

Werden Tonminerale bzw. Tone in wäßrigen Lösungen von Fluoreszenzfarbstoffen suspendiert, so adsorbieren die Tonteilchen den Farbstoff und färben sich dabei gut und unterschiedlich an. Um eine gute Anfärbung zu erreichen, müssen nach den bisherigen Versuchen Amino-Gruppen in der Moleköl vorhanden sein.

Es wurden Kaolinit, Fireclay-Mineral, Halloysit, Illit und Montmorillonit (Ca- und Na-Bentonit) u. a. mit Acridingelb, Acridinorange, Berberinsulfat, Auramin, Rhodamin B und Thioflavin angefärbt. Eosin und Fluorescein, die keine Amino-Gruppe enthalten, färben nicht. Die Menge des aufgenommenen Farbstoffes nimmt von Kaolinit zu Montmorillonit in der angegebenen Reihenfolge zu und erreicht bei Montmorillonit 60 Gew.-%. Die maximale Farbstoffaufnahme der verschiedenen Tonminerale nimmt in der gleichen Reihenfolge zu wie der Enst-Wert (Wasserbindevermögen) und der S-Wert (Summe der austauschfähig gebundenen Kationen).

Beim Montmorillonit werden Farbstoffmoleküle u. a. von Acridingelb, Acridinorange, Berberinsulfat zwischen den Silicatschichten eingelagert. Dabei ändert sich der Schichtabstand $d(001)$ von etwa 16 Å weder beim Trocknen noch unter Wasser.

Durch verschiedene Farbstoffe, Farbstoffkonzentration und Färbedauer ist es möglich, die Tonminerale auch in Mischungen unterschiedlich anzufärben. Es wird sich heraus vielleicht eine Methode entwickeln lassen, die eine einfache und rasche Identifizierung von Tonmineralien, z. B. in Tonen, ermöglicht.

H. SCHLEGEL, Clausthal: Beitrag zur Frostbeständigkeit keramischer Erzeugnisse.

Nach einer Kritik an den gegenwärtigen Verfahren zur Bestimmung der Frostbeständigkeit keramischer Erzeugnisse, dem Frostversuch nach DIN 105 und der graduellen Wasseraufnahme nach DIN 52104 berichtete der Vortr. über Dehnungs-Schwindungs-Messungen an wassergesättigten Probekörpern der Abmessung $40 \times 10 \times 10$ mm im Temperaturbereich von $+15^{\circ}\text{C}$ bis -15°C^1 . Das am Institut für Steine und Erden entwickelte Frostdilatometer besteht aus einem Kühlaggregat und der Meßeinrichtung, die Längenänderungen auf $1/10 \mu$ genau anzeigt. Für die Untersuchungen wurden Probekörper aus verschiedenem Ziegelmaterial, deren Frostbeständigkeit bzw. -empfindlichkeit teilweise bekannt war, herangezogen. Die Ergebnisse der Längenausdehnungen wurden graphisch als Temperatur-Schwindungs-Zeit-Diagramm und als Temperatur-Schwindungs-Dehnungs-Diagramm dargestellt. Auf Grund der unterschiedlichen Dehnungs-Schwindungskurven lassen sich die Ziegel in 4 Gruppen einteilen: I: sehr gut frostbeständig, II: frostbeständig, III: mäßig frostbeständig, IV: nicht frostbeständig.

Gruppe I: Keine Überschneidung der Abkühlungs- und Aufheizungskurve, keine Dehnung durch den Eisdruk erkennbar.

Gruppe II: Überschneidung der Abkühl- und Aufheizungskurve, keine Dehnung durch den Eisdruk erkennbar.

Gruppe III: Überschneidung der Abkühl- und Aufheizkurve, keine Dehnung durch das Eis feststellbar, jedoch größere Schwingung beim Aufheizen.

Gruppe IV: Starke Überschneidung der Abkühl- und Aufheizkurve, große Dehnung und Schwindung.

