

Zur Kinetik und Thermodynamik der Zermahlungsvorgänge. I*.

Von

G. F. Hüttig, H. Sales und O. Staufenberger.

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 15. April 1954.)

Es werden die energetischen und kinetischen Grundlagen der Mechanochemie diskutiert. Die experimentellen Unsicherheiten der Siebanalyse werden aufgezeigt und Wege gesucht, die Fehlerquellen möglichst zu vermindern. An Hand der Ergebnisse von Mahlungsversuchen, welche an Sand vorgenommen wurden, wird gezeigt, daß der Mühlenangriff für ein und dieselbe Korngröße nach Art einer chemischen Reaktion erster Ordnung vor sich geht und daß der Geschwindigkeitskoeffizient des Mühlenangriffes proportional der Anzahl der Mahlkugeln und verkehrt proportional der Menge des Mahlgutes ist.

1. Problematik.

In den letzten Jahren hat die Anwendung chemischer und physikalisch-chemischer Denkmethoden auf die Probleme der Festigkeitsmechanik eine Belebung erfahren. Das in Analogie zur Thermochemie, Elektrochemie usw. als *Mechanochemie* benannte Forschungsgebiet hat bestimmte Zielsetzungen gefunden. Bruch und Verschweißung bzw. Zermahlung und Sinterung sind die hiehergehörigen inversen Reaktionspaare. Da es sich hierbei um die Lösung oder Knüpfung chemischer Bindungen handelt, müssen sich diese Erscheinungen den Gesetzen der chemischen Affinitätslehre und insbesondere ihren Aussagen über den Gleichgewichtszustand und deren Abhängigkeit von energetischen Größen, also der *chemischen Thermodynamik*, unterstellen. Für die Vorgänge etwa in einer Kugelmühle, wo im allgemeinsten Falle gleichzeitig Zerkleinerung

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

und Agglomeration (Verschweißung) als inverse Vorgänge auftreten (entsprechend der chemischen Dissoziation und Assoziation), ist hierfür in Analogie zu dem Begriffe des chemischen Gleichgewichtes der Begriff des „Mahlungsgleichgewichtes“ geprägt worden. Bei sinnvoller Anwendung der thermodynamisch-chemischen Relationen ist die der lebendigen Kraft der Gasmoleküle proportionale Temperatur zu ersetzen durch das „Mühlenpotential“, welches symbat der lebendigen Kraft der in der Mühle bewegten Massen ist.

Aber auch die der chemischen *Kinetik* entlehnten Begriffe und Gesetze zeigen in bezug auf die Zermahlungsvorgänge Analogien und Anwendungsmöglichkeiten. Die Bedingungen bzw. die statistische Wahrscheinlichkeit, daß ein Pulverkorn von der Zerkleinerung erfaßt wird, sind die gleichen wie in bezug auf den chemischen Zerfall eines Gasmoleküls. Damit ein Zusammenstoß eines Gasmoleküls zu dessen chemischen Zerfall führt (das heißt in der Mühle: Damit ein Pulverkorn einer Zerkleinerung verfällt) müssen die zusammenstoßenden Moleküle (das heißt hier: Korn und Kugel) im Sinne von *Maxwell* mit einer „kritischen Mindestenergie“ ausgestattet sein und als weitere Bedingung muß das Molekül (hier: Das Pulverkorn) an seinen „empfindlichen Bezirken“ getroffen werden. — Demgegenüber bestehen zwischen den chemischen Zerfallsvorgängen und den Zermahlungsvorgängen auch formale Verschiedenheiten. Das chemische Postulat, demzufolge sich die Geschwindigkeit des Zerfalles und die Geschwindigkeit der Bildung der Zerfallsprodukte stöchiometrisch bedingen, gilt nicht für Zermahlungsvorgänge: Da bei dem Zermahlen eines Kornes kleinere Körner von verschiedener Größe entstehen können, kann hier der Zerfall sozusagen sehr verschieden, meist recht unbestimmte Reaktionsziele haben. Des ferneren ist zu bedenken, daß die bei einer Kornzerkleinerung gebildeten Zermahlungsprodukte wieder ihrerseits Ausgangskörper für neuerliche weitere Zerkleinerungen sind, so daß man nach einer endlichen Mahldauer das Ergebnis einer in ihren Gesetzlichkeiten meist wenig durchsichtigen Kettenreaktion hat. Bedeutet dieser letztere Umstand in der theoretischen Behandlung des Mahlvorganges und seiner experimentellen Grundlegung eine Erschwernis, so ergibt sich dadurch auch wieder der Vorteil, daß man in den Gebieten derjenigen Korngrößen, in denen nur eine Zerkleinerung, aber keine Neubildung erfolgt (was im allgemeinen für die größten vorhandenen Körner zutreffen wird), die zeitliche Abnahme der Häufigkeit ohne störende Überlagerungen experimentell beobachten kann. Die Frage: „*Wo* mahlt die Mühle?“, das heißt die Frage nach der Anzahl der Körner, die in den einzelnen Gebieten von Korngrößen während einer bestimmten Zeit von dem Zerkleinerungsvorgang erfaßt werden, läßt sich begrifflich und experimentell trennen von der Frage: „*Wohin* mahlt die Mühle?“, das heißt der Frage nach der statistischen

