

**EKVALL**, Göteborg: Untersuchung von Fettsäuren und Harzsäuren auf Aluminium-Oberflächen.

Mit einer selbstregistrierenden Oberflächenwaage nach *Wilhelmi* wird die Oberfläche von Fettsäuren und Harzsäuren auf Aluminium untersucht, in Abhängigkeit von der Art und Konzentration dieser Säuren sowie der H-Ionenkonzentration. Meist werden zwei Haftwinkel gemessen. Abietinsäure an Aluminium gibt einen Winkel von 108°, das ist der gleiche, den Wasser an Paraffin gibt. Ob man die Abietinsäure in reiner Form anwendet oder als Kiefernöl, dessen Hauptmenge aus Abietinsäure besteht, ist nicht wesentlich.

**H. THIELE**, Kiel: Gestalsänderung der Seifenmizelle.

Seifensole sind zuweilen positiv und zuweilen negativ strömungs-doppelbrechend. Vorzeichen und Grad dieser Fließanisotropie hängen ab von dem Grade der Dissoziation der COOH-Gruppe der Seifenmolekel. Durch Zufügen von Säure oder von Base erhält man eine reversible Inversion der Strömungs-doppelbrechung von Seifensolen. Gleichzeitig ändern sich die Werte für Viscosität, Opaleszens, Spinnbarkeit und Schaumvermögen. Die verwendeten Sole sind 0.01 normal, die Temperatur von 20° liegt weit unter dem Kraftpunkt. Die Umkehr wird verursacht durch eine reversible Gestalsänderung der Seifenmizellen von Plättchen in Fäden und umgekehrt. Negativ doppel-brechende Sole enthalten Plättchen, positiv doppelbrechende Sole enthalten Fäden. Ultramikroskopische Bilder von frischen und gealterten Solen bestätigen diesen Befund. Damit ist das verschiedene Vorzeichen der Fließanisotropie bei Seifensolen aufgeklärt.

**F. H. MÜLLER**, Marburg: Weitere Versuche zur Kaltverstreckung.

Es wurde über Untersuchungen zur Kaltverstreckung von Polyvinylchlorid-Folien berichtet. In der unverstreckten Folie sind die Fasern ungeordnet, aber nach dem Verstrecken ordnen sie sich. In der kurzen Übergangszone sind geordnete und ungeordnete Fäden vorhanden. Es wird gefragt, ob man hier zwei Phasen im üblichen Sinne vor sich hat. Man kommt weiter, wenn man die Gesetze der Physik auf die Hochpolymeren anwendet, aber viel mehr auf eine Mikro-heterogenität achtet. Allgemein mittelt man sonst bei der Berechnung des thermodynamischen Potentials über eine große Teilchenzahl. Kurzzeitige Schwanungen sind unerheblich. So ist der Siedepunkt niedrigmolekularer Stoffe unendlich scharf, dagegen bei Hochpolymeren unscharf. Bei Hochpolymeren wächst die Bedeutung der van der Waals-Konstanten. Man hat ein Zugleich und Nebeneinander, eine Koexistenz von verschiedenen Zuständen in demselben Sol oder Gel.

**H. SPECKER**, Münster: Über den elastisch-plastischen Schwefel.

Elastisch-plastischer Schwefel wurde gewonnen durch Abschrecken von brennendem Schwefel mit Wasser. Untersucht wurde er mit einem Konsistometer (*Höppler*), welches etwas verbessert worden war. Zuvor wurde der Schwefel durch wenig Phosphor vulkanisiert. Der Einfluß der Vulkanisation wurde für verschiedene Phosphor-Gehalte bestimmt und die Endwerte auf den Phosphor-Gehalt Null extrapoliert. Als Ergebnis wird gefunden: Die Zahl der S-Atome von elastisch-plastischem Schwefel gleicht der der übrigen hochelastischen Polymere und beträgt in einer Kette 2000 bis 5000. Das Molekulargewicht ist 60000 bis 150000.

**D. PETERS**, Hamburg: Zerschäumnungsanalyse als Hilfsmittel für die Charakterisierung von löslichen Proteinen<sup>2)</sup>.

**J. REITSTÖTTER** und Mitarbeiter, Berlin: Über den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit fester Materialien auf die Ausbildung des Randwinkels an den Grenzflächen fest/flüssig.

Messungen des Randwinkels ermöglichen es, den Grad der Rauigkeit eines festen Stoffes zu erkennen. Meist wurde nicht ein bestimmter Wert gefunden, sondern der Randwinkel umfaßt einen Bereich von beispielsweise 34° bis 45°.

**von EICHORN**, Karlsruhe: Hysteretisches Benetzungsge wicht Luft/Wasser-Metall unter Berücksichtigung des Wasserdampfes.

