

eine funktionelle Abhängigkeit zwischen Erweichungspunkt und mittlerem Molekulargewicht. Die aus der Mangelzeit des 1. Weltkrieges stammende Einstufung des Cumaronharzes als Ersatzstoff ist völlig abwegig.

H. EISENLOHR, Frankfurt: *Eigenschaften verschiedener Stein-kohlen-schweleere.*

Auf Veranlassung des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau wurde ober-schlesische Kohle der Oheimgrube (Kattowitz) nach verschiedenen Heizflächen- und einem Spülgasverfahren versehwelt. Ein Vergleich der Heizflächenteere zeigte keine Abweichungen hinsichtlich Zusammensetzung und Ausbeute. Dagegen gab die Spülgasschwelung gegenüber den Heizflächenschwelungen eine höhere Teerausbeute mit einem größeren Benzin- und Pechgehalt.

O. ROSAHL, Oberhausen: *Unsere Einsicht in das Wesen der Verbrennung.*

W. FUCHS, Aachen: *Schwefel in der Kohlepyrolyse.*

Bei der Verkokung bleibt der Kohleschwefel etwa zur Hälfte im Koks zurück, ungefähr 3% gehen in den Teer und 45 bis 50% in das Gas. Die Hauptmenge 94-97% des Gaschwefels liegt als Schwefelwasserstoff vor, daneben sind geringe Mengen von Schwefelkohlenstoff und Spuren von Kohlenoxysulfid, Mercaptanen und Thioäthern vorhanden. Es wurde thermodynamisch geprüft, welche Gleichgewichte ausgehend vom System Kohle und Schwefel bei der Verkokung in Betracht kommen. Bei tiefen Temperaturen sind eine Anzahl gasförmiger Schwefel-Verbindungen beständig, im Temperaturbereich der Verkokung aber nur Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff. Mercaptane und Sulfide zerfallen in Olefine und Schwefelwasserstoff oder sogar in die Elemente. Die Spuren der neben Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff noch vorhandenen organischen Schwefel-Verbindungen sind einmal durch die Gleichgewichtskonzentrationen der berechneten Reaktion gegeben, zum anderen stammen sie daher, daß die Einstellung der Gleichgewichte Zeit erfordert, die während der Verkokung nicht immer zur Verfügung steht.

Unterhalb 500° C liefern Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor, Phosphor und Brom flüchtige Schwefel-Verbindungen. Zwischen 500 und 1000° C flüchtige Verbindungen geben Bor, Silicium, Arsen, Antimon und Wismut. Durch Ketten- und Ringbildung besteht die Möglichkeit, daß sich neben flüchtigen auch eine ganze Reihe schwer- und im Temperaturgebiet der Verkokung sogar nichtflüchtiger Schwefel-Verbindungen bilden. So wenn etwa einzelne Kohlenstoffatome eines Graphitgitters durch Schwefel ersetzt sind.

Der Schwefel-Gehalt des Kokses könnte auch durch Vermittlung aschenbildender Mineralsubstanzen gesteigert werden. Eine direkte Veränderung des Schwefel-Gehaltes der Festphase wäre durch die thermodynamisch gleichfalls gut mögliche Reduktion von Pyrit oder Eisensulfid mittels atomarem oder naszierendem Wasserstoff zu erreichen.

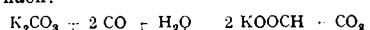
H. MÜLLER-NEUGLÜCK, Essen: *Einfluß von Schwefel und Phosphat auf die Ansatzbildung von Kesselheizflächen.*

Die chemischen Umsetzungen, die bei der Verschmutzung von Kesselheizflächen eine Rolle spielen, konnten analytisch geklärt werden. Es wurde ein neuer Arbeitsgang vorgeschlagen, der auf der gesonderten Untersuchung der verschiedenen Ansatzschichten beruht. Die tatsächlichen Ansatzreger sind nämlich auf der Rohroberfläche zu suchen. Am Aufbau der Kesselverschmutzungen sind in erster Linie der aus der Kohle stammende Schwefel und Phosphor beteiligt. Bei der Steinkohle spielt insbes. die Umsetzung des Pyrits mit Aluminiumsilicaten in reduzierender Atmosphäre eine Rolle. Außerdem entstehen aus organisch und an Tonerde gebundenem Phosphor unter den vorliegenden Bedingungen Schwefelphosphor-Verbindungen. Schließlich wirken noch die leicht verdampfenden Alkalialze und Taupunktsunterschreitungen durch Schwefeltrioxyd mit. Bei Braunkohlen spielt neben evtl. vorhandenen Alkalialzen der Gips die Hauptrolle als Verschmutzungserreger.