Verteilung der Korngrößen, welche sich bei dem schlagartigen Zerfall eines Kornes bestimmter Größe in der Mühle bilden.

Die eben dargelegte Problematik wäre schon in den weit zurückliegenden Jahren naheliegend gewesen, in welchen unter Führung von *van 't Hoff* die Thermodynamik als Thermochemie und Elektrochemie und unter Führung von *Bodenstein* die mechanische Statistik als chemische Reaktionskinetik sich die Grundlagen der modernen chemischen Statik und Kinetik schufen. Aus den Kreisen der angewandten Chemie, insbesondere jener Industrien, bei welchen die Vorgänge des Zermahlens und Sinterns dominieren, wird auch heute noch eine in dieser Richtung gehende Grundlagenforschung der Mechanochemie gefordert¹. Die Schwierigkeiten, die dem entgegenstehen, sind vorwiegend experimenteller Natur.

2. Experimentelles.

Die Ergebnisse eines Mahlungsverlaufes hängen nicht nur von den Eigenschaften und dem Aufbau des idealen Kristalles ab („Primärstruktur“, in welcher nur eine oder einige wenige Arten von Bindungsstärken auftreten), sondern vor allem von dem sehr variablen Gefüge („Sekundärstruktur“ und dem damit zusammenhängenden, zuweilen recht komplizierten „Bindungsspektrum“). In der Tat läßt die Forschungsrichtung von *A. Smekal* erkennen, daß eine Erkundung der Sekundärstruktur (Beschaffenheit und Verteilung der Störstellen und Spannungen) als der derzeit maßgebliche Schritt betrachtet wird. Eine Aufstellung von statistischen Gesetzen über die in der Mühle stattfindenden Vorgänge ist erst dann möglich, wenn der Zerfallsmechanismus des Einzelfalles genügend aufgeklärt ist oder aber — in die getroffenen Aussagen funktionell nicht in entscheidender Weise eingeht². Die Einstellung einer Emulsion von Öl in Wasser innerhalb einer Mühle oder eines Rührwerkes auf eine stationäre Größenverteilung der Öltröpfchen wäre ein Beispiel für den Fall, daß die Komplikation bezüglich der Frage nach der Sekundärstruktur überhaupt wegfällt.

Sicher nicht minder schwerwiegend als die durch eine Sekundärstruktur bedingte Unsicherheit erscheint uns die Tatsache, daß die zur Verfolgung eines Mahlungsverlaufes erforderlichen experimentellen Bestimmungen der Häufigkeitsverteilung der Korngrößen gerade in dem hier praktisch am meisten interessierenden Bereichen von etwa 60 bis

¹ Vgl. z. B. *E. L. Piret*, Chem. Eng. Progr. **49**, 56 (1953); Chem. Ing. Techn. **26**, 167 (1954).