Die Untersuchung ist für die Metallkorrosion wichtig. Man findet eine Konkurrenz des gasförmigen mit dem flüssigen Medium. Wassertropfen hinterlassen z. B. auf Quecksilber unsichtbare Spuren, die durch Anhauchen sichtbar werden. Es bilden sich Oxyde und Hydroxyde in sehr dünnen Schichten auf dem Metall, deren Reaktionsfähigkeit wie bei der Flotation das gesamte Verhalten bestimmt.

**W. KAST**, Krefeld: Neue Einblicke in den Deformationsvorgang der Cellulosegele durch „vollständige“ röntgenographische Orientierungsmesungen.

Der Orientierungszustand der Fasern wird zurückgehend auf Untersuchungen von *Kratky* und *Hermanns* durch die Schärfe der Achsenverhältnisse bestimmt. Je höher die Sollkonzentration ist, desto größer ist der Blättcheneffekt bei Cellulose, und zwar durch die zunehmende Ver netzung der Fasern. Durch eine hohe Geschwindigkeit bei der Verstreckung sinkt die Güte des Fadens, weil Zeit – und auch Temperatur – als Faktoren miteingehen. Umgekehrt nimmt bei langsamer Verstreckung der Blättcheneffekt ab; demgemäß steigt der Fadeneffekt und damit auch die Größe der Bruchdehnung des Fadens, weil eine bessere Verknüpfung der Fäden eintritt. So kann als Gütwert ein technischer Textilfaktor angegeben werden.

<sup>2)</sup> Vgl. diese Ztschr. 62, 447 [1950].

**R. HOSEMAN**, Berlin: Bestimmung der statischen Strukturparameter in kolloiden und hochmolekularen Stoffen.

Die statistische Lage verwackelter Makromoleküle ist zu bestimmen. Solche Hochpolymeren sind partiell kristallin und partiell flüssig. Für  $\gamma$ -Keratin beträgt die Schwankungsbreite 85 Å. Der Genotyp der Faser schwankt nach Richtung, Länge und Breite. Zunächst kann nur ein statistischer Parameter gemessen und schrittweise vorgehend als erstes die Mizellgestalt bestimmt werden. Danach untersucht man den Aufbau der Mizelle selbst.

**A. von ANTROPOFF**, Ebstorf (Ülzen): Über die Adsorption von kleinsten bis zu höchsten Drucken.

Als ideale Adsorption wird eine Adsorption bezeichnet, bei welcher keine Chemosorption und keine Anlagerung von Dipolen stattfindet. Aber selbst bei Stickstoff oder Edelgasen an Kohle findet man keine idealen Verhältnisse vor, auch dann nicht, wenn als Variable anstatt des Druckes die Dichte genommen wird. Besonders stört die Inhomogenität der Kohleoberfläche. Auch geschieht die Adsorption nicht in einer einzigen Schicht. Aus den Meßwerten wird eine Formulierung aufgestellt, welche die Verhältnisse für Drucke innerhalb sieben Zehnerpotenzen wiedergibt bei Temperaturen von 0° bis 20°.

**H. ERBRING**, Köln: Die papierchromatographische Methode als Hilfsmittel zur Erforschung pflanzchemischer Inhaltsstoffe.

Durch ein- und zweidimensionale Papierchromatographie mit Eluierungsflüssigkeiten verschiedener Rf-Werte kann man Pflanzenalkalioide, wie Hydrastin und Hydrastinin oder Berberin, erkennen und voneinander trennen. Alkohol/Wasser eignet sich besser als Collidin/Wasser. Man beobachtet im UV-Licht eine helle, bläuliche Fluorescenz. Zur Analyse von Arzneipflanzen, auch für eine quantitative Bestimmung ihrer Inhaltsstoffe bis herab zu Mengen von 1 γ ist die Chromatographie brauchbar.

I. [VB 324]

**Tagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Bochum 1951**

Die 29. Jahresversammlung und Tagung der DMG fand vom 17. bis 22. 9. 1951 in Bochum statt. Als Vorsitzender der Gesellschaft wurde von der Hauptversammlung Prof. C. W. Correns (Göttingen) und als stellvertr. Vorsitzenden und Leiter der Sektion Kristallkunde Prof. A. Neuhaus (Darmstadt, jetzt Bonn) gewählt. Vor, während und nach der Tagung in Bochum fanden zahlreiche Exkursionen und Besichtigungen im Ruhrgebiet statt.

Unter dem Rahmenthema „Mineralogie im Dienste von Bergbau und Industrie“ wurden eine Reihe grundlegender Vorträge gehalten, die Prof. C. W. Correns mit Ausführungen über die Bedeutung der modernen mineralogischen Forschung in Industrie und Praxis einleitete. Es schlossen sich folgende Vorträge an:

- 1) Prof. Dr. H. Seifert, Münster: Angewandte Kristallographie.
- 2) Prof. Dr. Th. Ernst, Erlangen: Mineralsynthese.
- 3) Prof. Dr. K. Spangenberg, Heidenheim: Beziehungen der physik.-chem. Mineralogie zu neueren Problemen der Baustoffindustrie.
- 4) Prof. Dr. A. Neuhaus, Bonn: Probleme der Aufbereitung vom Blickpunkt des Minerals.
- 5) Prof. Dr. H. Borchert, Clausthal: Geochemie und Lagerstättenkunde in ausgewählten Übersichtsbildern.
- 6) Prof. Dr. F. Buschendorf, Clausthal: Neue Erfahrungen in der Beurteilung gangförmiger Blei-Zink-Erzlagerstätten.
- 7) Prof. Dr. C. W. Correns, Göttingen: Über die sedimentären Eisenerze.
- 8) Doz. Dr. M.-Th. Mackowsky, Essen: Angewandte Kohlenpetrographie.

