

enzymatische Beschreibung der Differenzierung, und vor allem die Experimentiermöglichkeiten auf diesem Gebiet, nicht genügend entwickelt, so daß man vorläufig keine genauen Prüfungen vornehmen kann. Es bleibt aber, daß höchstwahrscheinlich die meisten, wenn nicht alle induzierbaren Systeme und die anabolischen Systeme bei den Bakterien einer negativen Regulierung unterworfen sind; diese wird in jedem Fall durch einen besonderen Repressor bewirkt, welcher unter der Kontrolle eines spezifischen Gens synthetisiert wird.

Die Frage nach der chemischen Natur des Repressors und nach seinem Wirkungsmechanismus ist damit akut geworden. Im Prinzip müßte ein Vergleich der induzierbaren und konstitutiven Stämme die biochemische Identifizierung des Repressors gestatten. Aber diese Aufgabe bietet außerordentliche technische Schwierigkeiten, so daß bis jetzt noch nicht einmal ein erster Schritt auf dem Weg zu ihrer Lösung getan werden konnte.

Zusammenfassung

Genetiker und Biochemiker haben nachweisen können, daß die Synthese verschiedener Enzyme durch drei Typen spezifischer Faktoren, die selektiv auf ein einziges Enzym oder Enzymsystem wirken, gesteuert wird:

1. Die Mutation eines Informator-Gens kann die Fähigkeit zur Synthese eines Enzyms ausschalten oder wiederherstellen.

2. Bei induzierbaren Systemen führt erst die Zugabe eines Induktors zur Synthese des Proteins.

3. In anderen Fällen unterdrückt die Zugabe eines Metaboliten die Synthese eines oder mehrerer Enzyme, der Stoff wirkt als Repressor.

Diese drei Effekte sind im allgemeinen unabhängig voneinander und konnten bei verschiedenen Systemen beobachtet werden. Die genetische und biochemische Untersuchung des Systems, das für die Synthese der β -Galactosidase bei *E. coli* verantwortlich ist, ergab, daß die Fähigkeit, β -Galactosidase zu synthetisieren, zunächst von einem Gen bestimmt wird, das offenbar die gesamte Information trägt, die für die Struktur des Proteinmoleküls notwendig ist. Ein zweites Gen – dem ersten unmittelbar benachbart, doch von ihm funktionell unabhängig – steuert die Bildung eines Repressors, dessen Aufgabe es ist, die Aktivität des galactosidase-synthetisierenden Systems zu hemmen. Externe Induktoren, welche die Synthese der Galactosidase in Gang bringen, wirken als Antagonisten des internen Repressors.

Dieses Schema für die Steuerung der β -Galactosidase-Bildung scheint auch für viele andere Systeme gültig zu sein, insbesondere für die meisten induzierbaren Enzyme und für Enzym-Systeme, welche die Biosynthese essentieller Metaboliten bei Bakterien katalysieren.

Übersetzt von Dipl.-Chem. G. Scheuerbrandt, Freiburg/Brsg.
Eingegangen am 10. Juni 1959 [A 974]

Konstitution und Eigenschaften grenzflächenaktiver Stoffe

II. Sorption von anionischen grenzflächenaktiven Stoffen an Textilfasern*)

Von Prof. Dr. phil. H. KÖLBEL und Dipl.-Ing. K. HÖRIG**)

Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Es wird die Sorption von homologen Reihen anionischer grenzflächenaktiver Stoffe (Na-Seifen, Na-n-Alkylsulfate, n-Alkylschwefelsäuren und p-n-Alkylbenzol-sulfonsäuren) an Textilfasern gemessen und ausgewertet. Die Unterschiede in der chemischen Konstitution verschiedener anionischer grenzflächenaktiver Stoffe üben nur einen geringen Einfluß auf die Sorption aus. Bei den Textilfasern führen dagegen oft schon geringe Konstitutionsänderungen zu großen Sorptionsunterschieden. Fasern mit sorptionsaktiven Gruppen (NH_2 -, NH - und OH -Gruppen) in den Fasermolekülen weisen eine wesentlich stärkere Sorption auf als andere Fasern. Es werden Modellvorstellungen über den Mechanismus des Sorptionsvorganges entwickelt. Sie besagen, daß die Sorption durch Attraktionskräfte als Folge intermolekularer Wechselwirkung zwischen den Fasermolekülen und den einzelnen grenzflächenaktiven Anionen bewirkt wird. Bei Fasern ohne sorptionsaktiven Gruppen werden die grenzflächenaktiven Anionen in statistischer Verteilung parallel zu den Fasermolekülen sorbiert. Bei Fasern mit sorptionsaktiven Gruppen werden die hydrophilen Gruppen der grenzflächenaktiven Anionen fast ausschließlich an diesen unter Ausbildung einer Wasserstoff-Brückenbindung sorbiert, während sich der hydrophobe Rest parallel an die Fasermoleküle anlagert.

Einleitung

S. H. Lehner¹⁾ sowie H. A. Neville und C. A. Jeanson²⁾ zeigten, daß anionische grenzflächenaktive Stoffe aus wäßriger Lösung von Textilfasern sorbiert werden. In der Folgezeit maßen vor allem E. Götte³⁾, R. G. Aickin⁴⁾, K. Swanson und R. C. Palmer⁵⁾ sowie A. S. Weatherburn und Mitarbeiter⁶⁾ die Sorption verschiedener Textilfasern und verfolgten den Einfluß von p_{H} , Temperatur und Konzentration der Lösungen auf die Sorption.

*) Erste Mitteilung vgl. diese Ztschr. 71, 211 [1959].

**) Dissertation K. Hörig, Technische Universität Berlin 1959.

¹⁾ S. H. Lehner, Amer. Dyestuff Reporter 22, 13, 21 [1933].

²⁾ H. A. Neville u. C. A. Jeanson, J. phys. Chem. 37, 1001 [1933].

³⁾ E. Götte, Fette, Seifen, Anstrichm. 56, 583, 670 [1954].

⁴⁾ R. G. Aickin, J. Soc. Dyers Colorists 60, 60, 286 [1944].

⁵⁾ K. Swanson u. R. C. Palmer, ebenda 66, 632 [1950].

⁶⁾ A. S. Weatherburn, G. R. F. Rose u. C. H. Bayley, Can. J. Research 28 F, 51 [1950]; Textile J. Australia 28, 826, 888, 1094, 1134 [1953].

Unser Ziel war es, den Einfluß der chemischen Konstitution von anionischen, grenzflächenaktiven Stoffen und Textilfasern auf die Sorption aufzuklären. Zu diesem Zwecke wurde die Sorption von homologen Reihen definierter grenzflächenaktiver Modellsubstanzen (Na-n-Alkylsulfate, n-Alkylschwefelsäuren, Na-Seifen und p-n-Alkylbenzol-sulfonsäuren) an verschiedenen Textilfasern gemessen. (Wolle, Baumwolle, Cuprama® = Kupferspinnfaser, Aceta® = Chemie-Acetatseide, Dralon® = Polyacrylnitril-Spinnfaser, Diolen® = Polyesterfaser, Perlon®, Rilsan® = Polyamid-Spinnfaser, Nylon 66 und Brulon® = Nylon 610.)

Die Messungen und ihre Ergebnisse

Zu 2 g Textilfasern (auf Faser-Trockengewicht berechnet) wurde die temperierte 0,01 n-Lösung eines grenzflächenaktiven Stoffes zugefügt, bei den freien Säuren je 50 ml und bei den Na-Salzen je 10 ml. Nach einer bestimm-

ten Sorptionszeit im Thermostaten maßen wir in einem aliquoten Teil der Lösung die Restkonzentration titrimetrisch.