² Als *Bodenstein* in den 90iger Jahren des vorigen Jahrhunderts seine ersten chemischen statistisch-kinetischen Gesetze aufstellte, war über die Bindungsarten in den einzelnen Molekülen so wenig bekannt, daß von maßgebendster Seite (*Wi. Ostwald*) die Existenz von Atomen und Molekülen noch in Frage gestellt werden konnte.

320 μ ohne Anwendung besonderer Maßnahmen stets mit Fehlern und Unsicherheiten behaftet sind, welche für die hier geforderte theoretische Behandlung untragbar sind. Bei der hier zuständigen Zerlegung eines Pulvers in verschiedene Korngrößenfraktionen mit Hilfe eines Siebsatzes liegt folgender Tatbestand vor:

Die vom deutschen Normenausschuß (DK 621.928. .2.028.3:620.168.32 vom März 1934) ausgegebenen Vorschriften für die Abmessungen der Drahtgewebe für Prüfsiebe sehen in dem Intervall von 60 bis 300 μ 9 Siebe vor. Das würde bedeuten, daß der Unterschied der Maschenweite zweier aufeinanderfolgender Siebe durchschnittlich 30 μ ist. Ein solcher Abstand ist für unsere Zwecke recht groß, aber noch tragbar. Der Versuch, dieses Intervall zu verringern durch Herstellung neuer Siebe auf dem Weg einer Maschenverengung bei den gegebenen Sieben mit Hilfe elektrolytischer Vernickelung, führte nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Bedenklicher für unsere Zwecke war der Umstand,

daß der von der Erzeugerfirma angegebene Nennwert gelegentlich ganz abwegig war. So wurde beispielsweise für ein Sieb die Maschenweite von 160 μ angegeben, während der richtige Wert 118 μ war. Daher haben wir kein Sieb verwendet, dessen Maschen nicht vorher in einer sehr mühsamen Kleinarbeit mikroskopisch ausgemessen worden wären. Hierbei zeigte es sich, daß die vom Normenausschuß zugebilligten großen Toleranzen (z. B. daß in dem Bereiche von 60 bis 100 μ 6% der insgesamt vorhandenen Maschen in ihrer lichten Weite mit 15 bis 30% von dem Nennwert abweichen) keinesfalls unterboten werden. In der Abb. 1 ist im Felde *a* ein nicht realisierbarer idealer Fall gezeichnet, wohingegen in den Feldern *b* und *c* die Ergebnisse unserer an zwei verschiedenen Sieben angestellten mikroskopischen Beobachtungen wieder-

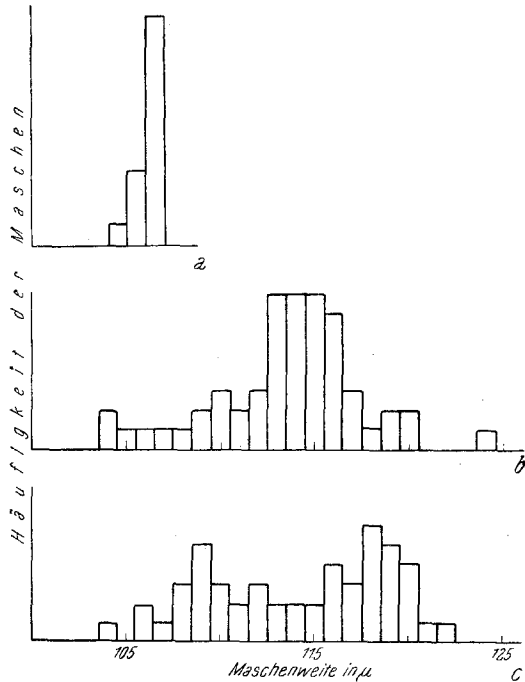


Abb. 1. Abweichungen der lichten Maschenweiten von dem Sollwert (Abszisse: Lichte Maschenweite, Ordinate: Häufigkeit derselben).

