen zusammengefaßt, den Auftakt bildeten Untersuchungen zur

Thermochemie der Metalle.

G. Grube: *Thermochemische Rechnungen auf Grund von Reduktionsgleichgewichten im System Chrom-Nickel.*

Die Beobachtung, daß im Schmelzfluß schwer reduzierbare Oxyde bei Gegenwart eines leichter reduzierbaren Oxydes selbst leichter reduziert werden, wird beispielsweise bei der hüttenmännischen Gewinnung von Ferromangan und Ferrochrom ausgenutzt. Die Ursache für diese Erleichterung liegt in den zwischen dem Eisen und dem unedleren Metall bei der Legierungsbildung wirkenden Affinitätskräften. Ganz entsprechend liegen die Verhältnisse im festen Zustande bei Mischkristallbildung.

Zur Bestimmung der Affinitäten und Bildungswärmen bei der Legierungsbildung in Systemen mit Komponenten verschiedener Edelkeit kann man folgendermaßen verfahren. Man bestimmt einmal den Dampfdruck des Sauerstoffs über dem reinen Oxyd des schwer reduzierbaren Partners und zum anderen über verschiedenen Gemischen dieses Oxydes mit dem edleren Metall. Aus diesen Größen ergibt sich die Affinität der Oxydbildung zu:

$$\Delta \bar{F}_1 = RT \cdot \ln p_1$$

$$\Delta \bar{F}_2 = RT \cdot \ln p_2$$

und aus der Differenz die Affinität der Legierungsbildung zu:

$$\Delta \bar{F} = \Delta \bar{F}_1 - \Delta \bar{F}_2 = RT \cdot \ln p_1/p_2$$

Ganz entsprechend erhält man die Wärmetonung der Legierungsbildung aus der Differenz der nach *van't Hoff* bzw. *Nernst* berechneten Wärmetonungen der Oxydbildung. Die so abgeleiteten Daten beziehen sich auf die Auflösung eines g-Atoms der aus dem Oxyd reduzierten unedleren Komponente in sehr viel einer Legierung bestimmter Konzentration, so daß der Vorgang ohne Konzentrationsänderung verläuft; es sind also partielle Größen. Die integralen Werte ergeben sich in bekannter Weise daraus durch graphische Integration innerhalb der Grenzen des Homogenitätsgebietes.

Es wird über Versuche am System Chrom-Nickel berichtet, die gemeinsam mit Dipl.-Ing. *Flad* in Weiterführung einer mehr orientierenden Untersuchung mit Dr. *Ratsch* durchgeführt wurden, über die bereits berichtet wurde¹⁾. Da die unmittelbare experimentelle

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. **50**, 914 [1937].