Eine Tafel, in der die Ziegel nach der gefundenen Frostbeständigkeit eingeteilt sind und in der zum Vergleich die S-Werte angegeben wurden, lässt erkennen, daß keine Proportionalität zwischen S-Wert und der gefundenen Frostbeständigkeit besteht.

H. KOLKMEIER, Clausthal: Porzellanglasurfehler und ihre Ursachen.

Es werden die Gruppe der „Nadelstiche“ und damit zusammenhängende Glasurfehler herausgegriffen. Nadelstiche sind Vertiefungen in der Glasur, die vorwiegend an Flachgeschirr zu beobachten sind. Beobachtungen am Tunnelofen ergaben, daß eine über ein gewisses Maximum hinausgehende Gaszufuhr immer zu Nadelstichen führte. An Tellern, die 1250°C ausgesetzt waren, zeigten sich deutlich kleine Blasen, die beim zweiten Brand bei höherer Temperatur in Nadelstiche übergingen. Es ist also anzunehmen, daß sich in der Masse oder Glasur Gase bilden, die z. T. erst nach dem Schließen der Glasur entweichen und dann zu einer Aufwallung der Glasuroberfläche führen. Um zu klären, welche Gase die Blasen bilden, wurde im Erhitzungsmikroskop die Einwirkung verschiedener Gase auf Porzellanglasuren untersucht. CO_2 - und N_2 -haltige Atmosphären waren ohne schädlichen Einfluß. CO -Zufuhr von 1000°C ausgchend bis zu Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Glasur führte zu intensiver

¹⁾ S. dazu Hans Lehmann: Die Beurteilung der Frostbeständigkeit grobkeramischer Erzeugnisse mit Hilfe dilatometrischer Messungen, Ziegelind. x, 569 (1955).

Blasenbildung, wobei Blase neben Blase entstand, platzte und wieder verschwand. Nach dem Brand zeigten die Probekörper eine große Zahl von Nadelstichen neben eingelagertem elementarem Kohlenstoff. Das CO muß also in CO_2 und C zersetzt worden sein. Wahrscheinlich verbrennt der Kohlenstoff z. T. erst nach dem Dichtbrennen der Glasur. Entstehendes CO_2 will dann entweichen und ruft die Blasen hervor. Bei allen Versuchen setzte die Blasenbildung erst dann ein, wenn die CO -Zufuhr eingestellt war und Luft in den Ofen eindringen konnte. Die Blasenbildung ist verstärkt, wenn Luft durch den Ofen geleitet wird. Der Sauerstoff bzw. die Luft kann also in die im Schmelzfluß befindliche Glasur eindringen und den Kohlenstoff oxydieren. Der Kohlenstoff setzt sich in größeren Mengen erst dann ab, und zwar in der Glasur, wenn die Glasur eine Sinterungs- bzw. Schmelzerscheinung zeigt.

In weiteren Versuchen wurde die Einwirkung von CaSO_4 , Na_2SO_4 und MgSO_4 auf das Schmelzverhalten von Porzellanglasuren ermittelt. Besonders das CaSO_4 kann, ähnlich dem Kohlenstoff, Nadelstiche hervorrufen. Ein Teil dieses Sulfates dissoziert erst nach dem Dichtbrennen der Glasur, so daß das freiwerdende SO_2 keine Gelegenheit zum Entweichen hat. Bei Laborversuchen ruft bereits ein Zusatz von 0,5% CaSO_4 Nadelstiche hervor. Die Sulfate des Natriums und Magnesiums dissoziieren bereits bei niedrigeren Temperaturen. Bei einem schnellen Brand sind jedoch ebenfalls Blasenerscheinungen im Erhitzungsmikroskop zu erkennen.