gegeben sind³. Ein Sieb mit der Charakteristik b führt bei den Sieben natürlich zu viel kleineren Fehlern als ein Sieb mit der Charakteristik c . Eine wesentliche Verbesserung der Resultate wird erreicht, wenn man die (allerdings sehr zeitraubende) Siebung nach *Ackermann*⁴ ausführt. Sie besteht darin, daß man das bei einem Sieb erhaltene „Unterkorn“ für sich allein nochmals auf das gleiche Sieb auflegt und in der gleichen Weise wie das erstemal siebt und diesen Vorgang mehrere Male wiederholt. Auf diese Weise werden die großen Körner, welche durch die vereinzelt illegalen größten Maschen in das Unterkorn gelangen, aus diesem herausgehalten. Eine etwaige, meist nur in geringem Ausmaße auftretende Zerstäubung (erkenntlich an der Abnahme des Gesamtgewichtes) ist dem Unterkorn zuzuzählen.

Wesentlich ist schließlich auch, daß das Schütteln automatisch in stets der gleichen Weise erfolgt.

Unter Berücksichtigung aller dieser Umstände ist es möglich, zu streng reproduzierbaren Angaben über die Häufigkeit einer Kornklasse zu kommen, die sich von dem mikroskopisch kontrollierten Wert maximal um $\pm 1,5\%$ unterscheiden. Wir glauben auf diese Weise für unsere Deduktionen experimentelle Grundlagen zu besitzen, denen eine größere Genauigkeit zukommt, als es normalerweise der Fall ist.

3. Der Geschwindigkeitskoeffizient des Mühlenangriffes und seine Abhängigkeit von der Mühlenfüllung.

Die experimentelle Grundlage und der als Mahlgut verwendete native Sand waren die gleichen wie schon bei vorher⁵ mitgeteilten Versuchen. Die bisherigen Erfahrungen lassen sich dahin zusammenfassen, daß dieses Mahlgut in unserer Mühlenanordnung nach dem von uns als „Zersplitterung“ bezeichneten Typus zerkleinert wird. Das Verhalten im Verlaufe des Mahlens war so, daß auf das Vorhandensein einer relativ geringen Anzahl lockerer, dem Mühlenangriff zeitlich zunächst verfallender Bindungen und einer Gattung festerer Bindungen geschlossen werden mußte. Wenn die Mühle eine kurze Zeit (beispielsweise 15 Min.) gelaufen ist, so wird von da ab für diejenigen Klassen von Korngrößen, in denen nur eine Zerkleinerung, aber keine Neubildung erfolgt, eine einfache kinetische Gesetzmäßigkeit beobachtet. Bezeichnen wir die Häufigkeit (Gewichtsprozente des gesamten Pulvergewichtes), mit welcher eine Korngröße vom Durchmesser x innerhalb des Bereiches Δx im Zeitpunkt τ_1

³ Vgl. hierzu auch die Ergebnisse von *S. Mörtzell*, Kungl. Tekniska Högskolans, Handlingar Stockholm Nr. 17, 11 (1948).

⁴ *L. Ackermann*, The Mining Magazine, Januar 1951, S. 9.

⁵ *G. F. Hüttig* und *H. Sales*, Z. Elektrochem. 57, 534 (1953).

