

Präparat	Maximale Erhitzungs-temperatur	Mittlere Teilchengröße in Richtung der Achsen
γ -FeOOH	60°	116 × 47 × 72 Å
γ -FeOOH	150°	340 × 54 × 125 Å
γ -FeOOH + γ -Fe ₂ O ₃	250°	nicht auswertbar
γ -Fe ₂ O ₃	400°	47 Å
α -Fe ₂ O ₃	500°	263 × 66 Å } Hauptausdehnung in
α -Fe ₂ O ₃	750°	271 × 174 Å } Richtung d. a-Achse

Elektronenmikroskopisch (Schoon) ergaben sich für das Ausgangsmaterial Kristallnadeln von etwa 100 Å Dicke und 1000—2000 Å Länge. Nach dem Trocknen des γ -FeOOH bei 150° waren die Kristallnadeln etwas dicker geworden. Bei den weiteren Umwandlungen bis 500° einschließlich blieben die Kristallnadeln erhalten. Bei 750° waren sie verschwunden. Statt dessen waren auf dem Elektronenmikrophotogramm klumpige Gebilde von zwischen etwa 500 und 2000 Å Dicke mit teilweise kristalliner Begrenzung zu erkennen.

Die Untersuchungsreihe ergibt also, daß röntgenographisch kleinere Kohärenzbereiche erfaßt wurden, als mit dem Elektronenmikroskop. Das Elektronenmikroskop erfaßt beim Ausgangsmaterial Kriställchen, deren Kohärenzbereiche kleiner sind als die Kristallgröße. Bei der thermischen Umwandlung der Kristallstruktur bleibt Form und Größe der ursprünglichen Gesamtkriställchen über 2 vollkommene Änderungen der Kristallstruktur hinweg bestehen. Erst bei 750°, wo die halbe absolute Schmelztemperatur des α -Fe₂O₃ überschritten ist, ändert sich die Form der Sekundärteilchen.

Bei dem Befund ist zunächst bemerkenswert, daß Kriställchen, deren Größe wesentlich unterhalb der sonst für Mosaikblöcke von Kristallen angenommenen Größenordnung liegt, selbst noch weiter untergeteilt sein können. Hieraus ergibt sich, daß einerseits aus der Verbreiterung von Röntgeninterferenzen zu erschließende mittlere Teilchengrößen eine zu große Oberfläche liefern können, weil die Kohärenzbereiche zu größeren Kristallen oder Aggregaten verwachsen sind, und daß andererseits auch im Innern von Elektronenmikroskopisch sichtbar zu machenden Kristallen u. U. noch mit adsorptiv und katalytisch wirksamen Grenzflächen zu rechnen ist.

Bei der *Aussprache* wies Dehlinger, Stuttgart, darauf hin, daß bei Metallen die Größe der Mosaikblöcke, insbesondere nach Umwandlungsvorgängen, stark herabgesetzt sein kann. Schröder, Stuttgart, machte darauf aufmerksam, daß die von ihm vorgenommene Untersuchung der besprochenen Umwandlungsreihe mit Hilfe der Emaniermethode Otto Hahns ganz sicher erweist, daß in den elektronenmikroskopisch sichtbar zu machenden nadel- und fadenförmigen Gebilden nach der Umwandlung des γ -FeOOH in γ -Fe₂O₃ Lücken und Grenzflächen vorhanden sein müssen, weil bei dieser Umwandlung das Emaniervermögen steigt. Hierdurch würde das Verhältnis des röntgenographischen zum elektronenmikroskopischen Befund weiter erhärtet. Graf, Stuttgart, wies darauf hin, daß bei dem Angriff von Gasen auf Metalle nachgewiesen werden konnte, daß nicht nur an Korn-, sondern auch an Mosaikblockgrenzen verstärkte chemische Angriffe einsetzen können.

Prof. Dr. Fricke, Stuttgart: Über die Oberflächenenergie von Metallkristallen⁶⁾.

Bei der Untersuchung des Zusammenhanges zwischen der aus der röntgenographisch ermittelten Teilchengröße berechneten Oberfläche und dem Wärmeinhalt fein verteilter Metalle (im Lösungs-calorimeter) hatten sich für die mittlere Gesamtoberflächenenergie von Metallen Werte ergeben, die sehr stark schwankten. Speziell beim Gold ergab eine Untersuchung zusammen mit F. R. Meyer eine mittlere Gesamtoberflächenenergie von 670 erg/cm². Nach Untersuchungen von Tammann und Böhme über die Schrumpfkraft von Goldlamellen ergaben sich aber für die freie Oberflächenenergie σ des Goldes bei Zimmertemperatur schätzungsweise Werte von 1400—1500 erg/cm², während die mittlere Gesamtoberflächenenergie u_s sich für die gleiche Temperatur zu etwa 1500 bis 1600 erg/cm² abschätzen ließ. Da die von Tammann benutzten Goldlamellen bestimmt Korngrenzen enthielten, war sogar für diese Werte noch anzunehmen, daß sie nur eine untere Grenze angaben.

Da weiterhin auch die oben zuerst referierte Untersuchung zusammen mit Schoon starke Verwachsungen der Primärteilchen erwies, welche beim Vergleich röntgenographisch ermittelter Teilchengrößen mit Lösungswärmen zu kleine Oberflächenenergien vortäuschen müßten, so war es von allergrößtem Interesse, zunächst einmal zuverlässige Werte für die tatsächliche Oberflächenenergie von festen Körpern zu bestimmen. Nach neueren Untersuchungen von Volmer, Kossel und vor allem von Stranski und Mitarbeitern ergibt sich nun die Möglichkeit, insbesondere für Metallkristalle, die Oberflächenenergie der einzelnen Kristallflächen aus den Sublimationswärmen zu berechnen. Es wurde so für verschiedene Kristallflächen einer Reihe von Metallen die Oberflächenenergie σ auf Grund von durch K. K. Kelley bestimmten bzw. berechneten Sublimationswärmen ermittelt und mitgeteilt. Einige dieser Oberflächenenergien finden sich in folgender Tabelle:

⁶⁾ Vgl. auch Naturwiss. 29, 365 [1941].