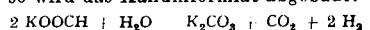
H. HEUMANN, Aachen: *Einige neuere wissenschaftlich interessante Synthesen ausgehend vom Kohlenoxyd.*

P. ROYEN, Frankfurt: *Der Reaktionsmechanismus der Kohlenoxydgas-Konvertierung an alkalisierte Aktivkohle.*

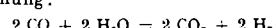
Im Temperaturgebiet von 200-250° C findet an der reinen Kohle praktisch keine Konvertierungsreaktion statt. Tränkt man die Kohle (nach vorangegangenem Anheizen im Hochvakuum) mit Kaliumcarbonat-Lösung, so tritt bis zu einer Grenze eine dem steigenden Kaliumcarbonat-Gehalt proportionale Aktivierung in Bezug auf die Konvertierungsreaktion ein. Beim Maximum der Konvertierungsleistung wird das gesamte Kaliumcarbonat nach:



in Kaliumformiat überführt. Ersetzt man, nachdem ein konstanter Konvertierungsumsatz erreicht ist, das Kohlenoxyd im überströmenden Gas durch Stickstoff, so wird das Kaliumformiat abgebaut:



Gesamtreaktionsgleichung:



Die Bildung von Formiat, kann als eine normale unkatalysierte Reaktion aufgefaßt werden, da bekanntlich heiße Kaliumcarbonat-Lösung beim Durchleiten von Kohlenoxyd langsam in Kaliumformiat übergeht. Auf der Kohle verläuft der Vorgang infolge der günstigen Oberflächenverhältnisse wesentlich schneller.

Die zweite Teilreaktion ist eine typische katalytische Reaktion, da die jeweils in sehr kleiner hydrolytischer Gleichgewichtskonzentration vorliegende Ameisensäure katalytisch in Kohlendioxyd und Wasserstoff gespalten wird.

In der *Chemie-Ingenieur-Technik* erscheinen folgende gleichzeitig gehaltene Vorträge: *Fr. Totzek*, Essen: Entwicklung der Vergasung von Kohlenstaub. *H. Leist*, Aachen: Grundlagen der Gasturbintechnik. *H. Becker*, Walsum: Brennstoffvergasung als Hilfsmittel für Aufbereitung und Kraftwirtschaft eines Zechenbetriebes. *W. Petersen*, Aachen: Die Vorgänge bei der Steinkohlenbrikettierung mit Wasser-, Pech-Emulsionen. *G. Lorenzen*, Bochum: Beitrag zur Steinkohleschwelung. *W. Urban*, Gelsenkirchen-Buer: Benzol-Druckraffination. *K. Palleisky*, Bochum: Gasführung der Steinkohle und Möglichkeiten der Grubengasgewinnung. *H. Stratmann*, Bochum: Wirtschaftlicher Vergleich zwischen Setz- und Zyklonwäsche. *Sch.* [VB 277]

Zementtagung

19. und 20. April 1951 in Düsseldorf.

G. MUSSGNUG, Oberhausen: *Arbeitsweisen und Arbeitsbedingungen in der amerikanischen Zementindustrie.*

Zwischen der amerikanischen und der deutschen Zementindustrie besteht ein grundlegender Unterschied in den Aufbereitungsverfahren und der Mahltechnik. So wird die Zementrohnmischung weit sorgfältiger aufbereitet als bei uns und bei der Vermahlung der Rohstoffe und des Zementes wird vorzugsweise das Mehrstufensystem angewendet. Die Betriebswirtschaft ist durch den relativ niedrigen Preis für Kohle und Strom und durch die hohen Löhne gekennzeichnet. Der Preis für 1 t Zement entspr. in Amerika etwa 2 t Kohle.

