

H. D. BARTHOLOMÄ, Aachen: *Veränderung der Struktur und der Eigenschaften von Tonmineralien bei Mahleinwirkungen.*

Vortr. berichtet über den Einfluß des Mahlvorganges auf physikalisch-chemische Eigenschaften von Kaolinit und Montmorillonit. Es überlagern sich dabei die Kornzer teilung, eine Gitterverzerrung bzw. -zerstörung. Röntgenographisch konnte nachgewiesen werden, daß das Gitter des untersuchten Montmorillonits nach etwa 750 h Mahldauer, das des Kaolinites nach etwa 650 h praktisch vollständig zerstört war. Als Maß für den Fortschritt der Mahlung wurde die Salzsäurelöslichkeit eingeführt. Mit zunehmender Mahlung wächst die Löslichkeit von Al_2O_5 , K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 und MgO ständig; am Ende bleibt fast nur amorphe Kieselsäure als Salzsäurerückstand. Für CaO bleibt die Säurelöslichkeit konstant. Mit zunehmender Mahlung war für beide Tonmineralien die Austauschfähigkeit für Ca^{2+} abnehmend, für Na^+ gleichbleibend und für Mg^{2+} und K^+ (letzteres nur für den untersuchten Kaolinit) steigend. Für die Austauschbarkeit des NH_4^+ war die Tendenz beim Montmorillonit fallend, beim Kaolinit zunächst steigend, dann wieder fallend. Für die spezifische Oberfläche in Abhängigkeit von der Mahldauer (nach der BET-Methode bestimmt) wurde für Kaolinit ein dem Basenaustausch analoger Verlauf festgestellt.

H. LEHMANN, Clausthal: *Untersuchungen über das Fließverhalten tonmineralhaltiger Suspensionen.*

Ein Strukturviscosimeter vom Couette-Typ wurde zur Messung der „Viscosität“ tonmineralhaltiger Suspensionen insbesondere im Bereich kleiner Geschwindigkeitsgefälle weiterentwickelt. Rohstoffe mit verschiedenen Tonmineralen und mehrere Gießmassen aus der keramischen Industrie wurden untersucht. Soda und Wasserglas dienten als Peptisationsmittel und Quebracho-Extrakt als organisches Schutzkolloid.

Die Messungen ergaben Werte, die in einer tonmineral-haltigen Suspension wirkenden Kräfte erkennen lassen und zur Aufstellung einer Arbeitshypothese über den Mechanismus der „Tonverflüssigung“ führten. Es wird die Ausbildung von mehreren Potentialmaxima und -minima als Resultierenden zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften um ein Tonmineralteilchen in der Suspension angenommen. Da Gitterstörungen, die zu Ionenanlagerung Anlaß geben können, an den Rändern der plättchenförmigen Tonmineralpartikeln häufiger auftreten als auf den Plättchenoberflächen, ergibt sich für die Äquipotentialflächen in der Umgebung eines Tonmineralteilchens konkav Gestalt. Diese konkav Form der Äquipotentialflächen ist einerseits bei Dreischichtmineralen ausgeprägter als bei Zweischichtmineralen und tritt andererseits um so stärker auf, je dünner das Plättchen im Vergleich zur Größe der Basisfläche ist.

Diese Vorstellung vermag das unterschiedliche Fließverhalten der einzelnen Tonminerale zu deuten und die „Kartenhausstruktur“ thixotroper Gerüste sowie deren Stabilität auch bei fortgeschreitendem Entzug des Dispersionsmittels. An Stelle des Begriffes „Strukturviscosität“ wird „bildsames Fließen“ vorgeschlagen.

Für die Tonminerale und die Wirkungsweise der Peptisationsmittel zeigten sich charakteristische Unterschiede. Der optimale Elektrolytgehalt einer tonmineral-haltigen Suspension ist nicht nur von den verschiedenen Mineralkomponenten und deren Korngrößen, sondern auch vom Wassergehalt der Suspension abhängig.

