

A. RITTEGEN, Trier: Das Dilatometer und seine Anwendung in der keramischen Industrie.

Vortr. behandelt die hauptsächlichen dilatometrischen Forschungsarbeiten, die Arten der Dilatometer bis 1100° C, den Unterschied zwischen Chevenard- und Bollenrath-Dilatometer und die Arbeitsweise bei letzterem. An 47 Lichtbildern wurde die praktische Anwendung des Dilatometers gezeigt, und zwar

1) zur Untersuchung der Rohstoffe: Kaoline und Tone, Bentonit und Glimmer (Erklärung ihrer Dehnung und Schwindung im Zusammenhang mit ihrer Konstitution); Kurven zweier Kaoline vom ungebrannten Zustand bis zu 1000° C gebrannt; Kurven der immer auf dieselbe niedrige Temperatur vorgebrannten Kaoline und Tone mit Glühverlust; Kieselsäure-Umwandlungen in Tonen in Abhängigkeit von Temperatur, Brenndauer und Atmosphäre; Einfluß der Kornfeinheit bei Quarz und Pegmatit sowie Wirkung steigenden Pegmatitzusatzes auf Ton; Ausdehnung von Pegmatit, sowie von Quarz und Pegmatit und deren Einfluß auf verschiedene Tone im Verhältnis 1:2; Quarzgehalt nach der rationellen Analyse und Wärmeausdehnungskoeffizient bei der gleichen niedrigen Temperatur;

2) zur Untersuchung von Rohmassen: Ausdehnung von Steingut- und Porzellanmassen und Glasuren; Feuchtigkeitsrohrkurven von Fußbodenplattenmassen verschiedenster Art; Feuchtigkeitsrohrkurven von Fußbodenplattenmassen einer Zusammensetzung mit verschiedener Feuchtigkeit; Beispiele für die Herstellung günstiger Massenmischungen für den Tunnelofen; Mischen von Massen unter Berücksichtigung der Ausdehnungskoeffizienten; Problem Füllmasse-Deckmasse in der Fußbodenplattenindustrie; Auswirkung des Plattendruckes innerhalb einer Platte; Fußbodenplatten gleicher Farben von vier verschiedenen Werken in Rohkurven.

3) zur Untersuchung von gebrannten Massen (Zwischen- und Fertigprodukten). Kurven für Steingut- und Porzellanmassen, vorgebrannt bei SK 3a, 5a, 8 und 11, ferner für Hartporzellan und Sanitätporzellan, wobei letzteres sowohl in Einfach- als auch in Doppelformen gegossen wurde; Kurven gebrannter Fußbodenplatten von neun Fabriken nach Farbe und Ofen geordnet; Kurve derselben Fußbodenplatten in zwei Werken gebrannt bei gleicher Temperatur (Einfluß der Ofeneinstellung). Wirkung verschiedenen Preßdrucks in gebrannten Fußbodenplatten; Wirkung schwachen Preßdrucks und Schwachbrandes in gebrannten Fußbodenplatten; Fabrikationsfehler bei Fußbodenplatten (Abblättern, Entmischung, Farbänderung); Feuchtigkeitsdehnung von Wandplatten.

Zusammenfassend vertritt Vortr. die Meinung, daß das Dilatometer eine nützliche Ergänzung der bisherigen Methoden zur Rohstoff- und Massenuntersuchung und Überwachung des Fabrikationsablaufes, insbesondere aber zum Aufsuchen von Fehlern werden wird.

E. MAASE, Aachen: Die Wärmebilanz keramischer Brennöfen.

Die bei metallurgischen Öfen angewendeten wärmetechnischen Begriffe lassen sich nicht ohne Weiteres auf die Brennvorgänge in der Keramik übertragen. Eindeutige Begriffsbestimmungen sind aber Voraussetzung einer planmäßigen Arbeit auf dem Gebiet der keramischen Wärmetechnik. Am einfachsten lassen sich diese Begriffsbestimmungen am Beispiel einer Wärmebilanz durchführen.