vorhanden ist, mit H_1 und in gleicher Weise diejenige zu einem späteren Zeitpunkte des Mahlungsablaufes mit H_2 , so zeigt sich immer die Beziehung erfüllt,

$$\ln H_1 - \ln H_2 = K (\tau_2 - \tau_1),$$

das heißt, die Zahl der in dieser Kornklasse vorhandenen Körner nimmt infolge des Mühlenangriffes nach Art einer Reaktion erster Ordnung ab. Der numerische Wert der Konstante K hängt von einer großen Reihe von Umständen (Mühlenanordnung, Mahlgut, Mahlkörper, Tourenzahl, Ausmaß der Mühlenfüllung, vielleicht auch dem Werte α und anderem) ab. Man kann ferner a priori schließen, daß eine solche Gesetzmäßigkeit nur dann vorhanden sein kann, wenn sich die zahlenmäßige Charakteristik aller der genannten Umstände innerhalb gewisser Grenzen hält. So könnte beispielsweise vermutet werden, daß sie nicht mehr zutrifft, wenn man sie auf Kornklassen mit sehr kleinem Korndurchmesser (einigen wenigen μ) anwendet, wo nach A. Smekal keine Sprödigeigenschaften auftreten.

Das Bild, welches einen nach einer Reaktion erster Ordnung verlaufenden Mahlunsvorgang mechanisch-statistisch wiedergibt, muß annehmen, daß die Zahl der in einem Zeitintervall $\Delta\tau$ von dem Mühlenangriff erfaßten Körner proportional der Anzahl erfolgreicher Zusammenstöße mit den Mahlkugeln (allenfalls in Koexistenz mit der Mühlenwand betrachtet), aber damit auch proportional der Konstante K ist und daß die Wahrscheinlichkeit, in dieser Weise erfaßt zu werden, für das *einzelne* Korn der betrachteten Größenklasse während des ganzen Mahlunsvorganges gleich bleibt. Bei Unterstellung eines solchen Sachverhaltes kann man sofort schließen, daß bei nicht zu großer Kugelzahl des Mahlkörpers (also unter Vermeidung gegenseitiger „sterischer Behinderungen“) die Konstante K (= der „Geschwindigkeitskoeffizient des Mühlenangriffes“) proportional der Anzahl Mahlkugeln = N sein muß. Es hat sich ferner gezeigt, daß K verkehrt proportional der Menge = M des in der Mühle insgesamt vorhandenen Mahlungsgutes ist, so daß der Ansatz

$$K = \alpha \cdot \frac{N}{M}$$

das Verhalten wiedergibt.

Wir wollen α als den „spezifischen Geschwindigkeitskoeffizienten des Mühlenangriffes“ bezeichnen.

Zwecks experimenteller Prüfung des obigen Ansatzes wurde in einer Mühltrommel von 1000 ccm Rauminhalt und bei 80 Umdrehungen pro Min. ein Sand mit Stahlkugeln von 13 mm Durchmesser gemahlen. Die verschiedenen Mahlunsvorgänge wurden mit einer verschiedenen Anzahl von Kugeln (= N) bzw. mit einer verschiedenen Mahlgutmenge (= M) durchgeführt. Der Verlauf der Mahlung wurde so kontrolliert, daß von

Zeit zu Zeit die Durchgangscharakteristik = D des Pulvers bestimmt und nachher das zu dieser Bestimmung verwendete Pulver wieder der Mühle zugeführt wurde. Der als Ausgangsmaterial verwendete Sand war durch die folgende Durchgangscharakteristik gekennzeichnet:

Tabelle 1.

$x (\mu) = 500$	400	300	250	200	185	154	143	120
$D\% = 100$	98,8	92,3	85,1	27,4	16,4	3,0	0,6	0,0

Es sei ferner vermerkt, daß die Häufigkeit der durch ein $x = 230 \pm 20 \mu$ gekennzeichneten Kornklasse = $H_0 = 49,5$ Gew.-% beträgt.

Der Vergleich des „Mahlflusses“ und der „Verteilungsverschiebung“, welche im Verlaufe der Mahlungen beobachtet wurde, zeigt, daß diese beiden Funktionen zumindest oberhalb $x = 220 \mu$ innerhalb der zulässigen Fehler den identischen Verlauf haben, so daß man annehmen darf, daß bei allen oberhalb dieses x -Wertes liegenden Kornklassen bei der Zermahlung nur Körner resultieren, deren x -Wert unterhalb 220μ liegt. Die während der Zermahlung beobachtete Veränderung in der Häufigkeit ist also lediglich auf die Abnahme infolge des Mühlenangriffes zurückzuführen und ist nicht überlagert von einem Zuwachs, der als Mahlungsprodukt höherer Kornklassen hinzukommen würde.

