

kannt werden konnten. Auch aus dem Reaktionsprodukt konnte nur *o*-Dinitrobenzol gewonnen werden.

Dagegen gelang die Kondensation zum Dinitrochinolin mit dem 2.3-Dinitro-anilin und bei Verwendung der Pikrinsäure als Oxydationsmittel, wenn auch mit wenig befriedigenden Ausbeuten.

2 Teile 2.3-Dinitroanilin, 4 Teile Glycerin, 1 Teil Pikrinsäure, 3 Teile konzentrierte Schwefelsäure wurden gut gemischt bis zur eintretenden Reaktion, die sehr lebhaft verläuft, erhitzt. Ohne weiteres Erwärmen wurde hierauf auf Eis gegossen, der Niederschlag in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Durch Konzentration der alkoholischen Lösung erhält man dunkelgelbe Warzen, die nach öfterem Umkrystallisieren aus Benzol oder Alkohol den Schmp. 221—223° zeigen. Durch Sublimation erhält man hellgelbe Nadeln.

0.1925 g Sbst.: 0.3470 g CO₂, 0.0452 g H₂O.

C₉H₅N₃O₄. Ber. C 49.31, H 2.28.

Gef. » 49.16, » 3.61.

Eine Mischung dieses synthetisch gewonnenen Dinitrochinolins mit dem Nitrierungsprodukt des 7-Nitrochinolins zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung. In verdünnter warmer Natronlauge lösen sich beide mit der charakteristischen gelblichen Färbung. Es ist somit für das Nitrierungsprodukt des 7-Nitrochinolins der Stellungsnachweis für die zweite Nitrogruppe erbracht.

Genf, April 1908, Universitätslaboratorium.

295. E. Stern: Die Mikrographie des Zementes.

[Mitteilung aus der Metallograph. Abteilung des Kgl. Materialprüfungsamtes.]
(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. April 1908 vom Verf.; eingegangen am 27. April 1908.)

Ein Überblick über den heutigen Stand der Zementforschung lehrt, daß die rein chemischen Untersuchungsmethoden allein uns schwerlich die Lösung der zahlreichen, noch offenen Fragen dieses Gebietes bringen werden. In der Tat verdanken wir auch der Einführung der Dünnschliff-Untersuchung durch Le Chatelier¹⁾ die wichtigsten Fortschritte, die in neuerer Zeit auf diesem Gebiet zu verzeichnen sind. Die Arbeiten Le Chateliers sind in der Folge von Törnebohm²⁾ und anderen Forschern wiederholt und im wesentlichen bestätigt worden.

¹⁾ Annales des mines 1887, II, 345.

²⁾ Über die Petrographie des Portlandzementes, Stockholm 1897.

Wenn man Dünnschliffe von Zementklinkern nach den üblichen petrographischen Methoden untersucht, so lassen sich mit großer Regelmäßigkeit eine Anzahl Mineralbestandteile nachweisen, die Törnebohm Alith, Belith, Celith und Felith genannt hat. Von diesen ist der Alith weitaus am wichtigsten; er ist durch seine vier- und sechseitigen Umrisse und durch seine optischen Eigenschaften sehr gut gekennzeichnet. Der Celith füllt als eine braune, stark doppelbrechende Masse die Zwischenräume der Alithe aus. Belith und Felith sind verhältnismäßig selten. Die Meinungen über die chemische Zusammensetzung dieser Klinkerbestandteile gehen noch auseinander, aber es unterliegt keinem Zweifel, daß man in den Arbeiten von Le Chatelier und Törnebohm eine sehr zuverlässige Grundlage besitzt.