Neben dieser Vortagsveranstaltung wurden in mehreren wissenschaftlichen Sitzungen einzelne Referate über neue Forschungsergebnisse auf den Gebieten der Kristallographie, der speziellen Mineralogie, Lagerstättenkunde und Geochemie gehalten. Im folgenden soll kurz über einige für den Chemiker besonders wichtige Vorträge berichtet werden:

**G. KALB**, Köln: Kristallsymmetrie und Kristallmorphologie.

Bei der Beurteilung der Symmetrie einer Kristallart kann letzten Endes nur die Kristallmorphologie – ganz gleich ob durch Wachstum oder Abbau entstanden – die endgültige Entscheidung bringen. Dies wird am Beispiel des Kaliumdichromats erläutert. Auch bei Alkalihalogeniden, wie Salmiak und Sylvian, kann offenbar die röntgenographisch ermittelte Schwerpunktverteilung kein eindeutiges Kriterium für die Symmetrie dieser Kristallarten sein. Ein analoger Fall liegt bei Siliciumcarbid vor, dessen Kristallsymmetrie durch die Morphologie eindeutig als  $C_3$  und  $C_6$  festgestellt ist. Wie der Fall der Zeolithe zeigt, hat auch die Kristalloptik bei der Symmetriestellung an Gewicht gegenüber der Morphologie verloren. Es ergibt sich als Konsequenz der Betrachtungen, daß als Symmetrie einer Kristallart nur die Symmetriegruppe anerkannt werden kann, die in der äußeren Kristallmorphologie zum Ausdruck kommt.

**W. KLEBER**, Bonn: Über elektrische Rißfiguren auf Kristallen mit Untersuchungen von H. O. Koch).

Es wurden Ätzversuche an Einkristallen im elektrischen Feld vorgenommen. Bei Anwendung von elektrischen Wechselfeldern verhältnismäßig hoher Effektivspannungen und gleichzeitiger Ätzung mit Flußsäure entstehen auf der Basis von β-Quarz dreistrahlige Rißfiguren. Morphologisch unterscheiden sich diese Rißfiguren grundsätzlich von den simultan erscheinenden Ätzfiguren, die bekanntlich dreiseitige

Konvexpyramiden bilden. Die drei Hauptarme der „Riesserne“ verlaufen in der Richtung der positiven elektrischen X-Achsen des Quarzkristalls. Besonders bemerkenswerte Ergebnisse konnten bei Anwendung von Stoßspannungen erzielt werden.

Bei Anwendung eines homogenen statischen Gleichfeldes bilden sich keine Riesserne. Dagegen konnte dabei ein deutlich polares Verhalten der Ätzerscheinungen festgestellt werden. Grundlegend anders werden die Phänomene, wenn pulsierende Gleichspannungen angewandt werden. Es treten dann wieder Riesserne in spezifisch polarer Anordnung auf.

Weitere Versuche wurden an anderen Flächen von  $\beta$ -Quarz und ferner an Zinkblende ausgeführt. Untersuchungen an Steinsalz, Fluorit, Kalkspat, Gips und Glimmer führten bis jetzt zu keinem Erfolg. Der beobachtete Effekt ist offenbar mit dem Piezoeffekt verknüpft.

H. PILLER, Göttingen: Über Anwendungsmöglichkeiten der Phasenkontrastmikroskopie für mineralogische Untersuchungen.

Es hat sich gezeigt, daß die Phasenkontrastmikroskopie vorteilhaft bei der Bestimmung von Brechungssindizes nicht absorbiert Objekte nach der Immersionsmethode angewendet werden kann. Da es sich bei der Phasenkontrasterscheinung um ein ausgesprochenes Beugungsphänomen handelt, wird sie besonders deutlich an Objekten wahrgenommen, deren Dicke dimensionen in der Größenordnung der Lichtwellen liegen. Die Empfindlichkeit der Bestimmung der Brechungssindizes im Phasenkontrast übersteigt diejenige bei Beobachtung der Beckeschen Linie etwa um das 3-5fache. Die Höhe der Phasenunterschiede, die im normalen Licht das Objekt noch erkennen lassen, beträgt  $36-60^\circ$ , die entsprechenden Werte bei Beobachtung des Phasenkontrastes  $6-11^\circ$ , in günstigen Fällen noch weniger. Daher ist die Phasenkontrastmikroskopie zur Untersuchung feinkörniger Präparate, z. B. der Tonfraktionen, besonders geeignet.