1. Hexagonal dichteste Kugelpackung.

Metall	Atomare Sublimations-wärme bei 25° in kcal	σ_{001} in erg/cm ²
Mg	35,91	730
Zn	31,19	900
Cd	26,75	620

2. Kubisch flächenzentriertes Gitter.

Metall	Sublimationswärme bei 25° in kcal	σ_{111} in erg/cm ²	σ_{001} in erg/cm ²
Al	67,50	1670	1920
Ni	98,28	3220	3700
Cu	81,53	2530	2910
Ag	69,12	1680	1930
Au	90,49	2210	2540
Pb	46,39	770	890

3. Kubisch raumzentriertes Gitter.

Metall	Sublimationswärme bei 25° in kcal	σ_{110} in erg/cm ²	σ_{001} in erg/cm ²
Cr	89,37	2750	3610
α -Fe	96,68	3010	3980

Die Zahlen zeigen, daß beim Gold die Annahme tatsächlich zutreffend ist, daß die von Tammann und Böhme gefundenen Werte nur untere Grenzwerte sind.

Eine Umrechnung der Werte der freien Oberflächenenergie σ auf die Gesamtoberflächenenergie u_s ergab, daß u_s sich bei 25° p nur um Beträge von σ unterscheidet, welche innerhalb der Fehlergrenzen der Berechnung liegen.

Vortr. wies darauf hin, daß sich nicht nur aus der mit Hilfe der Sublimationswärme noch einfacher zu berechnenden atomaren (nicht der in der Tabelle stehenden spezifischen) Oberflächenenergie ohne weiteres ergibt, welche Kristallflächen wegen ihres geringen Energieinhaltes besonders bevorzugt sind [(0001) bei der hexagonal dichtesten Kugelpackung, (111) beim kubisch flächenzentrierten und (011) beim kubisch raumzentrierten Gitter], sondern daß man prinzipiell aus der Sublimationswärme auch für jedes definierte Modell einer aktiven Stelle, ganz gleich, ob es sich um Ecken, Kanten, Atomspitzen oder Atomlöcher handelt, definierte Energieinhalte berechnen kann. Auch hierfür wurden Beispiele angegeben.

Bei der *Aussprache* wies Grube, Stuttgart, auf die eigene Beobachtung hin, daß frei aus Lösung kristallisierendes Gold sich in Form von Oktaedern ausbildete, was in guter Übereinstimmung damit steht, daß die Oktaederfläche beim kubisch flächenzentrierten Gitter die geringste Oberflächenenergie besitzt.

Deutsche Keramische Gesellschaft E. V. Sächsische Bezirksgruppe

Tagung in Meißen am 26. April 1941.

Vorsitzender: Dr.-Ing. H. Lehmann.

Dr. H. Särchinger, Deutsches Forschungsinstitut für Steine und Erden, Köthen (Anhalt): Die Anwendung der Dreiecksprojektion zur Charakterisierung keramischer Rohstoffe und Berechnung von Massen⁶⁾.

Betrachtet man den Ton als ein Ergebnis geologisch tätiger Kräfte, so muß man richtiger von einem Tongestein sprechen. Gesteine lassen sich aber bekannterweise recht gut in einer Dreiecksprojektion nach ihrem Chemismus zur Darstellung bringen, wie die Arbeiten von Osann, Becke u. Niggli zeigen. Die erste Anwendung der Dreiecksprojektion bei geeigneter Auswahl der Eckkomponenten, wobei der Fe₂O₃-Wert zunächst herausgelassen wurde, hat ergeben, daß eine abgeänderte Form der ursprünglichen Osannschen Darstellung im gleichseitigen Dreieck zu einem günstigen Ergebnis führt. Die Trennung grob- und feinkeramischer Rohstoffe nach ihrem Chemismus ist möglich, und dadurch können verschiedene Angaben über die spätere zweckmäßige Verwendbarkeit der Rohstoffe gemacht werden.

Der Versuch, die Osannsche Dreiecksprojektion auf den Luderseheimer Ton unter Berücksichtigung der chemischen Analyse anzuwenden, ergab, daß dies ohne weiteres nicht möglich ist, daß aber unter Ausnützung der beweglichen und anpassungsfähigen Raumprojektion das Resultat der Korngrößenverteilung sowie die paläogeographischen Tatsachen und die praktischen Ergebnisse im Betrieb bestätigt werden konnten. Auch beim Dobbertiner Ton erfordert die Abweichung im CaO-Gehalt eine Umkehrung des Quotienten CaO:MgO. Die Anwendung der Raumprojektion legt den an feinsten Kornklassen reichen Ton in ein Gebiet, das ähnliche Tone, wie die von Mallis und Papendorf (Mecklb.) aufweist. Diese Tone sind im Trockenpreßverfahren nicht verwendbar.

Dr. F. Kirnbauer: Feldspat- und Kaolinlagerstätten Mittel-, Ost- und Südeuropas⁷⁾.

⁶⁾ Vgl. a. Staerker, Chem. Fabrik 14, 147 [1941].

⁷⁾ Ebenda, S. 148.