Der wichtigste und einer Klärung am meisten bedürftige Begriff ist der der Nutzwärme. Die allgemein übliche Definition als „die aus der Beheizung in das Wärmegut übergegangene Wärmemenge“ führt bei den stetig betriebenen Brennöfen der Keramik mit innerem Wärmeaustausch zu widersinnigen Ergebnissen, wenn man sie auf das ganze Ofensystem, bestehend aus dem Brennofen und der Kühlzone, anwendet. Die Begriffe „Nutzwärme“ und „Wirkungsgrad“ lassen sich nur dann richtig erfassen, wenn man Brenn- und Kühlvorgang getrennt betrachtet. An einem Tunnelofen und einem Rundofen für Porzellan wird die Aufstellung einer solchen getrennten Bilanz erläutert.

Wärmetechnische Vergleiche verschiedener Öfen können nur dann angestellt werden, wenn man die spezifische Raumbelastung, ausgedrückt in $\text{kg/m}^3 \text{h}$, berücksichtigt.

F. LECHNER, Sinzig: Brennstoffverbrauch und Wärmebilanzen von keramischen Öfen.

Der Brennstoffnot kann durch Verwendung zweckmäßiger Öfen, durch richtige Betriebsweise und Ausnutzung aller wärmetechnischen Erfahrungen und Sparmöglichkeiten begegnet werden. Erfahrungsgemäß weist der Brennstoffverbrauch für den gleichen Zweck z. B. für 1000 kg einer bestimmten Ware gewaltige Unterschiede auf, je nach Bauart, Größe und Kapazitätsausnutzung der Öfen. Die modernen Mittel der Ofenüberwachung sollten in allen Betrieben angewandt werden.

L. [VB 337]

Rundschau

Die kosmische Ultrastrahlung enthält Kerne schwerer Elemente, berichtete Dr. H. Yagoda auf der Jahrestagung des Amerikanischen Physikalischen Institutes. Sie seien jedoch nur selten und würden nur bis in die oberste Schicht der Atmosphäre vordringen. Es kämen Kerne vor von Zinn und vermutlich auch Argon und Neon. Die in der kosmischen Primärstrahlung beobachteten Partikelchen sollen außerordentlich hohe Energien besitzen. (Amerika-Dienst). —Bo. (328)

^{60}Co in Einheiten von 1000 Curie mit der γ -Strahlenenergie von 1,17 und 1,33 MeV wurden von dem Atomic Energy Projekt des National Research Council of Canada für experimentelle und klinische Zwecke hergestellt. Die Präparate sind 0,5 Zoll dick und haben 1 Zoll Durchmesser. Die Aktivität je g beträgt 20–60 Curies. (Nature [London] 168, 1035 [1951]). —Bo. (325)

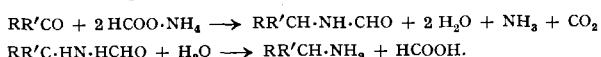
Radioaktiver Schnee durch Atombombenexplosion. Radioaktive Seltene Erden, sowie Barium- und Strontium-Isotope enthielt radioaktiver Schnee, der am 6. Febr. 1951 in Ann Arbor, nahe Detroit (USA) fiel. Ursache der Radioaktivität des Schnees war die Atomexplosion in Las Vegas am 27. Jan. 1951, etwa 1000 km entfernt. Die β - γ -Aktivität von Schnee, der am 1. Febr. 1951 in Rochester N. Y. geprüft wurde, betrug $5,4 \cdot 10^{-7} \mu\text{e/cm}^2$; die durchschnittliche Halbwertszeit wurde zu etwa 90 h bestimmt. (NSA. 5, 851, 922 [1951]). —Bo. (326)

Die Bestimmung des Bleis und seine Trennung von Wismut, Antimon, Zinn und anderen verunreinigenden Elementen nimmt S. Kallmann durch Fällen des Metalls als Chlorid mit Chlorwasserstoff als 2 proz. Lösung in n-Butylalkohol vor. Die salpetersaure Analysen-Lösung wird zur Trockene gebracht, mit HCl abgeraucht und zu den trockenen Salzen 50 ml des Reagenzes gegeben. Die Lösung erhitzt man 5 min zum Sieden, kühl ab und filtriert den Niederschlag von Bleichlorid durch einen Frittentiegel. Das Blei-

chlorid wird bei 105° getrocknet und gewogen. Im Filtrat fällt man nach dem Abrauchen mit Salpeter- und Perchlorsäure das Wismut als Oxychlorid (empir. Faktor 0,8000). Ebenso verfährt man mit Legierungen. Diese werden am besten mit Wasserstoffperoxyd aufgeschlossen und dann Antimon und Arsen durch mehrmaliges Abrauchen mit konzentrierter Salzsäure verflüchtigt. Der Fehler beträgt $\pm 0,5\%$. (Analyst. Chemistry 23, 1291 [1951]). —J. (341)