G. MENZER, München: Die Ladung wachsender Ionenkristalle.

Unter der Voraussetzung eines Ionengitters wurde die Ladung von Zinkblende-Kristallen berechnet, die von Würfel-, Oktaeder-, Tetraeder- oder Rhombendodekaederflächen begrenzt sind. Als Koordinatenursprung wurde ein Zn-Ion gewählt. Der Raum außerhalb dieses Zentralatoms bis einschl. der kleinsten, von Zn-Ionen gebildeten Kristallform (Würfel, Oktaeder usw.) sei als 1. Schale bezeichnet, der darauffolgende bis zur nächstgrößeren Kristallform als 2. Schale usw. Dann ist die Differenz zwischen der Anzahl der Zn-Ionen und der Anzahl der S-Ionen des Kristallchens beim Würfel von der Größenordnung  $6n^2$ , beim positiven Tetraeder ( $111$ ) und beim negativen ( $1\bar{1}\bar{1}$ ) von der Größenordnung  $8n^2$ . Beim „Oktaeder“, d. h. der Gleichtgewichtskombination beider Tetraeder, beträgt sie  $2n+1$  und beim Rhombendodekaeder wechselt sie zwischen 1 und 3 ab. In den beiden letzten Fällen ist die Ladung unbedeutend, beim Würfel und den Tetraedern jedoch so groß, daß ihr Einfluß auf ein sich dem Kristall nährendes Ion von der Größenordnung der Kräfte zwischen zwei sich berührenden Ionen wird. Es muß daher beim Wachstum von Würfel- und Tetraederflächen zu einer Abstoßung gleichzeitig geladener Ionen kommen, d. h. das Wachstum dieser Flächen verhindert werden. Die Erfahrung stimmt mit diesem Ergebnis überein: es gibt bei der Zinkblende keine reinen Würfel- oder Tetraeder, sondern nur Kombinationen dieser Form (kuboooktaedrischer Typus nach Kalb) oder das reine oder vorherrschende Rhombendodekaeder (rhombendodekaedr. Typus.) Das spricht für die Annahme geladener Teilchen im Zinkblende-Gitter gegen reine Atomverbindung.

Auf ähnliche Weise lassen sich die flachen vizinalen Pyramidenwürfel des Flußspats, die bei Zwillingen besonders deutlich in Erscheinung treten, erklären.

A. NEUHAUS und G. NITSCHMANN, Darmstadt: Zur Ausdeutung der Wachstumsresultate nach dem Nacken-Kyropoulos-Verfahren.

1915 fand R. Nacken<sup>1)</sup> bei Versuchen über das Wachstum von Kristallen in ihrem Schmelzfluß, daß sich Salol-Impfkristalle bei geringsten Unterkühlungen zu kugeligen Gebilden auswachsen, bei stärkeren Unterkühlungen hingegen scharfkantig-polyedrisch. Er schloß daraus, daß für geringste Unterkühlungen die Kristallisationsgeschwindigkeit nur von dem Temperaturgefälle abhängt, daß für das Wachstum mithin nur die Wärmeleitung eine Rolle spielt. Phänomen und Deutung scheinen der sonstigen Wachstumserfahrung und der Molekulartheorie von Kossel und Stranski, wonach man gerade bei geringsten Übersättigungen ideales Polyeder-Wachstum, bei stärkeren Übersättigungen hingegen Tendenz zur Rundung beobachtet, zu widersprechen. Berücksichtigt man aber die zwangsläufigen Auswirkungen des benutzten Verfahrens auf den Züchtungsvorgang, so erhält man eine Deutung, die in vollem Einklang mit der Theorie von Kossel und Stranski steht.

Beidem Verfahren von Nacken wird die Schmelze auf einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes gehalten und das Wachstum, wie es später auch S. Kyropoulos<sup>2)</sup> tut, durch Kühlung des Kristalls erzwungen. Es entsteht also ein Wärmegefälle von der Schmelze zum Kristall hin und weiter zum Metallhalter als Kühlzentrum. Bei einem regulären Kristall und isotroper Schmelze bilden dann die Isothermen – grob idealisiert – konzentrische Kugelschalen um den Kristallmittelpunkt. Entscheidend ist die Isothermenfolge im Bereich der Phasengrenzfläche, insbes. die gegenseitige Lage der letzteren zur Schmelzisotherme ( $T_s$ ). Diese Lage wird vor allem durch die Größe des Durchgriffs der Kühlung durch die Phasengrenzfläche in die Schmelze hinein bestimmt. Ist der Durchgriff genügend groß, dann sind  $T_s$  und Wachstumsfront getrennt und zwischen

beiden befindet sich ein Raum unterkühlter Schmelze, in der sich der Kristall zum Polyeder entwickelt. Ist dagegen der Durchgriff zu klein, so fallen  $T_s$  und Wachstumsfront im wesentlichen zusammen und letzterer wird dadurch die Form der Isotherme aufgezwungen, ist also eine stark gerundete Fläche. Arbeitet man mit dem üblichen umgekehrten Wärmegefälle, so erhält man auch für das Schmelzwachstum bei geringsten Übersättigungen bestens ausgebildete Polyeder, wie entsprechende Experimente bestätigten.