Für Metalle und Legierungen hat sich die Untersuchung im auffallenden Licht als ungemein fruchtbar erwiesen, und es liegt daher nahe, sich die Frage vorzulegen, ob man den Zement mit ähnlichem Nutzen wie z. B. die Eisenkohlenstofflegierungen mikrographisch untersuchen kann und damit ein neues Hilfsmittel für das wissenschaftliche und praktische Zementstudium gewinnt. In der vorliegenden Arbeit ist dieser Versuch unternommen worden, und es hat sich gezeigt, daß es in der Tat gelingt, den erhärteten oder den in Erhärtung begriffenen Zement genau so wie Legierungen im reflektierten Lichte zu untersuchen. Es sollen hier die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit³⁾ zusammengestellt werden:

1. Das Gefügebild des erhärteten Zementes besteht aus zwei Arten von Bestandteilen, die als primäre und sekundäre bezeichnet werden können; der Kürze halber werde ich sie in der Folge mit A und B bezeichnen. Der Gefügebestandteil A ist wesentlich das unveränderte Zementkorn, während sich innerhalb B alle diejenigen Vorgänge abspielen, die wir als Abbinden und Erhärten zusammenfassen. Das mikrographische Bild kann planimetrisch ausgemessen und das Verhältnis des Bestandteiles A zu B zahlenmäßig festgelegt werden. Im allgemeinen ändert sich das mikrographische Bild im Verlaufe des Abbinde- und Erhärtungsvorganges so gut wie nicht; wenn Zemente monatelang der Einwirkung des Wassers ausgesetzt waren, so wächst B auf Kosten von A; dieser Vorgang schreitet aber nur sehr langsam fort. Das Bild ist auch, unabhängig von der Herkunft des Zementes, im wesentlichen dasselbe, wenn man von den durch die verschiedene Korngröße des Zementes bedingten Verschiedenheiten absieht. Das

³⁾ Ausführliche Veröffentlichungen sollen in einem der nächsten Hefte der »Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt«, sowie in »Stahl und Eisen« erscheinen.

aus A und B zusammengesetzte Zementbild kann daher als »Normalbild« bezeichnet werden.

2. Durch Ätzung des Zementschliffes gelingt es, den Gefügebestandteil A noch weiter aufzulösen, und es läßt sich zeigen, daß die im erhärteten Zement erhalten gebliebenen Zementkörner zum großen Teil aus Gruppen von Alithen bestehen, die an ihren charakteristischen Formen leicht zu erkennen sind. Geeignete Ätzmittel sind alkoholische Salzsäure, alkoholische Jodlösung und 25-prozentige Flußsäure, die das Zementbild in sehr kennzeichnender Weise verändert.

3. Die mikrographische Untersuchung wurde auf Eisenportlandzemente ausgedehnt, und es wurden Verfahren ausgearbeitet, um Eisenportlandzemente von Portlandzementen an ihrem Gefüge zu unterscheiden. Die Unterscheidung ist häufig schon auf Grund des verschiedenen Aussehens des Normalbildes möglich, obwohl auch das Gefügebild dieser Zemente aus primären und sekundären Bestandteilen zusammengesetzt ist; als ein besonders wertvolles Hilfsmittel hat sich die Flußsäurereaktion erwiesen, durch die es möglich ist, die Schlacketeilchen an prachtvollen Interferenzfarben zu erkennen. Mit Hilfe dieser Reaktion ist es auch gelungen, den Schlackengehalt angenähert quantitativ festzustellen. Diese Untersuchungen bilden im Verein mit den am reinen Portlandzement gewonnenen Erfahrungen eine Grundlage für die praktische mikrographische Zementuntersuchung.

4. Es wurden die Veränderungen des Zementgefüges durch verdünnte Salzlösungen und vor allem durch Süßwasser und Seewasser studiert und gefunden, daß Süßwasser das Gefüge anders verändert als Seewasser. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß gleich große Zementschliffe gleiche Zeiten dem Angriff von Süßwasser bzw. Seewasser ausgesetzt wurden. Es konnte der Nachweis geführt werden, daß Süßwasser mit Zusatz von 1—2 % Magnesiumsulfat das Zementgefüge wie Seewasser verändert.