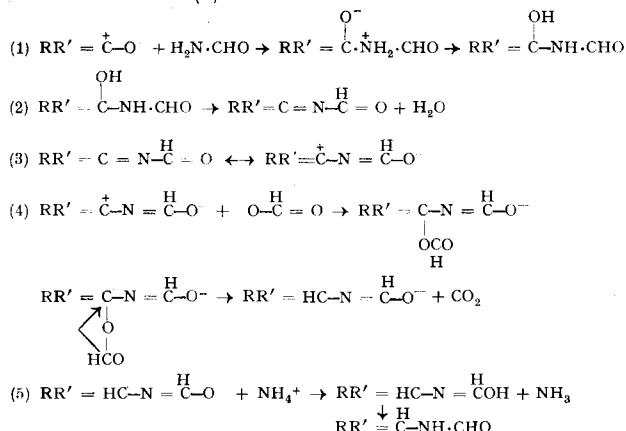
Zahlreiche Indium-organische Verbindungen, die recht empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit sind, stellten F. Runge und Mitarbeiter durch Reaktion von Indiumhalogenid mit der entspr. Grignard-Verbindung in ätherischer Lösung her. So wurde z. B. erhalten aus Methyl-magnesiumchlorid und Indiumchlorid Trimethylindium-ätherat (2 In $(\text{CH}_3)_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, wasserhelle Flüssigkeit, $\text{Kp} 139^\circ$, $\text{Fp} -15$, an der Luft heftige Zersetzung). Hergestellt wurden ferner Triathylinium ($\text{Fp} -32^\circ$, $\text{Kp} 144^\circ$), Tripropylinium ($\text{Fp} -51^\circ$, $\text{Kp} 178^\circ$), Tri-n-nonylinium (leicht gelber Sirup), Diphenyl-indiumbromid ($\text{Fp} > 315^\circ$, farblose, rhomb.-prismat. Kristalle). Di- γ -naphthyl-indiumbromid (aus Benzol farbl. Kristalle, ohne Fp). Natriummethylat-Lösung mit Indiumchlorid gab nach Umsatz und Reinigung weiße, durchsichtige Kristalle von Indium-trimethylat ($\text{Fp} 250^\circ$). (Z. anorg. u. allgem. Chem. 267, 39 [1951]). —Bo. (327)

Die Leuckart-Reaktion ist die reduktive Aminierung von Aldehyden oder Ketonen mit (substit.) Formamid und Ameisensäure bei ca. 125° zu primären (sek. oder tert.) Aminen nach der Gleichung



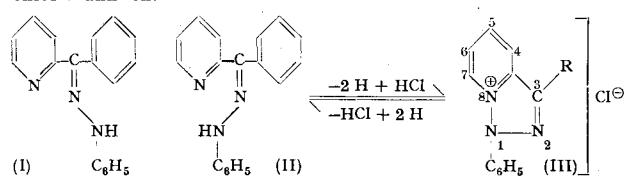
C. P. Pollard und D. C. Young geben folgenden Mechanismus für diese bimolekulare Reaktion an, der die experimentellen Befunde der Reaktion unter verschiedenen Bedingungen erklärt: Zunächst

wird Formamid an das Carbonyl-C addiert (1), bei der Reaktions-temperatur wird Wasser abgespalten (2) und das Reaktionsprodukt, das in den beiden Resonanzformen (3) vorliegt, durch Ameisensäure, die durch das in (2) entstandene Wasser und Formamid gebildet wird, nach primärer Addition von Formiation reduziert (4). Schließlich gibt das Ammonium-Ion ein Proton ab, und es entsteht das Amin (5).