Die ermittelten Fließkurven ergaben: Durch die Bestimmung des Anfangsmaximums und -minimums kann der Grad der Thixotropie und dessen zeitabhängige Veränderung erfaßt werden. Die mittlere Schubspannung kann als Maß für alle das bildsame Fließen bedingenden Kräfte angesehen werden. Die Differenz $\Delta \tau$ zwischen der bei steigendem und fallendem Geschwindigkeitsgefalle (D) gemessenen Schubspannung zeigt an, ob in der Suspension anziehende oder abstoßende Kräfte vorherrschen, d. h., ob die Suspension zu Sedimentation und Koagulation neigt oder ob sie stabil und optimal verflüssigt ist. Die Steigung der Kurven und die Regelmäßigkeit ihres Verlaufs lassen Rückschlüsse auf die Stabilität der Suspensionen und die Tendenz zur zeitabhängigen Veränderung des bildsamen Fließens zu. Der Anlaßwert kann für das ruhende und das bewegte System bestimmt werden.

S. KIENOW, Dortmund: *Über das Verhalten des Eisenoxyds in Schmelzen des Systems SiO_2 – Al_2O_3 – Fe_2O_4 .*

Es wird eine neuartige Kristallisierungsform des Mullits beschrieben, die bei langsamem Abkühlen von Schmelzen durch orientierte Verwachsungen von Mullit mit Magnetit entsteht. Sie bildet sich nur aus Schmelzen mit dem Gewichtsverhältnis SiO_2 : Al_2O_3 = 2:1 bis 1,4:1, also bei starkem SiO_2 -Überschuß. Die kieselsäurereiche Teilschmelze erstarrt meist glasig, aus der eisenoxyd-reichen scheiden sich Normalmullit und Magnetit getrennt aus. Bei niedrigem Eisenoxydgehalt (~ 10 %) scheidet sich auf den Mullitnadeln ein dünner Saum von Magnetit ab. Bei 20 bis 40 % Eisenoxyd-Gehalt tritt an die Stelle des wirren Filzes von Mullitnadeln eine Kristalli-

sation von einem Zentrum oder mehreren Zentren aus in radialer Richtung, die zur Bildung ungewöhnlich großer, fächerförmiger Kristalle, ähnlich den Turmalinsonnen, führt. Zwischen den einzelnen Mullit-Nadeln scheiden sich dabei mit nach außen zunehmender Breite Magnetikkristalle, meist in charakteristischer Skelettstruktur, aus.

Die Ursache ist darin zu suchen, daß durch die Eisenoxyd-Beimengung die Keimbildungsarbeit des Mullits und die Viscosität der Schmelze stark vergrößert werden. Die hohe Keimbildungsarbeit hat zur Folge, daß bei Übersättigung der Schmelze nur sehr wenig Keime entstehen, die dann zu großen Kristallindividuen anwachsen. Die hohe Viscosität bewirkt, daß sich die zunächst einheitlichen Kristalle an den Enden aufzweigen und getrennt weiterwachsen, weil die Diffusionsgeschwindigkeit in der Schmelze gering ist. Die Mullit-Kristalle sind gewöhnlich dunkel gefärbt, weil sie die Höchstmenge Eisenoxyd aufgenommen haben.

G. TRÖMEL und **O. KRIESENT**, Düsseldorf: *Zur Kenntnis der α - \rightarrow β -Umwandlung des Cristobalits (mit Vorführung eines Films).*

Die α - β -Umwandlung wurde an reinstem und gut kristallisiertem Cristobalit mikrokalorimetrisch und optisch im Heizmikroskop untersucht. Die Mengenkurve der Umwandlung ist ein *Gaußsches Fehlerintegral* gleicher Breite für Hin- und Rückumwandlung. Das erlaubt eine genaue Festlegung der Hysterese. Teilweise Umwandlung beim Abkühlen ergab für die Rückumwandlung die gleiche Mengenkurve wie nach vollständiger Umwandlung. Dies läßt sich mit allen integral messenden Verfahren nicht deuten. Deshalb wurde das Umwandlungsverhalten von einer großen Anzahl einzelner Kristalle unter dem Heizmikroskop untersucht. Die statistische Auswertung stimmt mit der kalorimetrischen Messung überein. Zwischen den oberen und unteren Umwandlungstemperaturen T_o und T_u der Gesamtheit von einzelnen Kristallen besteht keine Korrelation.

H. URBAN, Clausthal und **SIGRID URBAN**, Münster: *Porenraumbestimmung im sublichtmikroskopischen Bereich.*

1956 ist es gelungen, die Ultramikrotomtechnik auch auf mineralische Objekte anzuwenden¹⁾. Das Objekt wird in ein Gemisch von Methacrylsäure-butylester und Methacrylsäure-methylester eingebettet und nach Erhärtung so mit einem Ultramikrotom geschnitten, daß es elektronenmikroskopisch untersuchbar ist.