W. NOLL, Leverkusen: Neue Untersuchungen über den Faserbau der Asbeste.

Mittels elektronenmikroskopischer, insbes. stereoskopischer Aufnahmen (gemeinsam mit H. Kircher) wurde die Morphologie von Asbestfasern studiert. Die Faser des Chrysotilasbestes erweist sich als eine Hohlfaser, diejenige der Hornblendeasbeste – auch des Krokydolithasbestes – als Vollfaser. Der Hohlfaserbau des Chrysotils ist besonders an synthetischem Chrysotil gut zu beobachten. Die morphologischen Verhältnisse beim Chrysotil  $Mg_3[(OH)_4(Si_2O_5)]$  haben größte Ähnlichkeit mit denen beim Halloysit bzw. Metahalloysit  $Al_2[(OH)_4(Si_2O_5)]$ .

Mit der Kapillarstruktur dieser beiden Minerale stehen Messungen der Sorptionskapazität und des Sorptionsvorganges an synthetischem Chrysotil und Halloysit (Metahalloysit) in Einklang. Die hohe Sorptionskapazität in Wasserdampf atmosphäre (40 bzw. 25 g  $H_2O/100 g$  trockene Substanz) läßt sich rechnerisch nur unter Annahme von Kapillarkondensation deuten. Die Isothermen zeigen einen auf Kapillarkondensation zurückgeführten Steilanstieg in einem  $p/p_s$ -Bereich, der mit dem nach der Thomsonschen Formel und der elektronenmikroskopisch ermittelten Kapillarenweite errechneten Wert größenordnungsmäßig übereinstimmt. Auch der zeitliche Ablauf der Sorption bei verschiedenem  $p/p_s$  spricht für Beteiligung von Kapillarkondensation bei der Sorption.

Die Morphologie der Asbeste wird aus der Struktur heraus gedeutet. Speziell für den Chrysotil wird die Vorstellung entwickelt, daß die Rohrwand der Hohlfaser aus gebogenen (001)-Schichtpaketen gebildet wird, deren Biegung durch nicht vollständige Übereinstimmung entsprechender Atomabstände in dem miteinander kondensierten  $Si_2O_5$ - und Brucitnetz eines jeden Schichtpakets zustande kommt. Für diese Vorstellung spricht u. a., daß der geometrisch aus den Abstandsunterschieden berechnete Krümmungsradius in den Bereich der tatsächlich gemessenen Radien der Einzelfaser fällt.

W. LINDEMANN, Erlangen: Kristallstruktur des  $\gamma$ - $MgSiO_3$ .

Von den drei bekannten Kristallarten des  $MgSiO_3$  ist die  $\gamma$ -Phase die technisch wichtigste, besonders für die Elektrokeramik. Im Gegensatz zum Klinoenstatit und Enstatit kann die  $\gamma$ -Phase nur synthetisch dargestellt werden. Dies gelingt verhältnismäßig leicht durch Glühen von Talk auf Temperaturen von  $800-1400^\circ$ , wie in der Literatur mehrfach beschrieben. Pulveraufnahmen zeigten, daß auf Grund analoger Linien im Pulverdiagramm des Klinoenstatits eine Möglichkeit der Strukturbestimmung bestand. Es ließ sich beweisen, daß  $\gamma$ - $MgSiO_3$  nur monoklin sein kann. Als charakteristische Raumgruppe wurde  $C_{2h}^5$   $P 2_1/n$  erkannt.

Kristallographisch konnte eine Verzerrung nachgewiesen werden; sie scheint eine Erklärung dafür zu geben, warum das  $\gamma$ - $MgSiO_3$  bestrebt ist, in den Klinoenstatit überzugehen und nicht umgekehrt ein Übergang Klinoenstatit  $\rightarrow$   $\gamma$ - $MgSiO_3$  eintritt. Ferner ließ sich zeigen, daß der Übergang  $\gamma$ - $MgSiO_3$   $\rightarrow$  Klinoenstatit nicht als Teilumwandlung des Enstatits in Klinoenstatit zu betrachten ist, sondern, daß beide Umbildungen unabhängig nebeneinander verlaufen.

H. v. PHILIPSBORN, Bonn: Über Calciumoxalat.

Die bisher umstrittene Hydratstufe des tetragonalen Calciumoxalates Weddellite konnte rein erhalten werden. Er wurde chemisch und kristalloptisch usw. untersucht. Ferner wurde die Umwandlung des Weddellite in Whewellit studiert.