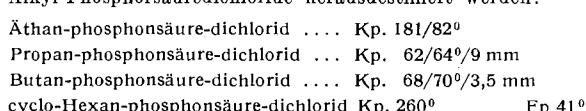


(J. Org. Chemistry 16, 661 [1951]). — J. (306)

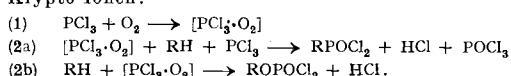
2-Benzoylpyridin-phenylhydrazone erhielten *R. Kuhn* und *W. Münzing* in den stereoisomeren syn- und anti-Formen. Pyridinaldehyd-2 wird mit Phenyl-magnesiumbromid umgesetzt, das Carbinol mit Bichromat oxydiert und die Carbonyl-Verbindung mit Phenylhydrazin kondensiert. Durch Chromatographie an Aluminiumoxyd lassen sich die Stereoisomeren trennen: mit Benzol-Ligroin 3:7 eluiert man zunächst die anti-Form (I), mit Alkohol dann die syn-Form. Das anti-Benzoyl-pyridin-phenylhydrazone kristallisiert in gelben Nadeln, F_p 77° und absorbiert langwelliger (375 $\mu\mu$) als die syn-Verbindung, sechseckige Blättchen, F_p 143°, λ_{max} 355 $\mu\mu$. Nur letztere reagiert mit Bleitetraacetat unter Bildung von 1,3-Diphenyl-8-aza-indazolium-Salzen (III, $R = \text{C}_6\text{H}_5$). Diese kristallisieren in farblosen Nadeln, sind hygrokopisch und schmecken bitter. Sie verhalten sich wie Salze echter quaternärer Ammonium-Basen, ihre wässrigen Lösungen reagieren neutral. Durch Reduktionsmittel in schwach alkalischen Medium werden sie durch reduktive Ringöffnung, analog den Formazanen, in die entspr. gefärbten Phenylhydrazone zurückverwandelt. Der dabei auftretende optische Effekt ist aber zu gering, als daß diese Stoffe als Reduktions-Indikatoren dienen könnten. Toxikologisch verhalten sie sich dem Triphenyl-tetrazoliumchlorid ähnlich.



Alkan-phosphonsäure-dichloride, Alk.- POCl_2 , entstehen bei der Umsetzung von Alkanen mit Phosphortrichlorid in Sauerstoff, wie *R. Graf* fand. Gemische eines gesättigten aliphatischen oder cyclischen Kohlenwasserstoffs nehmen Sauerstoff begierig in einer exothermen Reaktion auf. Aus dem Reaktionsgemisch konnten die Alkyl-Phosphorsäuredichloride herausdestilliert werden:

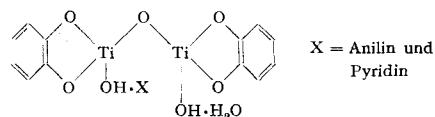


Die Dichloride hydrolyseren beim Erhitzen mit Wasser unter Bildung der entspr. Phosphorsäuren. Der Phosphor ist in den bemerkenswert thermostabilen Substanzen außerordentlich fest gebunden. Nur beim Behandeln mit Phosphor-pentachlorid kann die C-P-Bindung gesprengt werden, und es entstehen die entspr. Chloralkyle. Die übrigen Reaktionen der Alkylphosphonsäuredichloride unterscheiden sich nicht von denen der Säurechloride. Die Reaktion verläuft nach dem folgenden Schema, vermutlich über Krypto-Ionen:



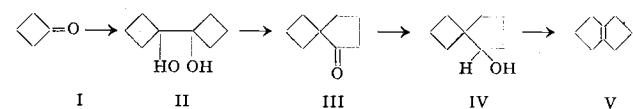
Wie aus 2a und b hervorgeht, entsteht neben dem Phosphonsäuredichlorid (a) auch das Esterchlorid (b) — in erheblicher Menge beim Arbeiten unter Druck. — Der Reaktion sind alle gesättigten Kohlenwasserstoffe der aliphatischen und alicyclischen Reihe zugänglich. Sie läßt sich auch auf Fettsäure-Derivate, Äther und ungesättigte Kohlenwasserstoffe übertragen. (Chem. Ber. 85, 9 [1952]). — J. (337)

Eine Nachweismethode für Endiole und Enole der 1,3-Diketone geben *F. Weygand* und *E. Czendes* an. In Pyridin-haltiger Methanol-Lösung geben Endiole und Verbindungen, die unter den Reaktions-Bedingungen zu Endiolen reduziert werden können, mit Titan(III)-chlorid-Lösung beim Schütteln mit Luft rote Färbungen oder Niederschläge. Die Konstitution der entstehenden Titan(IV)-Komplexe wurde beim Brenzkechin näher untersucht. Es sind Verbindungen mit der Oxy-dititan-Gruppierung, die durch Anilin oder Pyridin stabilisiert werden.



