

Tagung der Mineralogischen Vereinigung Frankfurt / M.

Vom 7.-13. 9. 1948 fand eine Tagung der Mineralogischen Vereinigung (Deutsche Mineralogische Gesellschaft) in Frankfurt a/M. statt. In der Mitgliederversammlung wurde Prof. Dr. H. O'Daniel, Frankfurt, zum Vorsitzenden der Gesellschaft gewählt. Die von mehr als 100 Mitgliedern und Gästen besuchte Tagung gliederte sich in 2 Sitzungstage, an denen 33 wissenschaftliche Referate gehalten wurden, und 5 Exkursionstage, an denen Lehrausflüge in den Vordertaunus, den Odenwald und den Vogelsberg stattfanden.

Die Referate betrafen – außer den hier folgenden und den Chemiker besonders interessierenden – kristallgeometrische, mineralogische, kristall-optische, elektronenmikroskopische, geochemische, lagerstättenkundliche und petrologische Themen.

Ausführlichere Referate werden in den Fortschritten für Mineralogie etc. veröffentlicht.

H. SEIFERT, Münster: Zur Trachtblieeinflussung durch Lösungsgenossen.

Das Trachtblieproblem besteht in der Klärung der Ursachen für die bekannte Erscheinung, daß ein bestimmter Genotypus in verschiedenen Phänotypen auskristallisieren kann. Vielfach können „Lösungsgenossen“ dafür verantwortlich gemacht werden, doch fehlt eine befriedigende allgemeingültige Theorie, wie diese Wirkung gedeutet werden kann. Eine weitergeführte dynamisch ausgerichtete Adsorptionstheorie verknüpft die Wachstumskinetik mit der bisher schon mehrfach beobachteten Erscheinung, daß die Krystallstruktur der Lösungsgenossen Verwandtschaftsbeziehungen verschiedenster Grades zu denjenigen der beeinflußten Krystallart aufweist. Dieses Prinzip wurde an der Trachtblieeinflussung des Kaliumsulfates, im wesentlichen in Richtung auf dessen pseudohexagonale Basis (001), durch eine Reihe komplexer anorganischer Ionen auf struktureller Grundlage in den Einzelheiten diskutiert. Es handelt sich um die Ionen: $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, NO_3^- und ClO_4^- in abnehmender Folge ihrer Wirksamkeit. Grenzflächenanologien sind dabei z. T. durch orientierte Verwachsungen gestützt. Die Trachten veränderter Phänotypen rücken in enge Nachbarschaft zu den anomalen Mischtkristallen. – Die durch Glykokoll bewirkte Trachtblieänderung des Kochsalzes – es entstehen Flächen aus den Würfekantenzonen, speziell das Rhombendodekaeder – kann in ähnlicher Weise durch Strukturanaologie und dadurch bedingte blockierende Adsorption an den wachsenden Krystalloberflächen gedeutet werden.

W. KLEBER, Bonn: Krystallographische Untersuchungen an Natriumchlorid- und Natriumbromid-Harnstoff-Komplexen (mit M. v. Stackelberg und Maria Wallraf).

Es wird über Ergebnisse krystallographischer Untersuchungen an $NaCl \cdot CO(NH_2)_2 \cdot H_2O$ und $NaBr \cdot CO(NH_2)_2 \cdot H_2O$ berichtet. Schaecke¹⁾ hat den NaCl-Komplex bereits röntgenographisch untersucht und als Raumgruppe D_{2h}^{25} -Immm festgestellt. Auf Grund der neuen Untersuchungen kristallisiert der Komplex aber nicht rhombisch, sondern monoklin mit der Raumgruppe C_{2h}^1 -C2. Außerdem müssen die Gitterkonstanten a und b gegenüber den Daten von Schaecke miteinander vertauscht werden.

Bei dem NaBr-Komplex zeigte es sich, daß dieser Komplex nur unter besonderen Versuchsbedingungen im Exsikkator entstand. Bei Chlorid-Zusatz bildeten sich monokline Krystalle, die dem NaCl-Komplex durchaus analog aufgebaut sind. Aus Dichtebestimmungen und chemischen Bestimmungen wurden die Krystalle einwandfrei als Bromid-Komplex identifiziert.

Bemerkenswert ist, daß aus reiner Bromid-Lösung (also ohne Chlorid-Zusatz) tetragonale bzw. pseudotetragonale Krystalle ausfielen. Dieser tetragonale Komplex ist chemisch ebenfalls als $NaBr \cdot CO(NH_2)_2 \cdot H_2O$ anzufassen. Die Gitterdimensionen weisen auf eine enge Verwandtschaft zu monoklinen Komplexen hin.