Tabelle 2. Häufigkeit = H und Geschwindigkeitskoeffizient des Mühlenangriffes = K' für Korngrößen = $x = 230 \pm 20 (\mu)$.

$N' =$	500						250	
$M' =$	250			125			250	
$\tau' =$	15	30	60	15	30	15	30	
$H_{\text{beob.}} =$	29	16	5	10	3	31	23	
$K' =$	17,2		16,8	34,9		8,6		
$\kappa' \cdot 10^3 =$	17,2		16,8	17,4		17,2		

Im Mittel ist $\kappa' \cdot 10^3 = 17,1$.

In der Tabelle 2 geben wir unsere Ergebnisse wieder, wie sie in bezug auf die mit $x = 230 \pm 20 \mu$ gekennzeichneten Kornklasse beobachtet wurden. Es wurden Versuche durchgeführt, bei welchen das Schüttvolumen der Mahlkugeln (= N') 500 bzw. 250 ccm und das Schüttvolumen des Sandes (= M') 250 bzw. 125 ccm betrug. In der Tabelle 2 sind ferner die Häufigkeiten (= H) verzeichnet, welche nach der Zeit (= τ') von 15 bzw. 30 bzw. 60 Min. den beobachteten Durchgangscharakteristiken entnommen werden konnten. Hieraus wurde für das

jeweils aus der Tabelle 2 ersichtliche Zeitintervall $(\tau_2' - \tau_1')$ der Wert $K' = (\log H_1 - \log H_2) : (\tau_2' - \tau_1')$ Min. und aus diesem die Werte κ' gemäß der Beziehung $\kappa' = K' \cdot (M'/N')$ errechnet. Für die vorliegende Fragestellung ist die Verwendung eines solchen praktischen Maßsystems zweckmäßig und ausreichend.

Will man die numerischen Werte für K' und κ' im absoluten Maßsystem ausdrücken, so ergibt sich unter Berücksichtigung der Umrechnung des dekadischen in den natürlichen Logarithmus und der Min. in Sek. die Beziehung $K = K' \cdot 3,873 \cdot 10^{-2}$ und $\kappa = K \cdot (N/M)$, wobei N die Anzahl der Mahlkugeln und M die Anzahl Gramm des in der Mühle vorhandenen Sandes sind. In unserem Fall enthielten 500 ccm der geschütteten Mahlkugeln 242 Einzelkugeln und 250 ccm des geschütteten Sandes wogen 384 g. Der Wert κ stellt dann den Geschwindigkeitskoeffizienten für den Mühlenangriff dar für die Fiktion, daß in der gleichen Mühle und bei der gleichen konstanten Tourenzahl 1 g Mahlgut von einer Kugel gemahlen wird.

Aus der obigen Tabelle 2 ersehen wir, daß der *spezifische Geschwindigkeitskoeffizient* $= \kappa$ (oder κ') innerhalb langer Mahlungszeiten (aber nicht in den ersten Minuten!) und bei recht weitgehender Veränderung der absoluten und relativen Mengen von Mahlkörper und Mahlgut *eine konstante Größe bleibt*. Weitere Versuche ergaben, daß diese Konstanz sich auch über die 2. Mahlstunde erstreckte, ohne daß damit die zeitliche Gültigkeitsgrenze dieser Gesetzmäßigkeit erreicht worden wäre. Da einem solchen Verhalten ein sehr einfaches mechanisch-statistisches Bild zugrunde gelegt werden kann, so ist auch zu hoffen, daß von einem solchen „Normalverhalten“ aus, etwaige Abweichungen hiervon, die sich unter anderen Verhältnissen und bei anderen Materialien vielleicht einstellen mögen, auch ihre Deutung finden werden.