W. WITTEKINT, Wiesbaden-Amöneburg: *Prüfung und Forschung in USA.*

Vortr. berichtet über seine Erfahrungen in amerikanischen Laboratorien und Verarbeitungsstätten von Zement. Das mit reichen Mitteln erbaute Institut der Portland Cement Association ist nicht mit Normenprüfungen belastet. Bei Normungsfragen geben die Verbraucher den Ausschlag. Der Zement wird in USA feiner gemahlen als bei uns. Die Schwierigkeiten eines derartigen Zements im Straßenbau, besonders noch bei weicher Verarbeitung, sucht man durch Zusätze von Luftporenstoffen zu beheben. Interessant ist, daß die USA erst jetzt anfangen, Autobahnen zu bauen und z. Zt. erst 400 km davon fertiggestellt sind. Weit voraus ist man mit Fertigbetonwerken, welche in großen Mengen Fertigbeton mit Festigkeitsgarantie auf die Baustellen liefern.

H. KÜHL, Berlin: *50 Jahre Zementchemie in Theorie und Praxis.*

R. NACKEN, Tübingen: *Mineralsynthesen, insbes. die Quarzsynthese.*

Die Beobachtungen des natürlichen Vorkommens der Mineralien, die Ermittlung ihrer Genese geben Hinweise für eine künstliche Darstellung. So hat sich die Mineralsynthese als eine Spezialwissenschaft entwickelt, die vor 150 Jahren mit Versuchen von *J. Hall* begann. In der hydrothermalen Phase, die für wäßrige Lösungen bei etwa 400 bis 500° C anzusetzen ist, also im kritischen Gebiet des Wassers liegt, sind in der Natur prachtvolle Kristalle, so von Bergkristall und vielen anderen Mineralien entstanden. In diesem Gebiet besitzt das Wasser besondere Eigenschaften, ohne deren genaue Kenntnis ein erfolgreiches Arbeiten nicht möglich ist. Vortr. zeigte einige wichtige Beziehungen auf und berichtete über Forschungen dieser Art an dem so überaus schwer löslichen Quarz. Heute ist es möglich, in wenigen Tagen große, klare Kristalle herzustellen¹⁾, die größte Bedeutung als Schwingquarze besitzen. Sie sind besser als natürliche, weil sie fehlerfreier und unverzwillig sind. Zweifellos birgt die hydrothermale Forschung noch viele Möglichkeiten zur Herstellung technisch wichtiger Kristalle. Mineralisierung, Verkieselung organischer Produkte, die Herstellung von Silicaten und die Behandlung von Kalksandsteinen, von Zement u. a. mit erhitztem Wasserdampf gehören hierher.

K. SPANGENBERG, Heidenheim/Brenz: *Die chemischen und mineralogischen Vorgänge bei der Dampfhärtung der Zemente.*

Die seit 1938 zu verzeichnende Erweiterung unserer Kenntnisse von den bei der Dampfhärtung von Zementmörteln möglichen Neubildungen können noch keine endgültige Antwort auf die Frage nach den in der Praxis tatsächlich gebildeten Produkten geben. Es ist aber möglich, wenigstens für die mengenmäßig wichtigsten Neubildungen der Kalkhydratose eine Reihe von Phasen auszuscheiden, die sich nicht bilden werden, und andere zu nennen, die in Betracht zu ziehen sind, und schließlich solche, die sich bevorzugt zu bilden scheinen.

Für die viel untersuchten Kalkaluminathhydrate ergibt sich, daß diese wahrscheinlich bei der Dampfhärtung von quaternären und polynären Phasen, an deren Aufbau sie wesentlich mitbeteiligt sind, verschwinden.

Als solche Al_2O_3 und Fe_2O_3 enthaltende Kalkhydratose sind uns zur Zeit die Hydrogranate bekannt geworden, deren Auftreten die Verbesserung der Beständigkeit gegen sulfat-haltige Wässer zu verursachen scheint.

Über das Verhalten der besonders bei den normalen Abbindebedingungen der Zemente technisch sicherlich sehr bedeutsamen komplexen hexagonalen Schichtkristalle der Mischkristallphasen aus Kalkaluminat-hydrat bei hydrothermalen Bedingungen wissen wir leider noch nichts.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 542 [1950].