K. SCHLOSSMACHER, Idar-Oberstein: Kombinationen der Mineralbildung.

In der Mineralartenlehre bildet das Lambert-Beersche Gesetz die Grundlage für die Beantwortung vieler Fragen. Die Möglichkeiten seiner theoretischen und praktischen Anwendung wurden aufgezeigt. Es ergibt sich eine Gliederung der Mineralfarbungen in Einfarbstoffsysteme, Zweifarbstoffsysteme usw. In der Mineralogie liegen wegen der Schwierigkeit der Objekte und der photometrischen Methoden erst einige Ansätze vor. Die vom Vortr. ausgearbeitete lichtelektrische Photometric mit dem Mikroskop-photoclement gibt die Möglichkeit zu exakteren und strenger monochromatischen Messungen als bisher. Für Zweifarbstoffsysteme und Dreifarbstoffsysteme wurde die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes an Lösungsgemischen nachgeprüft und Übereinstimmung zwischen Theorie und Messung gefunden. Dabei wurde bei den Zweifarbstoffsystemen die gegenseitige Beeinflussung der beiden Absorptionskurven diskutiert und die Verlagerung der Maxima und Minima nach Wellenlänge und Durchlässigkeitszahl gezeigt. Als Beispiel von festen Substanzen wurde die Reihe der Kalium-Chrom-Aluminimalaune in gleicher Weise bearbeitet.

H. JAGODZINSKI, Marburg: Eindimensionale Fehlordnung von Krystallen²⁾.

Eindimensionale Fehlordnung – es soll darunter Unordnung in der Anordnung streng geordneter Schichten zueinander verstanden werden – ist in der Natur sehr häufig. Man kann sie auf Röntgenaufnahmen am Auftreten kontinuierlicher Kurven auf Dreh- und Schwenkaufnahmen und am Erscheinen von kontinuierlich geschwärzten Zonenkreisen auf Laue-Auf-

¹⁾ J. Schaecke, Naturwiss. 26, 411 (1938).

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 76 (1949).

nahmen erkennen. Berechnungsmethoden wurden zur Auswertung solcher Aufnahmen von Wilson und Hendricks und Teller entwickelt; eine quantitative Auswertung ihrer Ergebnisse auf Einkrystall-Aufnahmen konnte bisher nicht gegeben werden.

Zur Deutung von Einkrystall-Aufnahmen von Maucherit, Graphit, Carborund und Wurtzit reichten die vorhandenen Formeln jedoch nicht aus. Es wurden deshalb neue Ansätze unter allgemeineren Gesichtspunkten ausgeführt, mit denen eine Auslegung der Röntgenaufnahmen möglich wurde. – Wurtzitkrystalle aus Thraxien müssen danach schon beim Wachstum einen hohen Fehlordinationsgrad aufweisen (etwa jede dritte Schicht ein Fehler).

W. BORCHERT, Heidelberg: Über Krystallgitter mit statistischer Verteilung.

Die im System $Cu_{2-x}Se$ beobachteten stetigen, polymorphen Umwandlungen hängen eng mit der Annahme zusammen, daß ein Teil der Cu-Ionen über die Lücken eines Gerüstgitters statistisch verteilt ist. Zwischen den Existenzgebieten der normalen α - und β -Modifikationen liegt ein ausgedehntes Gebiet von α (t^0)-Phasen, die sich bei Temperaturänderung stetig ineinander umwandeln, wobei jeder Temperatur eine bestimmte Verteilung der als beweglich anzusehenden Cu-Atome über die Lücken eines Gerüstgitters aus vier Cu und vier Se im Zinkblendetyp zuzuordnen ist. Erst die α (t^0)-Modifikation wandelt sich unstetig in die β -Modifikation, deren Gitter im Vergleich zu den kubischen Hochtemperaturphasen leicht tetragonal verzerrt ist, um. – Gegenüber diesen Beispielen mit statistischer Einlagerung von Gitterbausteinen in ein festes Gerüstgitter sind beim α -Cristobalit und α -Carnegieit selbst die zum Gerüstgitter gehörenden Sauerstoff-Ionen statistisch verteilt, bzw. muß eine Rotation um die Verbindungsleitung benachbarter Si-Si oder Si-Al angenommen werden.

H. O'DANIEL, Frankfurt: Zur Struktur der Silicatgläser²⁾.

Charakteristisch für Silicatgläser ist die Kombination von dreidimensionalen und niedrigerdimensionalen Vernetzung der SiO_4 -Tetraeder im Gesamtbau. Die zweidimensionalen Netzecken und die eindimensionalen Kettenstücke werden einer um so größeren Bedeutung für diesen Gesamtbau bekommen, je höher die Prozentzahl der tetraederfremden Kationen ist. Dabei ist, zum Unterschied zu den Strukturen der kristallisierten Silicate, eine solche kombinierte Vernetzung eine Eigenart der Glasstruktur. Der Unterschied geht noch weiter, wenn außer der dreidimensionalen Kombinationsvernetzung auch noch „Inseln“ angenommen werden, d. h. in sich abgeschlossene „Moleköl“-Gruppen in unregelmäßigen Ringschlüssen, die bei abnehmender Größe durch die damit verbundene Zunahme der intramolekularen Energie zudem noch eine weniger große Unordnung aufweisen mögen.

In diesem Zusammenhang ist auf die, nunmehr deutliche Analogie zwischen den Silicatgläsern einerseits, den sogenannten „organischen Gläsern“ der Linear-Kolloide und den vernetzten Harzen andererseits zu verweisen. Bei allen ist kennzeichnend die für das Netzwerk und die intramolekularen Kräfte charakteristische nicht-heteropolare Bindung. Die ganze Vorstellung einer idealen Glasstruktur wird schließlich noch überlagert und dadurch in ihrem Unordnungszustand noch erhöht, durch das Vorhandensein der „Real“-Struktur mit ihren Fehlordinierungen, Leer- und Lockerstellen, Kohärenzbereichen, d. h. mit ihrer Mosaikstruktur.