Die Enole der 1,3-Diketone reagieren mit TiCl_3 in Methanol bei Vermeidung einer Oxydation und geben grün bis blau gefärbte stark luftempfindliche Titan(IV)-Komplexe, die beim Stehen in die gelben Titan(IV)-Verbindungen übergehen. Endiole lassen sich mit der beschriebenen Titan-Reaktion auch auf Papierchromatogrammen nachweisen. Die Endiol-Verbindungen erscheinen als beständige orange Flecke auf farblosem Grund. Die Nachweis-Grenze liegt bei 0,5 bis 1 γ absolut. (Chem. Ber. 85, 45 [1952]). — J. (335)

Eine Synthese des 7,8-Dehydro-pentalans (V) — Bicyclo-(0,3,3)-octen-(7,8) beschreibt *E. Vogel*. Cyclobutanon (I) wird mit amalgamiertem Aluminium zu cyclo-Butan-pinakon (II), F_p 90° reduziert. Dies lagert sich mit verdünnten Säuren leicht in sein Pinakolin, cyclo-Butan-spiro-cyclo-pentanon (III), K_p , 68°, Oxim, F_p 68°, um, da dabei aus dem gespannten Vier-Ring ein spannungsloser Fünf-Ring entsteht. Mit Natrium in feuchtem Äther entsteht der Alkohol (IV), K_p , 84—85°. Die Retro-pinakolin-Umlagerung, die mit Zink-chlorid ausgeführt wurde, gibt einen Kohlenwasserstoff, K_p 140—41°, dessen Konstitution als (V) aus seinen Reaktionen folgt: Mit Nitrosylchlorid entsteht ein monomeres, dunkelblaues Nitrosochlorid, es enthält also drittäre Kohlenstoff-Atome (*A. v. Baeyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 436 [1894]). Mit Osmiumtetroxyd entsteht ein Diol vom F_p 55—56°. Das theoretisch neben 7,8-Dehydro-pentalan zu erwartende cyclo-Butenyl-cyclo-butanol gibt ein weißes Nitroso-chlorid, Bis-cyclo-butyliden bei der Oxydation mit OsO_4 cyclo-Butan-pinakon. Beide Verbindungen lassen sich also ausschließen.



(Chem. Ber. 85, 25 [1952]). — J. (339)

Die Entsalzung von salzhaltigen Lösungen neutraler Aminosäuren nehmen *M. Brenner* und *Ruth Frey* mit Ionenaustauschern vor. Die stark sauren oder basischen Austauscher sind dazu naturgemäß nicht geeignet, da sie auch die Aminosäuren absorbieren. Verwendet wurden daher die schwachen Austauscher Amberlite IR-4 B als basischer und Amberlite IRC-50 als saurer. Die Lösung der Aminosäuren wird im Kreislauf durch ein System gepumpt, das aus zwei Austauscher-Säulen besteht, von denen die eine den schwach sauren, die andere den schwach basischen Austauscher enthält. Dadurch wird deren Reaktionsträgheit überwunden. Nach der Entsalzung enthält die basische Säule die Anionen, die saure die Kationen der ursprünglichen Salze; die neutralen Aminosäuren bleiben in Lösung. Nach dem gleichen Prinzip wurde auch die Gruppentrennung der Aminosäuren in Eiweißhydrolysaten ausgeführt. Dabei werden die sauren Aminosäuren als Anionen (an der basischen Säule), die basischen, evtl. mit Ausnahme des Histidins, als Kationen absorbiert. Die Nachteile, die der Methode anhaften, sind solche, die durch die molekulare Adsorption bedingt sind. Innerhalb der Grenzen ihres Anwendungsbereichs scheint die Methode aber den übrigen, ähnlichen, überlegen zu sein. (Helv. Chim. Acta 34, 1701 [1951]). — J. (340)