Die Papiersack-Verpackung für 10 Millionen t jährlichen Inlandverbrauch kostet 100 Millionen DM. In den USA werden bereits 50 bis 60% des Zementes unverpackt verschickt. Diese Entwicklung ist durch die Zusammenballung des Zementverbrauchs in Betonwaren- und Fertigbeton-Fabriken begünstigt worden. Auch bei uns muß es möglichst bald gelingen, Betonsteinwerke, Großbaustellen, Großverbraucher und mittlere Verbraucher sowie gegebenenfalls über Zement-Tankstellen sogar Kleinverbraucher mit unverpacktem Zement zu beliefern.

Es stehen heute für Bahnwagen- und LKW-Versand Behälter von 2 bis 4 t Inhalt zur Verfügung wie auch Großbehälter in Walzenform oder

mit eingebauter Luftförderrinne. Die Dyckerhoff Portland-Zementwerke haben für den Nahverkehr Druckbehälter auf LKW mit 5, 10 und 15 t Fassungsvermögen entwickelt, die sich im Zusammenwirken mit geeigneten Baustellensilos sehr gut bewährt haben. Die reinen LKW-Kosten betragen etwa DM 3,50, sie erhöhen sich auf etwa DM 8.- je t Zement, wenn Baustellen-Silos und eine Großumschlagsanlage in weiterer Entfernung vom Zementwerk errichtet werden. Die Aufwendungen sind somit niedriger als für die Verpackung in Papiersäcken.

F. KEIL, Düsseldorf: *Raumveränderungen des Betons als Folge von Zementeigenschaften.*

[VB 278]

Rundschau

Graphit verflüchtigt sich im Vakuum von 0,1 mm Hg bei 1375° C., also etwa 900° unterhalb seines Sublimationspunktes, wenn er zusammen mit Mangansulfid erhitzt wird, wie M. Picon und I. Flahaut mitteilen. Die Substanzen bilden ein azeotropes Gemisch, in welchem die Konzentration des Kohlenstoffs mit steigender Temperatur abnimmt. Bei Drucken über 10 mm Hg sublimiert nur das MnS, erst unter 9,5 mm beginnt auch der Kohlenstoff abzudampfen. Das Sublimat besteht aus amorphem Kohlenstoff, untermischt mit MnS, der Anteil des Kohlenstoffs kann 14% übersteigen. Läßt man den Dampf des Gemisches durch ein elektrisches Feld treten, so wandert der Kohlenstoff zur Anode und wird dort abgeschieden, während das MnS vom Feld unbeeinflußt bleibt. Die genannten Autoren schließen daraus, daß der Kohlenstoff im Dampf des Gemisches ionisiert vorliegt. (Bull. Soc. Chim. France 1950, 1070). — J. (1284)

Das Absorptionsspektrum des dreiwertigen Americiums wurde von B. J. Stofer und Mitarbb. aufgenommen. Die Linien der Spektren der Seltenen Erden entstehen durch Übergänge in der 4f-Elektronen-Schale. Europium hat eine 4f⁶-Konfiguration; sein Analoges, Americium, die 5f⁶-Elektronen-Konfiguration und damit auch einen Singlett-Zustand mit ein oder zwei niedrig-liegenden Anregungszuständen. Bei 0,04 m-Lösungen in 0,5 m Perchlorsäure treten die Linien der 5000 Å-Reihe besonders hervor. Sie liegen bei 5166, 5104, 5070 und 5030 Å und bilden ein nahezu einheitliches Maximum in der angegebenen Konzentration von sehr starker Extinktion; bei zehnfacher Verdünnung kann man die angegebenen Linien erkennen. Weitere schwächere Maxima liegen im Sichtbaren bei 8100 Å und bei 4543, 4287, 4198 und 4018 Å. Bei der Oxydation des dreiwertigen Americiums in carbonat-alkalischer Lösung mit Hypochlorit entstehen alkali-unlösliche Verbindungen des 5-wertigen Americiums. L. B. Werner und J. Perlman fanden, daß das Maximum von 810 mμ nach 720 mμ verschoben wird, das bei 515 mμ bleibt, aber die Extinktion sinkt sehr stark. Die Lösungen sehen farblos aus. Die 5-wertigen Americium-Verbindungen ähneln denen des 5-wertigen Plutoniums und Neptuniums. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 491, 495 [1951]). — J. (1257)