H. STRUNZ, Regensburg: Zur Klassifizierung der Mineralien auf kristallchemischer Grundlage.

Gliedern wir die Krystallchemie auf in Krystall-Reinchemie, Krystall-Valenzchemie und Krystall-Stereochemie, so gelangen wir zu drei verschiedenen Aspekten eines weitgehend naturgegebenen Systems der Mineralien. In den „Mineralogischen Tabellen“³⁾ wurde die Krystall-Reinchemie als übergeordnetes Prinzip gewählt. Die beiden anderen Gesichtspunkte zur Auffindung und Hervorhebung von „Querbeziehungen“ wurden so weit wie möglich in Betracht gezogen: stereochemische Analogen (nach Niggli, Ewald, Brandenberger) haben sich prägnant hervorgetragen; auf die valenzchemische Zusammengehörigkeit (nach Kossel, Grimm, Ewald, Kleber) war von Anfang an bequem gesondert zu verweisen; die feineren Unterschiede „mesodesnisch-isodesnisch“ kamen – wie Eskola in einer der Besprechungen zeigt – sogar von selbst zum Vorschein. – Über die Vor- und Nachteile in der Wahl des übergeordneten Prinzips läßt sich diskutieren.

E. HELLNER, Marburg: Krystallchemie des Galliums und Indiums.

Röntgenographische Untersuchungen über das Mg_xGa (In, Tl)⁴⁾ ergeben, daß diese Struktur sehr große Ähnlichkeit mit dem $Fe(Mn,Ni)_2P$ -C22-Typ hat. Der Unterschied liegt darin, daß Mg_xGa eine doppelt so große c-Achse hat, verursacht durch Ga-Molekeltbildung. Man kann daher sagen, daß, wenn im Fe_xP noch heteropolare Tendenzen für die Ausbildung dieser Struktur maßgebend sind, auch im Mg_xGa noch heteropolare Bindungstendenzen – wenn auch nur in geringerem Maße – neben metallischen und homopolaren vorliegen müssen. Die Metalle der dritten Gruppe Ga, In und Tl sind ferner in der Lage, Typen auszubilden, wie den $NiAs$ -⁵⁾, $FeSi$ -⁶⁾ und CaF -⁷⁾-Typ, die wir an sich als Strukturen mit heteropolarer Bindung ansehen können.

²⁾ Ausführlich in Glastechn. Ber. 22, 11 (1948).

³⁾ H. Strunz, Leipzig 1941, Ann Arbor 1944, erscheinen demnächst neu in Leipzig.

⁴⁾ Weckerle (Dissert. Freiburg 1936) konnte die Lage der Tl-Atome im Mg_xTl ungefähr feststellen.

⁵⁾ Laves, Wallbaum, Z. angew. Mineralogie IV, 17 (1941/42).

⁶⁾ Hellner, Laves, Z. Naturforsch. 2a, 177 (1947).

Im System Pd-Tl konnte bei der ungefähreren Zusammensetzung Pd_4Tl ein NiAs-Typ gefunden werden, dessen Auftreten bei Verbindungen des Thalliums bisher noch nicht bekannt war.

Es wird vermutet, daß Ga, In und Tl auch als Anion in der Gruppe der sulfidischen Erze vorkommen kann. Diese Behauptung wird dadurch gestützt, daß im Dreistoffsysteem In-Ni-Sb eine lückenlose Mischkristallreihe vom Ni_2In zum Ni_3Sb (beide mit NiAs-Struktur) auftritt⁷⁾. Wenn es z. B. gelänge, In im Breithauptit nachzuweisen, so würde dies wohl als Anion in die Punktlage des Sb gehen. Auch im Germanit und Crookesit dürfte noch nicht einwandfrei nachgewiesen sein, ob das Ga bzw. Tl in die Anionen- oder Kationen-Punktlage eintritt.

K. SPANGENBERG, Heidenheim: *Die Bindung des Krystallwassers in den Alaunen*.

Nach *Lipson* und *Beavers* (1935) sind in der Elementarzelle 24 H_2O^{III} zu je sechs um die vier Al^{3+} , die anderen 24 H_2O^{I} um die vier R^+ angeordnet, wobei deren Abstand zu R^+ von 2,45 Å bei Na^+ bis zu 3,41 Å bei Cs^+ ansteigt. Die Festigkeit der H_2O -Bindung sollte daher bei Na -Alaun am stärksten, bei Cs -Alaun am schwächsten sein, wird aber durch die vom Vortr. mit *Marg. Fioli* (1934/36) ausgeführten Messungen der H_2O -Tension und der Zersetzungstemperaturen an über 40 Alaunarten in allen Fällen gerade umgekehrt gefunden. Die Abstände $R^+ \cdot H_2O^{III}$ sind auch für koordinative Bindung um 3 bis 12% zu groß. Die R^+ sind nicht „Zentralion“, sondern bewirken im Gegenteil durch eine Art von „Kontrapolarisation“ eine Bindungslockerung der H_2O , am stärksten durch Na^+ , durch Cs^+ am schwächsten. — Geringer als zu erwarten sind dagegen die Abstände $H_2O^{III} \cdot H_2O^{III}$ („Doppelmolekeln“ mit R^{3+} als Zentralion) und $H_2O^{I} \cdot H_2O^{III}$ zu

⁷⁾ Unveröffentl. Untersuchungsergebnisse von *F. Laves*.