5. Auch der Einfluß höherer Temperaturen auf das Gefüge kann verfolgt werden; je höher die Temperatur ist, der der Zement ausgesetzt wird, um so undeutlicher wird das Gefüge, indem der Bestandteil B durch Abgabe von gebundenem Wasser zusammenschrumpft. Bei 900° treten nur noch einige Gruppen von Alithen deutlich hervor, und die einzelnen Alithe sind durch Ätzung des erkalteten Schliffes nachzuweisen.

6. Die Bedeutung der Mikrographie des Zementes für die wissenschaftliche Zementforschung liegt einerseits darin, daß sie wertvolle Schlüsse auf die Vorgänge beim Abbinden und Erhärten zu ziehen gestattet; denn es ist hierdurch sehr wahrscheinlich gemacht, daß der Abbindevorgang darin besteht, daß sich jedes Zementkorn mit einer

verhältnismäßig sehr schmalen Zone umkleidet, die aus den Produkten des Wasserangriffes auf Zement besteht. Damit ist die Bildung des Gefügebestandteiles B (Abbinden) in der Hauptsache beendet, und alle weiteren Vorgänge (Erhärten), die sich innerhalb B vollziehen, sind mikrographisch nicht weiter zu verfolgen, weil B im auffallenden Licht einheitlich aussieht. Andererseits wird die Mikrographie ein wertvolles Hilfsmittel bei Studien über die Mineralbildung im Zement bilden, denn durch mikrographische Untersuchung synthetischer Produkte wird es möglich sein, anzugeben, unter welchen physikalischen (Temperatur) und chemischen (Zusammensetzung) Bedingungen Zementbildung eintritt.

Der Verfasser ist der Leitung des Kgl. Materialprüfungsamtes, besonders Hrn. Professor Heyn, ferner Hrn. Privatdozenten O. Bauer für die gewährte Unterstützung zu Dank verpflichtet.

296. A. Hantzsch und St. Opolski:
Über einen violetten *aci*-Äther des Hexanitro-diphenylamins.

(Eingegangen am 5. Mai 1908.)

Bekanntlich besteht eine schon durch Farbveränderung in die Augen fallende Analogie zwischen den nitrierten Phenolen und den nitrierten Diphenylaminen, bzw. deren wichtigsten Repräsentanten, dem Trinitrophenol und dem Hexanitrodiphenylamin. Beide Verbindungen sind schwach farbig, bilden aber intensiv farbige Salze. Wie nun die Pikrate durch intramolekulare Umlagerung entstehen, so ist dasselbe für die dunkelvioletten Salze der gelben »Aurantia« wahrscheinlich; und wie die Pikrinsäure außer den fast farblosen Trinitrophenoläthern noch rote *aci*-Pikrinsäureester bildet, so konnten sich auch vom Hexanitrodiphenylamin außer den stabilen, gelblichen, normalen Stickstoffäthern, den *N*-Alkyl-hexanitrodiphenylaminen, noch isomere, labile, dunkelfarbige Sauerstoffester ableiten.

Es ist uns tatsächlich gelungen, einen solchen »*aci*-Äther« (*O*-Ester) zu isolieren und damit für die Nitrodiphenylamine dasselbe nachzuweisen, was für die Nitrophenole gilt ¹⁾; also Folgendes:

¹⁾ Ähnliche Erscheinungen wurden von einem von uns auch bei den Benzolsulfonitriliden beobachtet (s. Opolski, diese Berichte **40**, 3528 [1907]). Dabei ist leider übersehen worden, daß die zu diesen Untersuchungen dienenden Benzolsulfo-methylnitrilide schon vorher von den HHrn. Morgan und Micklethwait (Journ. Chem. Soc. **87**, 73 [1905]) beschrieben worden sind, worauf Hr. Morgan uns freundlichst aufmerksam gemacht hat.