Eine Porenraumbestimmung ist möglich, weil das bei der Einfüllung in die Poren eingedrungene Estergemisch Elektronenstrahlen wesentlich geringer absorbiert als das Probematerial selbst. Um den Porenraum quantitativ zu erfassen, muß eine größere Anzahl von Schnitten in verschiedenen Richtungen durch das Präparat gelegt werden. Die Aufnahmen werden mittelbar über die Schnittphotographien ausgewertet.

R. OPPITZ, Clausthal: *Über den Einfluß von Humus auf die quantitative röntgenographische Mineralanalyse.*

Röntgenographische Untersuchungen an humosen Tonen hatten ergeben, daß die Kaolinitgehalte im Vergleich zu den aus der chemischen Analyse umgerechneten Werten zu niedrig bestimmt wurden. Versuche an Mischungen von Tonmineralen mit Torfmehl zeigten eine deutliche von der Torfmehlkomponente hervorgerufene selektive Schwächung der Kaolinit-Basisinterferenzen. Der Humusgehalt eines Tones muß daher bei quantitativen Röntgenanalysen in Rechnung gestellt werden.

R. GÜNTHER, Clausthal: *Versuch der Herstellung von Barium-Sonderzementen.*

Es wurde versucht, das Calciumoxyd des Portlandzementes gänzlich durch BaO zu ersetzen. Als Rohstoffe wurden chemisch reines Bariumcarbonat (BaCO_3), ein eisenarmer Bauxit, Quarzmehl (Dörentrup) und Kiesabbrand verwendet, die in bestimmten, gut homogenisierten Mischungsverhältnissen in einem Kohlegrillwiderstandsofen EV 16 zwischen 1610 ° und 1620 °C gebrannt wurden. Eine längere Haltedauer der Temperaturen war für die Bildung der Klinkerminerale günstig.

[VB 131]

¹⁾ G. Pfefferkorn, H. Themann u. H. Urban: Anwend. d. Mikrotom-schnitt-Technik auf elektronenmikroskop. Mineraluntersuchungen. Proc. Stockholm Conference on Electron Microscopy; vgl. diese Ztschr. 68, 757 [1956].

Berichtigung

In dem Vortragsreferat von P. Pino und Mitarbeitern, Angew. Chem. 70, 599–600 [1958], ist die absolute Linkskonfiguration des optisch aktiven Kohlenstoffatoms durch (S) auszudrücken. Es sollte also heißen: Tri-(S)-2-methyl-butyl-aluminium, (S)-2-Methyl-butanol-1, (S)-1-Chlor-2-methylbutan, Tri-(S)-2-methyl-butyl-aluminium.

G. Dall'Asta

Marburger Chemische Gesellschaft

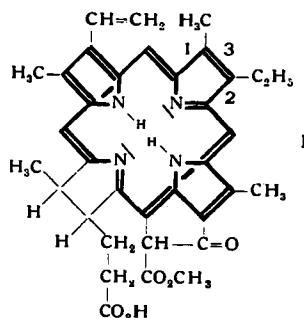
am 5. Dezember 1958

HANS KUHN und WALTER HUBER, Marburg/L.:
Lichtabsorption der Porphine und cis-Polyene.

Das Elektronengasmmodell erlaubt, Lage und Oszillatorenstärke der Absorptionsbanden der Porphine, des Bakteriophäophytins und der Phthalocyanine zu ermitteln^{1, 2}). Bei der Ermittlung der Oszillatorenstärken ist ein Feldeffekt zu berücksichtigen, der darauf beruht, daß beim Einstrahlen im Bereich einer Bande an den Elektronen, die für diese Bande maßgebend sind, neben dem Feld der Lichtwelle ein Feld angreift, das durch Polarisation der übrigen Elektronen des Moleküls im Feld der Lichtwelle erzeugt wird.