Kolloquium für Elektrochemie und Korrosionsforschung der Technischen Universität Berlin

am 23. Juli 1948

P. TÖDT, Berlin-Dahlem: *Das elektrochemische Verhalten von Oxyddeckungen auf Metallocberflächen*.

Über den Mechanismus des Lokalelements Oxyd/Metall bei nicht lückenloser Bedeckung der Metallocberfläche mit Oxyd, welcher das Korrosionsverhalten der Metalle beherrscht, ist verhältnismäßig wenig bekannt. Um zu entscheiden, ob die Oxydhaut durch den kathodisch entladenen Wasserstoff reduziert wird oder ob sie nur als edlere unangreifbare Fläche wirkt, wurde mit *Preier* die Stromstärke einer Reihe galvanischer Elemente mit praktisch unpolarisierbarer Anode (Cd in $CdCl_2$) gemessen. Als Kathode dienten Pt , $CrNi$ -Stahl, Ag , Cu und Fe . Die Kathodenflüssigkeit war praktisch sauerstoff-frei. Mit zunehmender Belüftung der Kathode vor der Stromentnahme stieg die Kapazität der Elemente gesetzmäßig je nach Art des Metalls von $0,1-100 \cdot 10^{-4}$ Coulomb/cm² an. Nach etwa 0,5-30 min waren die Ströme von Anfangswerten, die etwa zwischen 20 und $200 \cdot 10^{-8}$ Amp/cm² lagen, auf ungefähr $1-3 \cdot 10^{-8}$ Amp/cm² abgeklungen. Diese Ergebnisse lassen sich nur so erklären, daß die während der Belüftung entstandenen Oxydhäute durch den kathodisch entladenen Wasserstoff reduziert wurden. Die Stärke der Oxydation in der Luft nahm in der Reihenfolge Cu , Fe , Ag , Pt , $CrNi$ -Stahl ab. Die aus den erhaltenen Coulomb-Werten errechnete Schichtdicke der Oxydhaut stimmte beim Cu mit der während derselben Belüftungszeit gebildeten und elektrochemisch von *Miley* und *Evans*¹⁾ ermittelten Oxydschichten von etwa 50 Å (15-20 Atomschichten) überein. Bei Pt stiegen die Oxydschichten mit zunehmender Belüftung von einer Atomschicht bis zu mehreren Atomschichten an. Um das mehrfache geringer war die Oxydbildung beim $CrNi$ -Stahl.

Beim Eisen fand bereits während der Stromentnahme so starke Lokalelementbildung zwischen Oxyd und Metall statt, daß durch den gemessenen Strom nur ein je nach Kathodenflüssigkeit und Eisensorte wechselnder Bruchteil der Oxydhaut reduziert wurde. Dieser Bruchteil und damit die quantitative Lokalstärke wurde festgestellt, indem mit der Stromentnahme erst begonnen wurde, nachdem das Eisen verschiedene Zeiten mit der Kathodenlösung in Berührung war. So wurde gefunden, daß bei kohlenstoff-haltigem Eisen in 10 sec über 90% der Oxydhaut durch Lokalelementtätigkeit verschwunden war, während bei reinem Eisen in derselben Zeit weniger als die Hälfte der Oxydhaut reduziert wurde. Beim Kupfer und Platin war die Lokalelementtätigkeit ungefähr 100 mal geringer, so daß praktisch die gesamte Oxydhaut durch den gemessenen Strom erfaßt werden konnte. Eine weitere Bestätigung dieser Ergebnisse ließ sich, zusammen mit *Schwarz*, durch Messung der Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens in Abhängigkeit von der Belüftungszeit erbringen. Es wurde davon ausgegangen²⁾, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens in den ersten Sekunden bis um das Hundertfache größer ist und man erst im Laufe mehrerer Minuten einen konstanten Wert erhält. Es konnte gezeigt werden, daß dieser Effekt durch die Lokalelementwirkung zwischen der Oxydhaut und dem freiliegenden Eisen verursacht ist, indem der gesamte Mehrbetrag der Auflösungsgeschwindigkeit bis zum konstanten Wert dieselbe Oxydschichtdicke lieferte, welche von *Miley* und *Evans*¹⁾ bei derselben Belüftung festgestellt war. Bemerkenswert ist, daß in *n*-Salzsäure und in neutraler Lösung dieselbe Oxydmenge gefunden wurde, obwohl die Auflösungsgeschwindigkeit selbst und ihr Absinken bis zum konstanten Endwert, also

¹⁾ *Evans*, „Fortschritte der Korrosionsforschung an der Universität Cambridge“. *Korros. u. Metallschutz*, 1939, 142-144.

²⁾ *Tödt* u. *Damaschke*, „Eine neue photoelektrische Methode zur Eisenbestimmung und ihre Anwendung auf die Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Eisenkorrosion“. *Z. Wirtschaftsgruppe Zuckerind.*, 1939, 390-432. *Tödt*, *Messung und Verhütung der Metallkorrosion*, Berlin 1941, S. 50.