Xylencyanol FF, ein Triphenylmethan-Farbstoff, als Redoxindikator wird von Hazel M. Tomlinson und Mitarbeitern bei der cerimetrischen Titration vorgeschlagen. Mit seinem r_H -Wert von + 0,71 Volt ist es auch geeignet, den Endpunkt der Oxydation des Eisen(II)-cyanids mit Cer(IV)-sulfat anzuzeigen. Man kann also mit diesem Indikator Eisen(II)-cyanid-Titrationen ausführen. Die Farbe des Xylencyanols ist ein rostichiges Blau; die oxydierte Form ist goldgelb. Es gibt die gleichen Titrations-Resultate, wie Ferroin, ist aber billiger. Es wird eine 0,1 proz. Lösung in Wasser hergestellt. Auf 100 ml Titrationslösung genügen 5 Tropfen dieser Lösung. (Analyt. Chemistry 23, 286 [1951]). — J. (1275)

14C-Cyanid aus 14C-Carbonat wird von J. A. McCarter in 90% Ausbeute dargestellt. 1 mMol gepulvertes 14C-Kaliumcarbonat werden mit 1 g Zinkstaub gemischt und im Porzellanschiffchen 4 h auf 650° erhitzt. Während dieser Zeit wird trockenes Ammoniak-Gas über die erhitzte Masse geleitet, in einer solchen Geschwindigkeit, daß das entstehende Wasser sich im vorderen Teile des Verbrennungs-Rohres kondensiert. Nach Beendigung der Reaktion wird im Ammoniak-Strom erkalten lassen. Der Inhalt des Schiffchens wird mit Schwefelsäure zersetzt und die Blausäure in Alkalilauge aufgefangen. Die so erhaltene alkalische Cyanid-Lösung wird sodann verwandt. Höheres Erhitzen des Pottasche-Zink-Gemisches erniedrigt die Ausbeute. Dies an sich lange bekannte Verfahren umgeht bei Anwendung auf markiertes Carbonat alle sonst bei der Darstellung von Cyanid aus Kohlendioxyd auftretenden Schwierigkeiten. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 483 [1951]). — J. (1256)

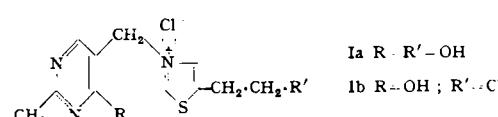
Berylliumnitrat-Lösungen vermögen in der Wärme unlösliche Fluoride zu lösen, wie F. Feigl und A. Schaeffer mitteilen. Be-Ionen haben eine starke Tendenz, das stabile Komplex-Ion $[BeF_4]^{2-}$ zu bilden und durch Fluor-Ion markierte Reaktions-Systeme zu demaskieren. Beryllium-silicate und Metall-Beryllium-Legierungen gehen beim Schmelzen oder Sintern mit Kaliumbifluorid in Kalium-Fluoberyllate über. Diese Reaktionen erlauben wichtige Vereinfachungen bei der gravimetrischen Analyse des Flußspats und Kryoliths. In Fluoriden lassen sich damit auch Phosphat, Molybdat und Wolframat nachweisen, ebenso Eisen und Titan. Zum Nachweis von Beryllium in Mineralien, Erzen und Legierun-

gen werden einige Milligramm des zu untersuchenden Materials mit Kaliumhydrofluorid geschmolzen, die Masse in Wasser gelöst und im Filtrat Beryllium tüpfelanalytisch mit Chinalizarin nachgewiesen. (Analyt. Chemistry 23, 351 [1951]). — J. (1274)