Sorption von Na-n-Alkylsulfaten

Es wurden Alkylsulfate mit 8 bis 16 und 18 Kohlenstoff-Atomen in der Alkylkette in 0,01n-Lösungen verwendet (im folgenden mit C₈–C₁₆ und C₁₈ bezeichnet). Zur Konzentrationsbestimmung läßt man die Lösungen kleine, mit Dowex 50 gefüllte, heizbare Ionenaustauschersäulen passieren und titriert die entstandenen freien Alkylschwefelsäuren mit 0,01n NaOH.

Abb. 1 faßt die Meßergebnisse an Polyamid-Fasern zusammen, wobei die Sorption pro Gramm Faser in Abhängigkeit von der Länge der Alkylkette der Alkylsulfate aufgetragen ist. Man stellt zunächst fest, daß das Sorptionsvermögen von Perlon über Nylon 66, Rilsan und Nylon 610

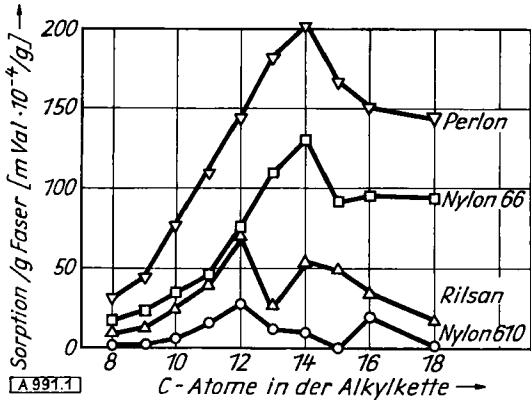


Abb. 1. Sorption von Na-n-Alkylsulfaten (in 0,01 n Lösungen) an Polyamid-Fasern in Abhängigkeit von der Länge der Alkylkette der Alkylsulfate. (Sorptionszeit 3 h, Temp. 80 °C)

abnimmt. Ein Zusammenhang zwischen der Alkylkettenlänge und der Höhe der Sorption ist nicht erkennbar. Die Sorptionskurven aller Polyamid-Fasern besitzen Maxima, die jedoch teilweise bei verschiedenen Alkylkettenlängen liegen: für Perlon und Nylon 66 bei C₁₄, für Rilsan bei C₁₂ und C₁₄, für Nylon 610 bei C₁₂ und C₁₆.

Auch die Sorptionskurven der Cellulose-Fasern Cuprama und Aceta (Abb. 2) weisen bei C₁₆ bzw. C₁₄ Maxima auf. Sie unterscheiden sich jedoch von den Polyamid-Fasern dadurch, daß bei ihnen die Sorption nicht von C₈ bis zum Maximum stetig steigt, sondern vorher ein ausgeprägtes Minimum bei C₁₀ bzw. C₁₁ durchläuft.

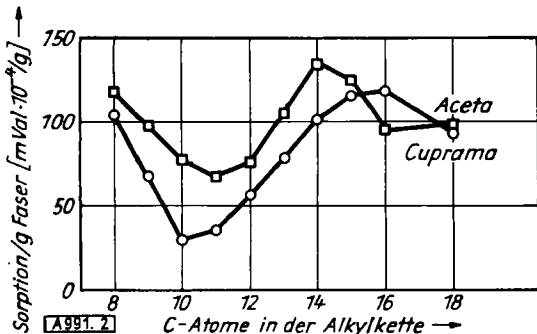
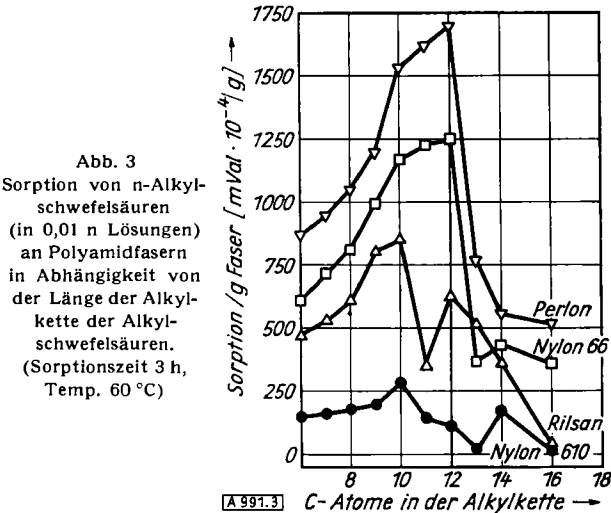