O^{II} der SO_4^{2-} -Gruppen. Diese stellen nächst der $Al:H_2O^{III}$ -Koordination die drei festesten H_2O -Bindungen dar. Sie bilden tetraedrisch gewinkelte, räumlich fortlaufende Zackenketten von $R^{3+} \cdot H_2O^{III} \cdot H_2O^{I}$ usw. Von solchen Bindungsketten gehen je sechs in der allgemeinen Richtung [110] von jedem R^{3+} aus. Dadurch werden die beim Wachstumsexperiment erkennbaren, in der [110]-Richtung verlaufenden Hauptbauketten erklärt.

H. STRUNZ, Regensburg und *R. MELDAU*, Münster: *Elektronenoptische Untersuchungen von ZnO , $CaCO_3$, SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 und MnO_2* .

Die nach Herstellungsart gänzlich unterschiedlichen Eigenschaften der Füllstoff-Zinkoxyde lassen sich übermikroskopisch als morphologisch ganz verschiedene Erscheinungen erkennbar machen. Typus I ist planar mit vorherrschendem [0001] und zurücktretendem [1010], Typus II ist isometrisch mit zusätzlichen Pyramidenflächen, Typus III extrem linear, in manchen Produkten — z. B. der *lana philosophica* — stets in bizarre vierlingsartiger Verwachung wohl mit kubischem ZnO auftretend; und schließlich Typus IV zeigt eigenartige „Pseudomorphosen-Siebttextur“. — Einer jeden Flächenart müssen spezielle Grenzschicht-Eigenschaften zuzuordnen sein.

Von feinstpulverisiertem $CaCO_3$ wäre zu erwarten, daß wegen der bekannten guten Spaltbarkeit kleinste Rhomboederchen erkennbar wären, doch zeigten sich stets nur unregelmäßige Begrenzungsfächen, ganz so wie bei Quarz, der bekanntlich nicht spaltbar ist. — Bei 1-stündigem Erhitzen auf 800° erfolgt eigenartigerweise Rekristallisation zu scharf begrenzten Rhomboederchen, wodurch sich die Frage nach der Art des Stofftransportes ergibt. — TiO_2 , SnO_2 und MnO_2 ³⁾ zeigen plättchen-, lineal- und treppenförmige Spaltkörpchen.

[VB 67]

³⁾ MnO_2 in *Naturwiss.* 31, 89 [1943] bereits beschrieben.

das Tempo der Lokalelementwirkung zwischen Eisen und Eisenoxyd, in der sauren Lösung etwa 100 mal schneller war. Die Auflösungsgeschwindigkeit zeigte dieselbe Abhängigkeit von der Belüftungsdauer, wie sie sich aus der Verfolgung der Lokalelementtätigkeit durch die Strommessung ergeben hatte. Die Messung der Auflösungsgeschwindigkeit, welche ebenso wie bei der Strommessung unter Sauerstoff-Ausschluß vorgenommen werden mußte, ergab, daß die Korrosion des Eisens ohne Sauerstoff von pH 4 bis etwa 12 auf ungefähr den vierten Teil zurückging.

Aussprache:

H. Fischer, Berlin: Kann eine Wasserstoff-Beladung des Eisens bei der Salzsäure-Vorbehandlung zu Fehlwerten führen? *W. Schwarz*, Berlin: Mit und ohne Vorbehandlung wurden gleiche Resultate erhalten, und auch andere Überlegungen sprechen gegen eine Wirkung des Wasserstoffes. *W. Baukloh*, Berlin: Ist der Sauerstoff chemisch oder adsorptiv gebunden? *Vortr.*: Adsorption wäre nur bei sehr dünnen Schichten möglich. Bei den an Kupfer und Eisen festgestellten Schichten von 50 Molekellagen und mehr kann es sich nur um Oxyde handeln. *W. Baukloh*, Berlin: schlägt eine experimentelle Entscheidung über chemische oder adsorptive Bindung durch Vakuumversuche vor, da im Vakuum nur die chemische Bindung stabil sein dürfte. *W. Schwarz*, Berlin: Die Änderung der Lösungsgeschwindigkeit des Eisens zwischen pH 3-10 deutet darauf hin, daß in bestimmten pH -Bereichen sekundäre Wirkungen von -kolloidalem Eisenhydrid vorliegen. *P. Melchior*, Berlin: Zur Steigerung der chemischen Aktivität und damit zur Beschleunigung der Oxydation ohne Temperaturerhöhung können mechanische Zugspannungen dienen, besonders Wechselblegespannungen, wie sie beim Umlaufbiegeversuch nach *Woehler* entstehen. In Zimmeratmosphäre, in der unbeanspruchter Stahl jahrelang blank bleibt, entsteht beim *Woehler*-Versuch schon nach einigen Minuten deutlicher Fassungsrost. Bekannt ist ja auch die schädliche Wirkung selbst von destilliertem Wasser auf die Dauerfestigkeit, die auf den durch Wechselspannung außerordentlich verstärkten chemischen Angriff zurückzuführen ist. Die Verstärkung ist nicht 6:1 wie bei kaltverfestigt gegen ausgeglüht, sondern vielleicht 6000:1 oder noch mehr. Es dürfte lohnend sein, die Versuche in dieser Richtung auszudehnen. *P. Tödt*, Berlin: Die bisher bereits beobachteten überraschend großen Einflüsse der mechanischen Beschaffenheit des Eisens (sehr große Unterschiede zwischen weichem und hartem Eisen sowohl bei der Geschwindigkeit der Sauerstoff-Aufnahme als auch bei der Lokalelementwirkung sprechen für die von *Melchior* geäußerten Vermutungen.