Die nächste nunmehr sich zwangsläufig ergebende Frage ist die folgende: Inwieweit ändert sich der Wert des „spezifischen Koeffizienten des Mühlenangriffes“ ($= \kappa$) mit der Korngröße? Aus einer Theorie von *K. Sedlatschek* und *L. Bass*⁶, deren Deduktion auch uns plausibel erscheint, könnte man folgern, daß die Größe κ weitgehend von der Korngröße ($= x$) unabhängig ist, wenn die Korngröße im Verhältnis zu dem Durchmesser der Mahlkugeln sehr klein ist. Das ist aber bei den im Laboratorium verwendeten Mühlen so gut wie immer der Fall. Die experimentelle Überprüfung ist langwierig und die Ergebnisse können mit Unsicherheit behaftet sein. Bei den nativen Pulvern (so auch bei dem von uns verwendeten Sand) sind die größten Kornklassen mit einer geringen Häufigkeit vertreten, so daß hier auch ansonsten tragbare experimentelle Fehler namentlich bei der Differenzbildung der Logarithmen keine zuverlässigen Werte mehr geben. Andererseits werden bei den häufiger vertretenen, etwas niedrigeren Kornklassen bzw. bei etwas

⁶ *K. Sedlatschek* und *L. Bass*, Powder Met. Bull. 6, 148 (1953).

weiter gesteckten Begrenzungen (größeren Δx) durch Zuwachs infolge Neubildungen bzw. Inhomogenitäten Fehler eingeführt werden können. So ist es auch möglich, daß der von uns für $\kappa' = 17,1 \cdot 10^{-3}$ angegebene Wert etwas zu niedrig ist, zumal sich für die höheren Kornklassen etwas höhere κ' -Werte abschätzen lassen. Die Untersuchungen an möglichst homodispersen Sandfraktionen sowie Indizierungen mit radioaktiven Isotopen sollen uns hier weiterhelfen.

Schließlich sei schon hier die Mitteilung eines Ergebnisses vorweggenommen: Die Änderung der Häufigkeit nach einer Reaktion 1. Ordnung gilt formal auch für Kornklassen, deren Korngrößen weitaus kleiner sind als diejenigen der größten Kornklassen und wo sicher die Abnahme der Häufigkeit infolge Hinzukommens der Zerfallsprodukte aus den höheren Kornklassen gebremst wird; bei den so gekennzeichneten Kornklassen sinkt mit fallendem x der Wert für κ' verständlicherweise allmählich bis Null herab. Ein solches Verhalten beinhaltet eine Aussage über die durchschnittliche Häufigkeitsverteilung der Zerfallsstücke der von der Mühle erfaßten Körner. In den Kornklassen, deren Häufigkeit während der Zermahlung zunimmt, wo also die Werte für κ' ihr Vorzeichen ändern würden, gilt die Funktion einer Reaktion 1. Ordnung nicht mehr.

Anhang.

Verzeichnis der aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz und von *O. Theimer* veröffentlichten Arbeiten über Zermahlungsvorgänge:

G. F. Hüttig, Dechema-Monographien **21**, 96 (1952). — *O. Theimer*, Kolloid-Z. **128**, 1 (1952). — *O. Theimer* und *F. Moser*, Kolloid-Z. **128**, 68 (1952). — *G. F. Hüttig*, Proc. Intern. Symp. React. Solids Gothenburg **1952**, 980. — *G. F. Hüttig*, Mh. Chem. **84**, 272 (1953). — *O. Theimer*, Kolloid-Z. **132**, 134 (1953). — *G. F. Hüttig* und *H. Sales*, Z. Elektrochem. **57**, 534 (1953). — *O. Theimer*, Kolloid-Z. **133**, 44 (1953). — *G. F. Hüttig*, *W. Ebersold* und *H. Sales*, Radex-Rundschau **1953**, 489.