Von Dale³) wurde darauf hingewiesen, daß die auf Grund des Elektronengasmmodells zu erwartenden höheren Übergänge der Polyene teilweise nicht beobachtet werden. Beispielsweise erwartet man im Fall von 9,9'-cis-β-Carotin neben der Hauptbande einen Übergang vom elften (dem höchsten besetzten) Niveau in das dreizehnte Niveau und einen Übergang vom zehnten in das zwölfe Niveau, beobachtet aber nur eine Bande, die man nach Dale dem erstgenannten Übergang zuzuschreiben hat. Die Diskrepanz kann auf den erwähnten Feldeffekt zurückgeführt werden, der bewirkt, daß die Oszillatorenstärke des zuletzt genannten Übergangs praktisch null ist.

Das Phäophorbid von Chlorophyll a



kann durch keine unpolare Grenzstruktur, in welcher die Bindungen 1 und 2 als Doppelbindungen erscheinen, dargestellt werden; diese Bindungen stehen daher Einfachbindungen näher als

¹⁾ H. Kuhn u. W. Huber, Helv. chim. Acta, im Erscheinen.

²⁾ H. Kuhn, diese Ztschr. 71, 93 [1959].

³⁾ J. Dale, Acta chem. scand. 11, 265 [1957].

Doppelbindungen. Es ist somit zu erwarten, daß das Molekül ein Verhalten zeigt, das zwischen dem Verhalten von Bakteriophäophytin steht, bei dem die Doppelbindung 3 hydriert ist (Modell A) und dem Verhalten, das sich auf Grund des verzweigten Elektronengasmodells ergibt, falls man sich das Elektronengas über das in I kräftig dargestellte verzweigte System erstreckt denkt (Modell B), und es ist vorauszusehen, daß das Molekül dem Modell A näher steht als dem Modell B. Nach dem verzweigten Elektronengasmodell liegt bei Zugrundelegung von Modell A das Absorptionsmaximum, das dem Übergang a → d entspricht⁴⁾, bei 790 mμ (12700 cm⁻¹), bei Zugrundelegung von Modell B bei 645 mμ (15500 cm⁻¹). Es tritt also beim Übergang von Modell A zu Modell B eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um Δν = 2800 cm⁻¹ nach größeren Wellenzahlen auf. Für den Übergang von Bakteriophäophytin nach Phäophorbid a ist, da Phäophorbid a dem Modell A näher steht als dem Modell B, eine Verschiebung des Maximums um etwa 1/3Δν = 900 cm⁻¹ nach größeren Wellenzahlen zu erwarten, also von 13300 cm⁻¹ (Wellenzahl des Maximums der in Bakteriophäophytin beobachteten langwelligen Bande) nach 14200 cm⁻¹ (Wellenzahl des Maximums der in Phäophorbid a erwarteten langwelligen Bande) oder von 750 mμ nach 690 mμ. Entsprechend ist im Fall von Übergang b → d 1/3Δν = 100 cm⁻¹; im Fall von Übergang a → c 1/3Δν = -2100 cm⁻¹; im Fall von Übergang b → c 1/3Δν = -3000 cm⁻¹. Es folgen die in der Tabelle (Zeile 3) gegebenen Wellenlängen der Absorptionsmaxima von Phäophorbid a, welche mit den experimentellen Werten (Zeile 4) überraschend gut übereinstimmen

	a → d	b → d	a → c	b → c
Bakteriophäophytin, beob.	750	525	384	357
Phäophorbid a, berechnet	700	520	420	400
Phäophorbid a, beob.	667	532	410	370

(Werte in mμ). Die Oszillatorenstärken der beobachteten Banden entsprechen den theoretischen Erwartungen. Eine weitere schwache Bande liegt bei 500 mμ; sie entspricht nach dem betrachteten Modell dem Übergang eines Elektrons aus einem Zustand geringerer Energie aber gleicher Symmetrie wie c nach Zustand d; der Übergang ist im Fall von Bakteriophäophytin verboten, nicht aber im Fall des betrachteten verzweigten Systems. Die gegebene Deutung steht im Einklang mit den Ergebnissen von Fluoreszenz-polarisationsmessungen⁵).

[VB 156]

⁴⁾ Die Zustände a, b, c, d entsprechen den in Zitat 2, Abb. 10 gegebenen Zuständen.

⁵⁾ J. C. Goedheer, Proefschrift, Nijmegen 1957, insbes. S. 29.