[VB 61]

am 29. Oktober 1948

W. WIEDERHIGLT, Berlin: *Der Einfluß stickstoffhaltiger organischer Inhibitoren auf die Korrosion*¹⁾.

Die Bedeutung der Arbeit der amerikanischen Autoren liegt in der Tatsache, daß sie eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Aussagen über den Mechanismus der Inhibitorwirkung bei der Säurekorrosion des Eisens erlaubt. Durch den Nachweis einer relativ guten Übereinstimmung zwischen prozentualen Schutzwert

$$S = \frac{u - v}{u} \cdot 100$$

u = abgetragene Eisemenge in inhibitorfreier Säure.

v = entsprechende Abtragung in inhibitorhaltiger Säure unter sonst gleichen Bedingungen.

gewonnen aus der Säurekorrosion des Eisens und dem analogen prozentualen Inhibitionseffekt

$$J = \frac{i_u - i_v}{i_u} \cdot 100$$

i_u = kathodische Stromdichte bei bestimmatem Potential in inhibitorfreier Säure (bestimmt aus der Stromdichte-Potentialkurve).

i_v = kathodische Stromdichte bei gleichem Potential wie vorher in inhibitorhaltiger Säure (bestimmt aus der Stromdichte-Potentialkurve).

¹⁾ Nach einer Arbeit von *Shih-Jen Ch' Jao* u. *Ch. A. Mann*, Ind. Engng. Chem. 39, 910-919 [1947].

gewonnen aus der Stromdichte-Potentialkurve der kathodischen Abscheidung von Wasserstoff in der gleichen Säure an der gleichen Eisensorte, wird bewiesen, daß die Schutzwirkung der verwendeten Inhibitoren (Alkyl-Ammonium-Ionen) bei der Auflösung des Eisens hauptsächlich durch die Potentialveränderung der kathodischen Bezirke, infolge Erhöhung der Wasserstoff-Überspannung hervorgerufen wird. Diese Zusammenhänge können nicht durch die Theorie von Machu gedeutet werden, nach welcher die Schutzwirkung mit einer Verringerung der Wasserstoff-Ionenkonzentration in den Poren des Adsorptionsfilms und durch den hohen elektrischen Widerstand dieses Filmes zu erklären versucht wird. Dieses gelingt unso weniger, als die Übereinstimmung von S und J sowohl für äußerst geringe Inhibitor-Konzentrationen (bei denen weder eine Verarmung an Wasserstoffionen, noch ein nennenswerter Filmwiderstand möglich sein dürfte), als auch für relativ hohe Konzentrationen, wo die Voraussetzungen von Machu erfüllt sein sollen, befriedigend ist.

Die Arbeit enthält weiterhin bemerkenswerte Betrachtungen über die sterische Anordnung der Inhibitor-Moleküle auf der Oberfläche bei Gültigkeit und bei Nicht-Erfüllung der *Traubeschen Regel*.

Aussprache:

H. Fischer, Berlin: bemerkt, daß die immerhin noch bestehenden Abweichungen zwischen S und J mit einer anodischen Wirkung der Inhibitoren erklärt werden können, da selbst vorzugsweise kathodisch wirkende Inhibitoren auch die anodische Überspannung noch deutlich zu erhöhen vermögen²⁾. *Vortr.*: Die Abweichungen betragen im Durchschnitt etwa 10%. *F. Tödt*, Berlin: erwähnt, daß in einer soeben erschienenen Untersuchung von *K. Wickerl*³⁾ ebenfalls eine anodische Wirkung von Inhibitoren gefunden wird. Die kathodische Wirkung ist dort etwa 10mal stärker als die anodische. *F. Tödt*, Berlin: schlägt vor, künftig die Bestimmung der Stromdichte-Potentialkurve an Stelle der Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeiten zur Ermittlung der Schutzwirkung heranzuziehen, da das elektrische Verfahren rascher arbeiten dürfte. *H. Fischer*, Berlin: Der neue in der ref. Arbeit eingeführte Begriff des prozentualen Inhibitionseffektes ist ganz allgemein geeignet, die Inhibitorwirkung bei kathodischen und anodischen Prozessen zu kennzeichnen.

H. M. HUCHZERMEIER, Berlin: Korrosion im Schiffbau.

In der Korrosionsforschung findet man selten experimentelle Ergebnisse groß angelegter, lang dauernder Naturkorrosionsprüfungen. Vortr. bringt umfangreiches Material zur Schiffskorrosion, dessen Versuchsreihen sich über 10 Jahre erstrecken. Es konnte an sechs laufend kontrollierten Schiffen unter Berücksichtigung einer großen Zahl von Stellen der Außenhaut und der Innenräume gezeigt werden, daß gewöhnlich die stärksten und die schwächsten Korrosionen übereinstimmend an gleichartigen Bezirken auftreten.