P. RAMDOHR, Heidelberg: Untersuchungen am Bühleisen.

Das bekannte, gediegene Eisen aus Basalt hat eine erheblich andere und kompliziertere Geschichte als bisher angenommen wurde. Der höhere oder niedrigere Grad der Reduktion äußert sich besonders im Auftreten sonst ganz seltener oder neuer Titan-Mineralien.

TH. ERNST und D. MARSALE, Erlangen: Probleme des Phasenüberganges Anhydrit-Gips in wässrigen Lösungen.

Die Druckabhängigkeit des Umwandlungs-Punktes Anhydrit-Gips in wässrigen Lösungen wurde theoretisch untersucht und die Abhängigkeit dieser Umwandlung von der Dichte der umgebenden, wasser-aufnehmenden bzw. -abgebenden Phase diskutiert. Ferner wurde der Einfluß von Alkalisulfat, Alkalisilikat und Schwefelsäure auf den Umbildungs-Prozeß experimentell ermittelt und die Kinetik des Phasenüberganges Anhydrit-Lösung experimentell und theoretisch untersucht.

W. FISCHER, Idar-Oberstein: Das Problem der Achatbildung.

Nach einer kritischen Würdigung der neuen Achat-Theorien von J. Herold (1949) und der auf Beobachtungen R. Nackens (1948) fußenden von K. Schloßmacher (1950) entwickelten Vortr. in Anlehnung an die Beobachtungen von O. M. Reis (1916-18) und B. v. Freyberg (1927) Vorstellungen, die dem geologischen Vorkommen der Achatmandeln besser Rechnung tragen. Mit Reis wird die Füllung der Mandeln auf wiederholte Diffusion kieselsäure-haltiger Lösungen in ursprüngliche

<sup>1)</sup> N. Jahrb. Mineral. 1915, II. Bd. 113.

<sup>2)</sup> Z. anorg. Chem. 154, 308 [1926].

Blasenräume zurückgeführt und die Kieselsäure aus der Zersetzung der Melaphygemengteile durch vulkanische Gase und hydrothermale Wässer hergeleitet. Im Gegensatz zu R. E. Liesegang (1915) wird angenommen, daß die ursprüngliche Füllung der Mandeln nicht als Kieselgel vorlag, sondern bei jedem Eindiffundieren von Lösungen in der Regel sofort eine kristalline Form der Kieselsäure ausgeschieden wurde, da beim Umstehen von Opal, der nur gelegentlich in größeren Massen in Achatmandeln vorkommt, keine lagenweise Ausscheidung parallelorientierter Chalcedonfasern beobachtet wurde, wie sie für die Achatschichten typisch ist. Konzentrationsunterschiede, Unterschiede von Druck, Temperatur und Wasserstoffkonzentration, Gegenwart von Lösungsgenossen erklären die Mannigfaltigkeit der Ausbildungsformen der Achatlagen und finden in Nackens Beobachtungen eine Stütze.

#### H. STÜTZEL, Düsseldorf: Olivin als feuerfester Stoff.

Aus zerkleinertem norwegischem Olivingestein können nach Goldschmidt (1925) unter Zusatz von 25% Sintermagnesit feuerfeste Forsteritsteine geformt und gebrannt werden. Sie stehen in ihren Eigenschaften zwischen den Silicatsteinen und den Magnesitsteinen. Forsterit-Stampfmassen können nach Stützel (1943) als Futter für Induktionsöfen zum Erschmelzen von Chrom- und Manganstählen benutzt werden. Das Olivingestein selbst, das hauptsächlich aus Magnesium-orthosilicat besteht, kann auch als gesägter Ofenbaustein verwendet werden, namentlich wo es auf Widerstand gegen Eisenerzschlacken ankommt. In den letzten Jahren wurde auch zerkleinertes Olivingestein als Formsand für Gießereien empfohlen, weil es im Gegensatz zu Quarzsand keinen silicoseerregenden Staub liefert und auch zu einer sauberen Gußoberfläche führt.

#### F. L. KÜHLWEIN, Essen: Möglichkeiten zur Gewinnung von Schwefelkies aus Kohle.

In einigen Ländern wird Schwefelkies aus Stein- und Braunkohlenlagerstätten gewonnen. In England wurde dies, im Gegensatz zu Deutschland, nach dem Krieg in stärkerem Ausmaß fortgesetzt, um die Engpässe bei Schwefelsäure und Elementarschwefel zu überwinden. Schwefel tritt in der Kohle organisch, als Sulfat oder Sulfid auf. Nach der Entstehung ist beim Schwefelkies, der als Melnikowit, Markasit oder Pyrit auftreten kann, synthetische und epigenetische Bildungsweise zu unterscheiden. Die syngenetischen feinkörnigen Konkretionen verbleiben bei der Aufbereitung in der Kohle, die in der Regel reich an organischem Schwefel ist – von Ausnahmen wie bei der Arsa-Kohle abgesehen. Der epigenetische Schwefelkies von Spalten und Klüften lässt sich aus Fein- und Flotationsbergen gewinnen.