Rundschau

Optische Methoden zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen. Das Isotopenverhältnis von H/D, ³He/⁴He, ¹⁴N/¹⁵N, ⁶³Cu/⁶⁵Cu, sowie mehreren Isotopen von Hg, Pb ebenso wie ²³⁴U/²³⁵U/²³⁸U/²³⁸U u. a. läßt sich bei nicht zu hohen Anforderungen an die Genauigkeit emissionsspektroskopisch bestimmen. Die Linienkomplexe müssen gut aufgelöst werden, sei es durch Dispersion des Spektrometers, durch Fabry-Perrot-Interferometer (bis zu 0,2 Å) oder durch Gitterspektrographen (bei 9 m bis zu 0,01 Å). Als Lichtquellen werden hauptsächlich wassergekühlte elektrodenlose Röhren mit etwa 100 γ Substanz benutzt. Die Auswertung geschieht photometrisch oder photoelektrisch. Die Bestimmung der Prozentzahlen der Isotopen aus Integral-Intensitäten der Spektrallinien steht in guter Übereinstimmung mit massenspektroskopischen Bestimmungen. (F. S. Tomkins, Atomkonferenz Genf 1958 P/945). —Se. (Rd 459)

Ein Verfahren zur Extraktion und photometrischen Bestimmung kleiner Titan-Mengen beschreiben J. P. Young und J. C. White. Aus schwefel- oder salzauren Lösungen, die Thiocyanat enthalten, läßt sich ein Titan-Thiocyanat-Komplex mit einer Lösung von Tri-n-octyl-phosphinoxid in Cyclohexan extrahieren. Dieser Komplex besitzt bei 432 mμ, seinem Absorptionsmaximum, einen molaren Extinktionskoeffizienten von etwa 41 000. Das Beersche Gesetz gilt wenigstens bis zu Gehalten von 1,7 µg Ti/ml. Das Verfahren wird durch andere vierwertige Ionen nicht gestört, ebenso können sehr große Mengen an Ce(III) und U(VI) vorhanden sein. Dagegen stören Nb und Mo sowie starke und mäßig starke Oxydationsmittel. Durch Zusatz von Thioglykolsäure lassen sich die durch Mo und die durch oxydierende Stoffe bedingten Störungen beseitigen. Der Einfluß von Phosphat-, Fluorid- und Oxalat-Ionen ist bemerkenswert gering. Nitrate sollen fehlen, da sie Thiocyanat

ersetzen würden. Selbst bei einem Verhältnis wäßrige Phase:organische Phase wie 20:1 genügt es zur vollständigen Extraktion des Titans, nur einmal zu extrahieren. Die Streuung der Titan-Bestimmungen betrug etwa 2 %. (134. Amer. chem. Soc.-Meeting, Sept. 1958). —Bd. (Rd 481)

Die Anreicherung von ortho-Wasserstoff und von para-Deuterium durch bevorzugte Adsorption studierten C. M. Cunningham, D. S. Chapin und H. L. Johnston. Durch Adsorption auf Al₂O₃ konnte bei 20,4 °K und 50 mm Hg mit einer 3-stufigen Anordnung die ortho-Modifikation des Wasserstoffs von 75 % auf mehr als 99 % angereichert werden. Unter den gleichen Versuchsbedingungen ergab sich mit einer 2-stufigen Anordnung für Deuterium eine Anreicherung der para-Modifikation von 33 % auf 76 %. (J. Amer. chem. Soc. 80, 2382 [1958]). —Hü. (Rd 473)

Über die Verwendung von Co-60-γ-Strahlung für industrielle Zwecke berichten R. Roberts u. a. Die Strahlungspolymerisation von Trifluor-chloräthylen liefert ein Produkt, dessen thermische Stabilität praktisch dieselbe ist wie von dem, das durch Emulsionspolymerisation entsteht; die Polymerisationsgeschwindigkeit ist der Wurzel aus der Strahlenintensität etwa proportional. Dies gilt auch für Vinylidenfluorid; es entsteht dabei ein Produkt, das sich auf Grund eines anderen Polymerisationsgrades thermisch anders verhält als ein Emulsionspolymerisat. Von den verschiedenen Pfropfpolymerisationen durch Strahlung ist interessant, daß nach einer Bestrahlung von Polyäthylen- oder Terylen-Fasern unter Sauerstoff Methacrylsäure aufgepfropft werden kann, was von Einfluß auf die elektrostatische Eigenschaft der Faser sein soll. Ein Vergleich der Photo- und Strahlenchlorierung von Benzol er-