Die Korrosion ist naturgemäß relativ schwach an allen Stellen oberhalb der Wasserlinie. Starke Korrosion tritt an der Wasserlinie selbst auf, ferner am Bug und namentlich in der Nähe der Schiffsschraube. (Galv. Element Bronzepropeller/Eisenhaut; z. T. auch Kavitation). Die stärkste Korrosion des Schiffes ist gewöhnlich nicht an der Außenhaut, sondern im Innern, an den unteren Bezirken der mittleren Schottwände zu finden, wo Warmwasser aus dem Maschinenraum und Wasserdampf ständigen Zugang haben. Hier besteht die größte Gefahr der Durchrostung und damit eines Unwirksam werdens der Schottdichtungen.

Aussprache:

F. Seehof, *P. Melchior*, *H. Fischer* und *Vortr.* erörtern die Bedeutung des Muschelbewuchses auf die Korrosion der Außenhaut. *Melchior* hält den Angriff durch Bewuchs für ebenso stark oder stärker als alle anderen Nebenumstände zusammen. Der Schutz durch Giftstoffe im Anstrich ist bisher problematisch. *H. Fischer*, Berlin: weist auf die bewuchsverhürende Wirkung von Zink-Überzügen hin. *P. Melchior*, Berlin: erklärt das günstige Korrosionsverhalten des bei alten Schiffen noch verwendeten Puddelstahles und auch des Thomasstahls im Vergleich zu dem SM-Stahl mit hohen Oxyd-Gehalten beider Stahlsorten (bei Thomasstahl außerdem noch Nitrid-Gehalt). Stärkere Korrosion in Kohlenbunkern ist schon ohne Mitwirkung von Schwefel-Verbindungen verständlich. Die Kohle bildet bei Zutritt von Feuchtigkeit ein kraftiges Element mit Eisen als Lösungselektrode.

H. Fischer. [VB 71]

²⁾ *H. Fischer*, Korrosion u. Metallschutz 20, 287 [1944].

³⁾ „Über die Wirkung von Schutzstoffen beim Beizen“, Arch. Metallkunde 2, 137 [1948].

Physikalische Institute, Marburg

Kolloquium, 22. November 1948

S. FLÜGGE, Marburg: Innerhalb welcher Genauigkeit ist die Äquivalenz von Masse und Energie experimentell gesichert?

Meist besteht die Ansicht, daß der relativistische Äquivalenzsatz von Masse und Energie, der für die Fortentwicklung der theoretischen Physik so fruchtbar geworden ist, auch zu den experimentell sichersten Beziehungen gehört. Vortr. hat diese Frage untersucht und gefunden, daß das keineswegs der Fall ist. Von einer quantitativen Prüfung kann erst die Rede sein, seit es eine wohlentwickelte Kernphysik gibt, wo einerseits auf massenspektrographischem Wege Massendefekte, andererseits aus den kinetischen Energien der Bruchstücke bei Kernreaktionen Bindungsenergien unabhängig von einander gemessen werden können. Eine Durchsicht des experimentellen Materials ergibt im ganzen nur elf wirklich brauchbare Fälle von solchen Bestätigungen des Satzes, wovon sieben auf massenspektrographischen Präzisionsmessungen von *Mattach* und seinen Schülern beruhende den Äquivalenzsatz innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 1/2\%$ sichern, während die anderen vier Werte mit größeren Fehlern behaftet sind und systematisch um etwa 2% vom richtigen Mittelwert abweichen. Einige weitere Bestätigungen liefern die β -Spektren, doch kommt man hier nicht über einen mittleren Fehler von 7% hinaus. Zum Schluß wurden die an sich naheliegenden Versuche über die Entstehung von Elektron-Positron-Paaren aus harter γ -Strahlung und die beim Verschwinden von Positronen entstehende Vernichtungsstrahlung herangezogen, die aber ebenfalls keine sehr genauen Bestätigungen ergeben und eine Fehlergrenze von $\pm 5\%$ nicht unterschreiten. Die besten Aussichten für künftige saubere Bestätigungen bietet nach Ansicht des Vortr. der weitere Ausbau der massenspektrographischen Präzisionsmessungen. *Flügge*. [VB 75]

Münchener Chemische Gesellschaft

Sitzung am 11. November 1948 in der Technischen Hochschule München

U. HOFMANN, St. Salvator (Niederbayern): Graphitoxyd, ein Grenzgebiet der anorganischen und der organischen Chemie.

Bei dieser ältesten und interessantesten Verbindung des Graphits ist das Strukturbild auch heute noch nicht völlig gesichert. Es steht fest, daß eine wechselnde Menge von Sauerstoff und zugleich Hydroxyl-Gruppen an die Kohlenstoff-Sechsecken gebunden sind. Die Hydroxyl-Gruppen reagieren sauer und lassen sich sowohl methylieren als auch mit Essigsäure-anhydrid acetylieren. Ihre Menge beträgt etwa eine Hydroxyl-Gruppe auf sechs Kohlenstoffatome. Der Sauerstoff läßt sich durch Reduktion entfernen und durch Erwärmen als Kohlenoxyd und Kohlendioxyd abspalten, doch mißlang bis jetzt jeder Versuch, durch Umsetzung mit Halogenwasserstoff oder Ammoniak unter den verschiedensten Bedingungen Chlorhydrine oder Aminoalkohole zu erhalten. Der Sauerstoff-Gehalt schwankt zwischen 1 bis 2,5 Atome Sauerstoff auf sechs Kohlenstoffatome. Die innerkrystalline Quellung mit Dioxan gab *G. Ruess*¹⁾ die Möglichkeit zu erneuter Strukturbestimmung, da die Quellung hier über scharf getrennte Quellungsstufen mit guter krystalliner Ordnung verläuft. Die Strukturberechnung macht es sehr wahrscheinlich, daß die Sechseckenbenen wie in den hydroaromatischen Verbindungen gewellt sind, was auch damit in Einklang steht, daß die π -Elektronen des Graphits sich im Graphitoxyd zum größten Teil in einfacher homöopolarer Bindung der Sauerstoffatome und der Hydroxyl-Gruppen betätigen. Unter Berücksichtigung des Valenzwinkels scheint es somit naheliegend, daß die Sauerstoffatome als Brücken zwischen zwei meta-ständigen Kohlenstoffatomen der Sechsecke gebunden sind.