Bei Untersuchungen zur Prüfung des Einflusses von SO_2 auf Porzellanglasuren zeigte sich, daß die im Erhitzungsmikroskop beobachteten Oberflächenerscheinungen und die nach dem Brand zu erkennenden Glasurfehler sehr ähnlich sind mit den Erscheinungen, die beim Zusatz von CaSO_4 auftreten. SO_2 wirkt sich bis 1200°C sehr ungünstig auf das Schmelzverhalten von Glasuren aus. [VB 722]

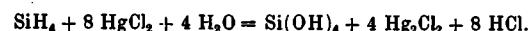
GDCh-Ortsverband Marburg-L.

am 1. Juli 1955

G. FRITZ, Marburg/L.: Radikalreaktionen von Siliciumwasserstoff-Verbindungen.

Es wurden die bei der pyrochemischen Umsetzung zwischen Siliciumwasserstoff-Verbindungen ($(\text{SiH}_2)_x$, Siloxen, SiH_4) und Kohlenwasserstoffen (C_2H_4 , $\text{C}_3\text{H}_8\text{Cl}$, Pentan, Cyclohexan) entstehenden nieder- und höhermolekularen siliciumorganischen Verbindungen behandelt. Diese Reaktionen werden durch den Zerfall der Siliciumwasserstoff-Verbindungen ($\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}$) eingeleitet. Die einfachen Alkylsilane wie $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ beteiligen sich am Ablauf der Reaktionen. Durch photochemische Zersetzung des SiH_4 (wobei ebenfalls Siliciumwasserstoff-Radikale und H-Atome entstehen) lassen sich mit Äthylen die gleichen Verbindungstypen erhalten wie bei der pyrochemischen Reaktion. Auch $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ wird in Anwesenheit von Hg-Dampf durch Einstrahlen der Linie 2537 \AA unter Bildung nieder- und höhermolekularer siliciumorganischer Verbindungen zersetzt und reagiert dabei mit Äthylen, wobei wiederum siliciumorganische Verbindungen entstehen. Die pyrochemische und photochemische Umsetzung von SiH_4 mit C_2H_4 führt zu den gleichen Verbindungstypen. Der Zerfall des SiH_4 und die Beteiligung der einfachen Alkylsilane an der Umsetzung bestimmen weitgehend den Ablauf der Reaktion.

Der quantitativen Bestimmung der Si-H-Bindung kommt besondere Bedeutung zu. Es wurde beobachtet, daß SiH_4 von einer wäßrigen HgCl_2 -Lösung quantitativ absorbiert wird nach



Die jodometrische Titration des entstandenen Hg_2Cl_2 ermöglicht die Bestimmung der Si-H-Bindung. Entsprechend ist die Bestimmung im $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ und HSiCl_3 möglich.

SiH_4 reagiert auf Grund seines Zerfalls in SiH_2 und H-Atome oberhalb 400°C mit PH_3 unter Bildung von Wasserstoff-haltigen Silicium-Phosphor-Verbindungen, unter denen bisher das $\text{H}_3\text{Si-}\text{PH}_2$ näher untersucht wurde. $\text{H}_3\text{Si-}\text{PH}_2$ ist eine bei $12,7^{\circ}\text{C}$ siedende farblose Flüssigkeit, die mit dem Sauerstoff der Luft sofort unter Feuererscheinung reagiert. Im alkalischen Gebiet wird das $\text{H}_3\text{Si-}\text{PH}_2$ unter Bildung von H_2 , Si(OH)_4 , SiH_4 und PH_3 hydrolysiert. Ähnliche Zersetzungsprodukte erhält man mit Säuren, nur daß sich hier an Stelle der Kiesel säure unlösliche Oxyhydride bilden. Mit gasförmigem HBr vermag das SiH_3PH_2 keine beständige Additionsverbindung zu bilden wie das PH_3 oder CH_3PH_2 , sondern es ist eine Aufspaltung der Si-P-Bindung zu SiH_3Br und PH_3 zu beobachten. Das SiH_3PH_2 zerfällt sich oberhalb 400°C unter Bildung höhersiedender Silicium-Phosphor-Wasserstoff-Verbindungen, in denen auf Grund der Hydrolyseprodukte H_2 , SiH_4 , PH_3 das Vorliegen von Si-P-Bindungen erwiesen ist. Daneben bilden sich bei der thermischen Zersetzung geringe Mengen SiH_4 , PH_3 und H_2 . Die Bildung höhersiedender