Abb. 2. Sorption von Na-n-Alkylsulfaten (in 0,01 n Lösungen) an Cuprama und Aceta in Abhängigkeit von der Länge der Alkylkette der Alkylsulfate. (Sorptionszeit 3 h, Temp. 80 °C)

Sorption von n-Alkylschwefelsäuren

Im Vergleich zu den Alkylsulfaten werden die Alkylschwefelsäuren in 0,01n-Lösung von den Polyamid-Fasern fast zehnmal so stark sorbiert. Das Sorptionsvermögen nimmt auch bei diesen Messungen in der Reihenfolge Per-



lon, Nylon 66, Rilsan und Nylon 610 ab (Abb. 3). Die Lage der Maxima in den einzelnen Sorptionskurven hat sich im Vergleich zu denen der Alkylsulfate nicht verändert.

Sorption von Na-Seifen

Es wurde die Sorption von Seifen (Na-Salze normaler, gesättigter Fettsäuren) mit 8, 10, 12, 14, 16, 18 und 20 Kohlenstoffatomen in 0,01n Lösungen gemessen. Die Konzentration der Seifenlösungen wurde durch Verdrängungs-

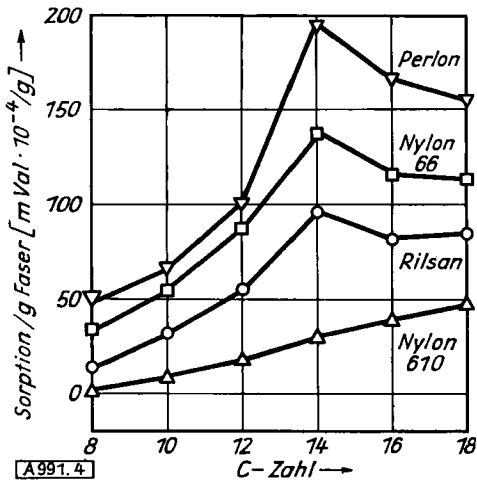


Abb. 4. Sorption von Na-Seifen (in 0,01 n Lösungen) an Polyamidfasern in Abhängigkeit von der Länge der Kohlenstoffkette der Seifen. (Sorptionszeit 3 h, Temp. 80 °C)

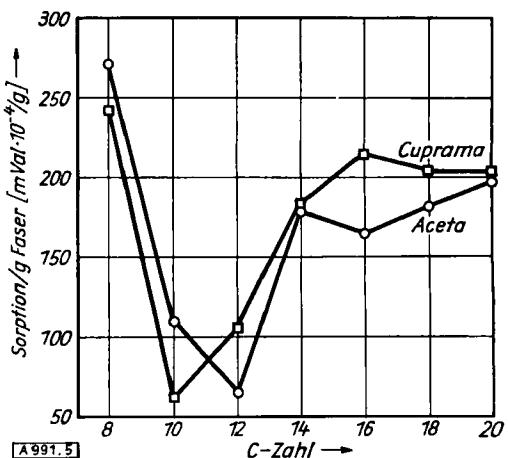


Abb. 5. Sorption von Na-Seifen (in 0,01 n Lösungen) an Cuprama und Aceta in Abhängigkeit von der Länge der Kohlenstoffkette der Seifen. (Sorptionszeit 3 h, Temp. 80 °C)