Der durch Verpuffen des Graphitoxys entstehende Graphitoxyd-ruß besteht nach *Ruess* und *Vogt*²⁾ aus etwa 1 μ großen aber nur 30 Å dicken Lamellen parallel zur Basis. An ihm ließ sich das Verhältnis des elektrischen Leitvermögens parallel und senkrecht zur Basis zu mindestens 10^4 messen. Der große Betrag seines Adsorptionsvermögens, seiner katalytischen Leistung, sowie der Bildung „saurer Oberflächenoxyde“ bewies, daß diese aktiven Eigenschaften auch oder nur von den Basisflächen (Sechseckflächen) der Graphitkristalle ausgründen. *S.* [VB 82]

¹⁾ Mh. Chemie, 78, 381 [1946]. ²⁾ Ebenda 78, 222 [1948].

Rundschau

Synthetischer Quarz wird von den Bell Telephone Laboratories aus einem feingepulverten SiO_2 in alkalischer Lösung unter einem Druck von ca. 5000 Atü bei 500° hergestellt. An den kühleren Teilen der Eisenbombe scheiden sich an einem Quarzkeim binnen einem Monat etwa 2,5 cm lange außerordentlich gleichmäßige Krystalle ab, die in ihren Eigenschaften dem natürlichen Quarz gleichartig, ihm aber wegen ihrer Einheitlichkeit überlegen sind. Ein anderes synthetisches Produkt mit den piezoelektrischen Eigenschaften des Quarzes ist das EDT (Äthylendiamintartrat). (Chem. Ind. 63, 424 [1948]. — J.). (450)

Zur Reinigung von Radium wird von *A. F. Reid* vorgeschlagen, die fraktionierte Krystallisation mit einer von ihm entwickelten Methode selektiver Adsorption zu kombinieren. Das neue Verfahren beruht auf einem kontinuierlich durchgeföhrten Adsorptionsvorgang an Zeokarb. B als kationenaustauschender Substanz, wobei H-Ionen als Regenerationsmittel benutzt werden. Bei Lösungen, die wenig Ra neben viel Ba enthalten, läßt sich das Radium bis auf 0,01% fassen. — Eine genaue Beschreibung der Trenntechnik und ihrer Grundlagen siehe Chem. Ing.-Technik 21, 71 [1949]. — (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 40, 76/78 [1948]). — W. (268)

Eine volumetrische Schnellmethode zur Bestimmung von Sulfid, Thiosulfat und Sulfit nebeneinander in alkalischer Lösung wurde von *J. M. Karchmer* und *J. W. Dunahoe* ausgearbeitet. Ein aliquoter Teil der Ana-

lysenlösung wird mit Zinkacetat und Natriumcarbonat zu Fällung des Sulfids behandelt und dieses jodometrisch bestimmt. Kolloides Durchlaufen des ZnS kann durch Gelatinezusatz verhindert werden. In einem Teil des Filtrates wird Sulfit mit Formaldehyd-Lösung gebunden und darin dann das Thiosulfat mit Jod-Lösung gemessen, während Thiosulfat und Sulfit nebeneinander in einem zweiten Teil des Filtrates bestimmt werden. Der Sulfit-Gehalt läßt sich aus der Differenz errechnen. U. u. vorhandene Mercaptide werden aus dem Niederschlag mit Säuren zerstört und mit Petroläther extrahiert, so daß sie die Bestimmungen nicht stören. Die Methode läßt sich bei alkalischen Lösungen mit einem Sulfid-Gehalt von 0,01—15% anwenden und besitzt eine Genauigkeit von ca. 3%. Eine Gesamtbestimmung erfordert etwa 20—30 min. (Anal. Chemistry 20, 915/19 [1948]). — J. (448)

4 bis 5 polymorphe Formen des roten Phosphors nehmen *W. L. Roth* und Mitarb. an. Die Erwärmungskurven verschiedener Proben ergeben drei Unstimmigkeitsgebiete, die auf nicht reversibel exotherme Umwandlungen deuten. Bei erhöhten Temperaturen wurden aus dem Dampf 100 μ lange Krystalle erhalten. Kondensation zwischen 380—510° ergab schlecht ausgebildete hexagonale und tetragonale Krystalle; bei 545° wurden trikline Krystalle erhalten. — (J. Amer. Chem. Soc. 69, 2881 [1948]). — Bo. (458)