Zersetzungsprodukte mit Si-P-Bindungen und die Übereinstimmung der Zersetzungstemperatur des SiH_3PH_2 mit der des SiH_4 lassen erkennen, daß auch beim SiH_3PH_2 der Zerfall an der Si-H-Bindung einsetzt. Es ist zu erwarten, daß das SiH_3PH_2 bei seiner Zerfallstemperatur auch Umsetzungen gibt, die für den Si-H-Zerfall charakteristisch sind. So z. B. Reaktionen, wie sie zwischen SiH_4 und C_2H_4 vom Vortr. untersucht wurden. Die Versuche ergeben, daß SiH_3PH_2 bei 420°C unter Druckabnahme mit

C_2H_4 reagiert (ähnlich wie SiH_4), und daß sich dabei niedriger- und höhersiedende Verbindungen bilden, die Si, P, C, H enthalten. Die Hydrolyse zeigt Si-P-Bindungen in diesen siliciumorganischen Verbindungen. Damit ist bewiesen, daß sich SiH_3PH_2 thermisch primär an der Si-H-Bindung spaltet. Bei den Reaktionen mit C_2H_4 bildet sich eine neue Gruppe Phosphor-haltiger siliciumorganischer Verbindungen, die weiter untersucht werden soll.

[VB 704]

Rundschau

Die Wasserstoff-Bestimmung in flüssigen Kohlenwasserstoffen mit β -Strahlen beschreibt R. Rowan jr. Die Methode geht aus von der unterschiedlichen Absorption von β -Strahlen durch verschiedene Flüssigkeiten und der Kenntnis, wie die einzelnen Atome diese Absorption beeinflussen können. Die Standardabweichung beträgt etwa 0,01 bis 0,02 % Wasserstoff; für eine Bestimmung benötigt man etwa 20–30 min, kürzere Bestimmungszeiten gehen auf Kosten der Genauigkeit. (Abstr. 128th Meeting Amer. chem. Soc. 1955, 5B, 17). —Gä. (Rd 682)

Die Radioaktivität von Niederschlägen nach Atombombenexplosionen messen R. L. Preston und B. G. Hogg. Die Versuchszeit erstreckte sich über drei Monate an einem 3300 km nordöstlich vom Explosionsherd gelegenen Versuchsort in Kanada. Regen, Schnee oder Staub wurden gesammelt und durch ein Filter geschickt, dessen Radioaktivität gemessen wurde. Graphische Analyse zeigt, daß i. a. Kernexplosionen erhöhte Radioaktivität entsprechen, obwohl meteorologische Verhältnisse einen größeren Einfluß ausüben scheinen. (Nature [London] 176, 459 [1955]). —Gä. (Rd 681)

Die Messung der Krypton-Adsorption an grobkörnigen Pulvern mit dem „Thermalstor“ — einer Preßmasse aus Halbleiteroxyden — ist nach A. J. Rosenberg im Bereich von 25μ bis 3000μ möglich. Die Methode eignet sich zur Oberflächenbestimmung von Substanzen mit nur 2 bis 3 cm^2 Oberfläche/g. Bei chemischen Reaktionen lassen sich mit dem beschriebenen Apparat kontinuierlich Druckänderungen messen. (Abstr. 128th Meeting Amer. chem. Soc. 1955, 11, 1). —Gä. (Rd 683)