Um wirklich große Mengen zu erfassen, muß man die vollkommene Aufbereitung auf hochprozentige Konzentrate mit über 40% S bei unter 6% C verlassen und Vorprodukte in einfacher Weise mit Rinnen, Pulsator- und Schwingsetzmaschinen mit 20–30% S gewinnen, für die man die Abröstverfahren umstellen müßte, wenn man nicht besser gleich zur Vérargasung schreitet und H<sub>2</sub>S statt SO<sub>3</sub> erzeugt, wofür heute viele Wege offen stehen.

#### W. FINN, Rheinhausen: Zusammenhänge zwischen dem strukturellen Feinbau der Stoffe und ihrem Verhalten im Flotationsprozeß.

Jede Mineraloberfläche erhält primär durch den Aufbau des Kristallinneren ihre Eigenschaften. Die Kraftfelder an den Oberflächen ergeben sich aus den Bindungskräften im Inneren, wenn auch nur Teilbeiträge an den Oberflächen frei vorliegen. Je nach den Indizes der Flächen ergeben sich unterschiedliche Felder. Für die Flotation ist bedeutsam: 1. daß bei einer Mineraloberfläche die Art der dort vorhandenen Kraftfelder, die ihrerseits von den vorhandenen Bindungskräften abhängig sind, maßgeblich für Hydrophobie und Hydrophilie der Fläche ist. 2. daß die jeweils vorhandenen Kraftfelder auch die Anlagerungsfähigkeit von Kohlenwasserstoffen sehr stark beeinflussen. Kohlenwasserstoffe sind als Sammler für die Filmbildung auf den Mineraloberflächen und zur Luftblasenhaftung nötig. Unpolare Kohlenwasserstoffe, wie Paraffine bevorzugen Oberflächen mit neutralen Flächen, polare Kohlenwasserstoffe, zu denen die meisten der neueren chemischen Sammler gehören, dagegen Oberflächen mit polaren aktiven Kraftfeldern.

Beispiele für die leichte Flotation mit neutralen Kohlenwasserstoffen sind: Graphit, Molybdänglanz, Schwefel, Talk, Edelmetalle und gewisse Kohlearten. Schichtgitter und nach innen abgesättigte Molekellkomplexe ergeben inaktive Flächen und die leichte Flotierbarkeit mit Neutralölen. Graphitische Verkokungsprodukte und antrazitische Kohlen nähern sich im Verhalten dem Graphit und flotieren ebenfalls leicht. Abweichungen für dieses Verhalten, die beim Kaolin und anderen Schichtmineralien, dem „amorphen“ Graphit, bei den wenig inkoholten Kohlearten vorliegen, lassen sich aus der Struktur und den vorhandenen aktiven Bezirken erklären.

Außer bei Schwefel ist auch bei Jod und As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Hydrophobie und die gute Flotierbarkeit mit Neutralölen aus der Feinstruktur abzuleiten. Die Flotation der Blattspalter-Mineralien, welche aktive Flächen besitzen, ist besser mit polaren Sammlern (anionischer und kationischer Art) möglich. Das gleiche gilt für die leichten und schweren Silicate.

Bei den Faserspaltern, die ebenfalls mehr oder weniger große inaktive Flächen besitzen, zeichnen sich die Asbestarten durch ihre große Flotierbarkeit aus. Ihr leichtes Mitflotieren stört häufig, falls sie mit anderen zu flotierenden Mineralien vergesellschaftet auftreten.

Bei reinen Edelmetallen kann die Hydrophobie und das gute Flotierverhalten mit Neutralölen aus dem metallischen Aufbau und dem inneren Charakter der Oberfläche abgeleitet werden.

Sulfidische, As- und Sb-haltige Erze (Glanze und Kiese) wurden früher häufig mittels schwach polarer Kohlenwasserstoffe flotiert, heute allerdings durchweg mit Xanthaten, also stark polaren Kohlenwasserstoffen. Für das zwiefache Verhalten dürfte wahrscheinlich das gleichzeitige Zusammenkommen von Ionenbindung mit merklich metallischer und anderer Bindung verantwortlich gemacht werden.

#### O. E. RADCEWSKI, Hamburg: Zur Bestimmung der Tonminerale in Sedimenten und Böden.

Es wird über Entwässerungsversuche berichtet, die mit R. Rath mittels einer Torsionswaage nach der dynamischen Methode in einem einfachen elektrischen Ofen durchgeführt wurden. Dabei betrug die gleichmäßige Erhitzungsgeschwindigkeit etwa 7°/min. Die Genauigkeit der benutzten Torsionswaage von 1 mg erwies sich bei einer Einwaage von rund 1000 mg als ausreichend zur Erzielung eindeutiger reproduzierbarer Entwässerungskurven (Kaolinit, Montmorillonit, Nontronit, Illit und Nadelsteinerz). Die Kurven der verschiedenen Mischungsglieder liegen im allgem. so günstig nebeneinander, daß sie sich mit einer Genauigkeit von etwa 10% halbquantitativ auswerten lassen. Aus den Entwässerungskurven der reinen Komponenten läßt sich der Gewichtsverlust der Mischungen berechnen.