Zur histochemischen Auffindung von Barium und Strontium eignet sich nach D. F. Waterhouse die empfindliche Rhodizonat-Methode. Die Gewebe werden in neutralem Formol-Alkohol fixiert und dann 30–60 min in eine frisch bereitete Lösung von Natrium-rhodizonat vom pH 7 gelegt. Überschüssiges Reagens wird mit Alkohol ausgewaschen. Barium und Strontium erzeugen intensiv rote Verbindungen am Orte ihres Vorhandenseins. Durch Chromat können beide voneinander unterscheiden werden, da Bariumchromat weniger löslich ist, als Barium-rhodizonat, im Gegensatz zu der entspr. Strontium-Verbindung. Behandlung mit Kaliumchromat vor der Fällung mit Rhodizonat verhindert die Bildung des Farbstoffes, gebildeter Farbstoff kann auch durch Chromat wieder gelöst werden. Die beiden Erdalkalimetalle finden sich in charakteristischer Verteilung im Insektenkörper und im Knochen, zu dessen Bildung sie notwendig sind. (Nature [London] 167, 358 [1951]). — J. (1291)

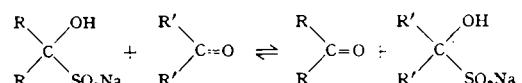
Silbernitrat als Test für ortho- und para-Diphenole wird von B. S. Wildi vorgeschlagen. Ganz allgem. reagieren aromatische Substanzen mit zwei oder mehr in ortho- oder para-Stellung stehenden phenolischen Hydroxyl-Gruppen mit neutraler Silbernitrat-Lösung unter Bildung eines Silberspiegels und Oxydation zu farbigen Substanzen. Mono- und Meta-Diphenole reagieren nicht, aber auch nicht solche o- und p-Diphenole, die alkohol-unlösliche Silbersalze geben, wie z. B. Rutin und Quercetin. Testreagens ist eine Lösung von 1 g $AgNO_3$ in 8 ml Wasser. 5–10 mg der zu untersuchenden Verbindung werden in 5 ml 90 proz. Alkohol gelöst, 3 Tropfen der $AgNO_3$ -Lösung zugegeben und die Mischung 15 min geschüttelt. Bei nur schwach positiver Reaktion wird das Reagensglas 1 min in 60° warmes Wasser getaucht. Silberspiegel und Färbung der Lösung deutet auf die genannten Substanzen. (Science [New York] 113, 168 [1951]). — J. (1293)

Eine vereinfachte Methode zur Darstellung des Oxythiamins (Ia) beschreibt H. N. Rydon. 3-Amino-pyrimidine lassen sich leicht in die entspr. 3-Oxy-Verbindungen umwandeln durch Kochen mit verdünnten Säuren



6-stünd. Behandlung von Thiamin mit siedender 5n-Salzsäure ergibt in 80 proz. Ausbeute 3-Oxythiamin, das aus Methanol/Äther umkristallisiert wurde. Fp 195° (Zers.), Dipikrat, Fp 111°. Behandelt man Aneurin mit konz. Salzsäure im Bombenrohr, erhält man Chlor-oxy-thiamin (Ib). Oxythiamin ist von Interesse als Antagonist des Vitamins B_1 , in neuester Zeit aber bes. als Vorbeugungsmittel gegen das Poliomyelitis-Virus. (Jones, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 69, 459 [1948]; Biochem. J. 48, 383 [1951]). — J. (1266)

Um-Oxsulfonierungen nennt J. Monche die Reaktion von Oxsulfonsäure-Gruppen mit Carbonyl-Gruppen nach:



analog zur Um-Esterung. Diese Reaktion kann bei Verwendung von Oxsulfonsäuren gefärbte Substanzen zur quantitativen Bestimmung von Carbonyl-Verbindungen dienen. Eine solche Sulfonsäure ist die Bisulfit-Verbindung des Phenolphthaleins, $C_{19}H_{18}O \cdot COONa \cdot ONa \cdot SO_3Na$, aus Phenolphthalein-Natrium und Bisulfit-Lauge in Alkohol. Sie stellt ein gelblichweißes Pulver dar. Mit Aceton entsteht Phenolphthalein zurück, das kolorimetrisch gemessen wird. Die Meßgrenze beträgt 4–80 γ Aceton/ml. Andere analoge Verbindungen von Oxyfuchsonen wurden dargestellt, die aber weniger empfindlich sind. (An. Fis. Quim. 47 B, 43 [1951]). — J. (1285)