Die Trenndüse, ein neues Element zur Gas- und Isotopentrennung. Beim Ausströmen eines Gas- oder Isotopengemisches aus einer Düse tritt unter geeigneten Druckbedingungen eine teilweise räumliche Entmischung der Komponenten ein, die sich durch Anbringen einer Abschäblende für präparative Trennung ausnutzen läßt. Die geometrischen Eigenschaften der als Trenndüse bezeichneten Kombination aus Düse und Abschäblende werden mit Gas- und Isotopengemischen wie H_2/Ar , H_2/CO_2 bzw. $^{28}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$, $^{128-136}\text{Xe}$ ermittelt. Für die praktische Isotopentrennung ergibt sich, daß zur Erzielung eines ausreichenden Gesamtanreicherungsfaktors mehrere Trennelemente hintereinander geschaltet werden müssen. (E. W. Becker, K. Bier und H. Burghoff, Z. Naturforsch. 10a, 565 [1955]). —Gä. (Rd 679)

Über die Bestimmung und Abtrennung des Urans bei der Analyse von Substanzen höheren Uran-Gehaltes berichten R. G. Canning und P. Dixon (1) sowie R. J. Guest und J. B. Zimmerman (2). Zur spektrophotometrischen Uran-Bestimmung bei Konzentrationen von 0,5–5,0 g Uranoxyd/l nutzen Verff. (1) die beträchtlichen Extinktionsunterschiede aus, die zwischen den Extinktionen von U(VI)- und V(IV)-Lösungen einerseits sowie U(IV)- und V(III)-Lösungen andererseits bestehen. Je 20 ml der zu untersuchenden Lösung werden zunächst je mit dem gleichen Volumen 90 proz. Phosphorsäure und 0,5 ml 30 proz. Wasserstoffperoxyd versetzt. Dann verkocht man das Wasserstoffperoxyd. Nach teilweisem Abkühlen gibt man zu jeder Probe 0,1 g Na-Sulfat, dann zu der einen Probe 10 ml 1n Schwefelsäure, zu der anderen 10 ml einer 0,5 m Fe(II)-Sulfat-Lösung, die 1n an Schwefelsäure ist, kocht 5 min und füllt nach dem Abkühlen der Lösungen zur Marke auf. Man mißt bei $660\text{ m}\mu$ und $700\text{ m}\mu$ und kann aus diesen Werten die Gehalte an Uran und Vanadin errechnen. Die Methode dient als Schnellverfahren zur Bestimmung des Urans in Gegenwart von bis zu 2 g/l der Oxyde von V, Cr und Seltenen Erden, bis zu 10 g/l TiO_2 und bis zu 40 g/l Fe_2O_3 . Die Genauigkeit ist besser als 2 %. Cu, Ni, Co, Bi oder Mn in Mengen bis zu 0,5 g/l stören nicht; die Wertigkeit von Mo wird jedoch ebenso wie die von V und U bei der angewandten Arbeitsweise verändert, so daß es stört. Nitrate stören. —Verff. (2) extrahieren Uran aus einer an Salpetersäure 5 proz. Lösung, die mit $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ fast gesättigt wird, mit Amylacetat und trennen es so von den begleitenden Elementen wie V, Fe, Mo, Cu, As, P, Co, Ca, Mg, Mn und Th,

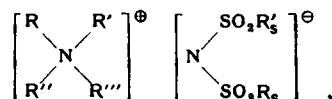
die bei dieser Arbeitsweise nur in untergeordnetem Maße vom Ester aufgenommen werden, weitgehend ab. Durch Zurück-schütteln des Esters mit Wasser wird das Uran aus esterem entfernt. Nach Zugabe von Natronlauge und Wasserstoffperoxyd zur wässrigen Lösung wird spektrophotometrisch durch Messen der Extinktion bei 370 oder 400 $\text{m}\mu$ der U-Gehalt bestimmt ((1) Analytic. Chem. 27, 877 [1955]; (2) ebenda 27, 931 [1955]). —Bd. (Rd 624)