Auf die Verwendbarkeit dieses Verfahrens zur Identitätsprüfung wasserhaltiger Minerale verschiedener Fundorte oder natürlicher und synthetischer Verbindungen wird hingewiesen.

#### ISA KUBACH, Clausthal: Geochemie des Siliciums in bildlicher Darstellung.

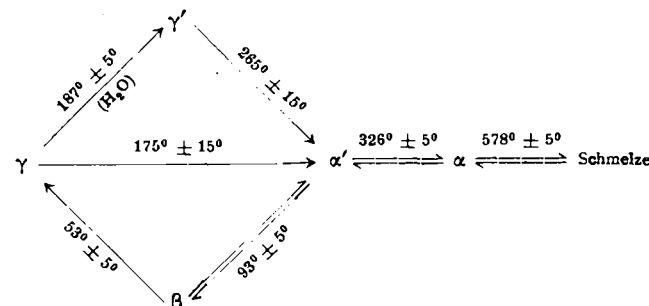
An Übersichtsbildern wird der Weg des Si innerhalb der obersten 16 km der Erdkruste aufgezeigt. Die Darstellung des Gesamt-, Kreislaufs“ umfaßt die Hauptgesteinssysteme; die Zunahme des Si im Verlauf der Differentiation zeigt eine Zusammenstellung der Silifizierungsquotienten der Eruptivgesteine und der sie zusammensetzenden Mineralien; das Verhalten des Si im Bereich der terrestrischen und marinen Sedimente, bei ihrer Diagenese und bei der Metasomatose wird an Einzelbildern näher erklärt. Die Bilder sollen dazu dienen, alle Vorgänge, die eine Verschiebung und Wanderung des Si-Gehaltes bedingen, zu erfassen und damit ein Hilfsmittel sein für die Darstellung der Geochemie des Si. K. [VR 323]

#### Colloquium des Chemischen Institutes der Humboldt-Universität Berlin

am 5. Oktober 1951

#### E. THILO und F. LIEBAU, Berlin: Über das Na<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> und seine Beziehungen zum Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. (vorgetragen von F. Liebau<sup>1</sup>).

Da es trotz zahlreicher Arbeiten bisher nicht gelungen ist, die Frage nach der Anzahl der Modifikationen des Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> und deren Beziehungen zu einander endgültig zu beantworten, erschien es wünschenswert, das Na<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub>, welches das „abgeschwächte Modell“ des Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> im Sinne V. M. Goldschmidts darstellt, genauer zu untersuchen. Dabei wurden außer den beiden von H. O'Daniel und L. Tscheischwili<sup>2</sup>) angegebenen Modifikationen ( $\alpha$  und  $\gamma$ ) und der von E. Thilo und H. Schröder<sup>3</sup>) gefundenen  $\beta$ -Form zwei weitere Modifikationen ( $\alpha'$  und  $\gamma'$ ) einwandfrei nachgewiesen. Mit Hilfe von Heizkameraaufnahmen und Temperungs- und Abschreckversuchen wurde das folgende Zustandsdiagramm<sup>4</sup>) für das Na<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> ermittelt:



$\gamma$ -Na<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> wird entweder durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> und NaF oder durch langsames Eindunsten einer Lösung berechneter Mengen BeCO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in verdünnter Flüssigkeit gewonnen. Es kristallisiert rhombisch im Gitter des Olivin Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Die Dichte dieser bei Zimmertemperatur stabilen Modifikation beträgt  $\sigma_{\gamma}^{20^\circ} = 2,471$ .

$\gamma'$ -Na<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> entsteht beim Erhitzen von  $\gamma$ -Na<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> auf mehr als 1870° in Gegenwart von Wasserdampf. Es ist monoklin:  $a_0 = 5,59 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 806 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 7,89 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 80^\circ 40'$ ;  $Z = 4$ . Bisher ist keine Verbindung des Typs A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub> bekannt, welche im gleichen Gittertyp kristallisiert.  $\sigma_{\gamma'}^{20^\circ} = 2,477$ .

$\alpha'$ -Na<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub>: Sowohl beim Erhitzen von  $\gamma$ -Na<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> unter Ausschluß von Wasserdampf auf 1750°, als auch beim Erhitzen der  $\gamma'$ -Form auf mehr als 2650° entsteht eine als  $\alpha'$ -Na<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> bezeichnete Modifikation, die wahrscheinlich rhombisch im Gitter des  $\beta$ -K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kristallisiert.

<sup>1</sup>) Vgl. auch diese Ztschr. 63, 201 [1951].

<sup>2</sup>) Z. Kristallogr. (A) 103, 178 [1941]; 104, 124 [1942].

<sup>3</sup>) E. Thilo u. H. Schröder: Z. physik. Chem. 197, 39 [1951].

<sup>4</sup>) Vgl. diese Ztschr. 63, 336 [1951].