Die thermische Zersetzung von Calciumsulfat. Untersuchungen über dieses alte chemisch-technische Problem von J. A. Hedwall, S. Nordgren und B. Liljegegn zeigen, daß es gelingt, Gips bei 1000°C unter Zusatz reaktiver Stoffe wie Quarz, Ton, Feldspat oder Kokasche mit Ausbeuten an SO_3 bis über 90 % zu zersetzen. Die Aktivität der Beimischungen wird durch „Mineralisatoren“ wie NaCl , B_2O_3 , KMnO_4 erhöht. Reduzierende Ofenatmosphäre ist zu vermeiden, da hierbei CaS und CO_2 entsteht. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Gemische wird durch kontinuierliches Wegführen der Zersetzungsgase erhöht. (Acta Polytechnica 170, 1 [1955]). —Gä. (Rd 680)

Molekulare Anordnung und Kristalloberfläche makromolekularer Stoffe untersuchten L. W. Labaw und R. W. G. Wyckoff. Hierzu wird auf das Untersuchungsmaterial eine dünne Schicht Kohlenstoff aufgedampft, die Kristalle anschließend herausgelöst und das so gewonnene Spiegelbild elektronenmikroskopisch aufgenommen. Das Ergebnis wird an zwei vorzüglichen Aufnahmen von Kristallen des Bohnen-Mosaik-Virusproteins demonstriert. Gegenüber älteren Verfahren, die Kollodium- oder Siliciummonoxid-Filme für die Abbildung benutzt, zeichnet sich die Methode durch die vorteilhaften mechanischen und elektronenoptischen Eigenschaften der Kohlenstoff-Filme sowie ihrer chemischen Beständigkeit aus. (Nature [London] 176, 455 [1955]). —Gä. (Rd 677)

Die Darstellung eines Osmium-Acetylaceton-Derivates gelang erstmals F. P. Dwyer und A. Sargeson. Bei der Umsetzung von Os IV-Komplexen mit Acetylaceton entsteht unter neutralem oder schwach alkalischen Bedingungen nur OsO_4 . Wird $(\text{NH}_4)_2\text{OsBr}_6$ zuerst mit Ag-Wolle zu Os III reduziert und dann mit Acetylaceton bei $\text{pH } 6-7$ erwärmt, so entsteht in 50 proz. Ausbeute Tris-acetylaceton-osmium III, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Os}$, das aus der Lösung durch Chloroform-Extraktion abgetrennt wird. Die Verbindung bildet dunkelrote Platten und Nadeln, $\text{Fp } 251^\circ$, leicht löslich in Benzol und Chloroform, wenig in Methanol und Petroläther. Os liegt in der Verbindung auf Grund der magnetischen Messungen 3-wertig vor. (J. Amer. chem. Soc. 77, 1285 [1955]). —Ma. (Rd 659)

Disulfimide zur Isolierung und Charakterisierung organischer Stickstoffbasen beschreiben F. Rünge, H.-J. Engelbrecht und H. Franke. Disulfimide bilden mit Aminen meist gut kristallisierende Verbindungen der allgemeinen Formel



die einen scharfen Schmelzpunkt besitzen und nicht hygrokopisch sind. Es wird eine große Zahl symmetrischer und unsymmetrischer Disulfimide und zahlreiche ihrer Derivate mit aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aminen, Aminosäuren und Alkaloiden beschrieben. Die Darstellung der Derivate ist einfach: man gibt das Alkalosalz des Disulfimids bei erhöhter Temperatur mit dem in Wasser, Alkohol oder Aceton gelösten Ammoniumsalz zusammen; liegt das freie Amin vor, so arbeitet man in Äther. Das Salz fällt aus und ist meist nach einmaliger Rekristallisation analysenrein. Die Disulfimide eignen sich ferner zur Trennung von Basengemischen auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Salze. Zur Charakterisierung von Alkaloiden sind sie weniger geeignet, da die Salzbildung hier häufig unvollkommen ist. (Chem. Ber. 88, 533 [1955]). —Be. (Rd 655)