titration mit 0,01 n Salzsäure gegen einen Mischindikator aus Methylrot-Methylenblau bestimmt. Bei den Polyamid-Fasern (Abb. 4) beobachtet man eine ungefähr gleich starke Sorption wie bei den Messungen mit Alkylsulfaten. Das Sorptionsvermögen nimmt auch hier in der Reihenfolge Perlon, Nylon 66, Rilsan und Nylon 610 ab. Die Sorptionsmaxima liegen für Perlon, Nylon 66 und Rilsan übereinstimmend bei C_{14} . Die Sorptionskurve für Nylon 610 steigt innerhalb der Meßreihe stetig an.

Cuprama und Aceta zeigen gegenüber den Messungen mit Alkylsulfaten eine etwas stärkere Sorption (Abb. 5), aber einen weitgehend analogen Verlauf der Sorptionskurven mit ausgeprägten Minima bei C_{10} bzw. C_{12} und Maxima bei C_{16} bzw. C_{14} .

Sorption von p-n-Alkylbenzol-sulfonsäuren

Es wurde die Sorption von p-n-Alkylbenzol-sulfonsäuren mit 1 bis 10, 12, 14 und in einem Fall mit 16 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette in 0,01 n-Lösungen gemessen.

Die Ergebnisse sind in Abb. 6 wiedergegeben und demonstrieren vor allem das große Sorptionsvermögen von Wolle. Es folgen wieder in der gleichen Reihenfolge wie bei allen vorherigen Messungen Perlon, Nylon 66, Rilsan und

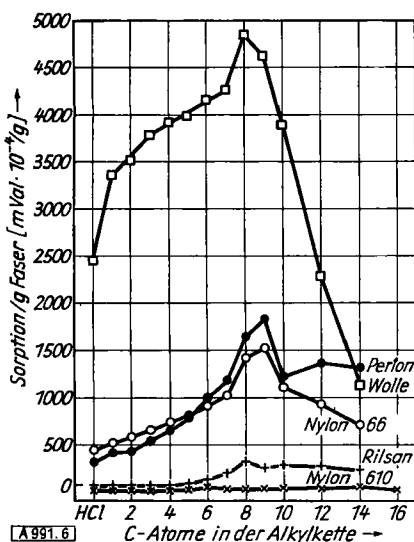


Abb. 6
Sorption von Salzsäure und p-n-Alkylbenzol-sulfonsäuren (in 0,01 n Lösungen) an Wolle und Polyamiden in Abhängigkeit von der Länge der Alkylkette der Alkylbenzol-sulfonsäuren. (Sorptionszeit 48 h, Temp. 23 °C)

Nylon 610. Bei den Polyamid-Fasern beobachtet man eine ungefähr gleichstarke Sorption wie bei den Messungen mit Alkylschwefelsäuren. Die Sorptionsmaxima liegen für Wolle und Rilsan bei C_8 , für Perlon und Nylon 66 bei C_9 und für Nylon 610 bei C_8 und C_{14} . Rilsan und Perlon zeigen daneben noch ein schwaches Nebenmaximum bei C_{10} bzw. C_{12} .

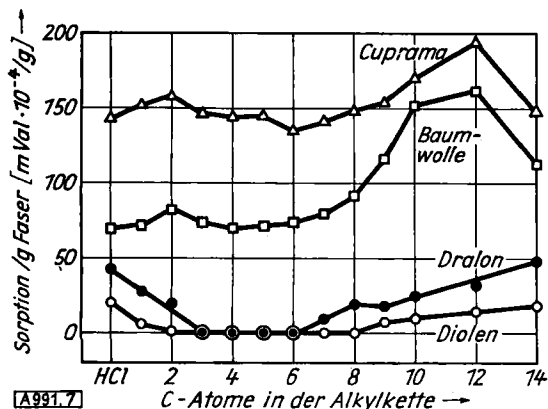
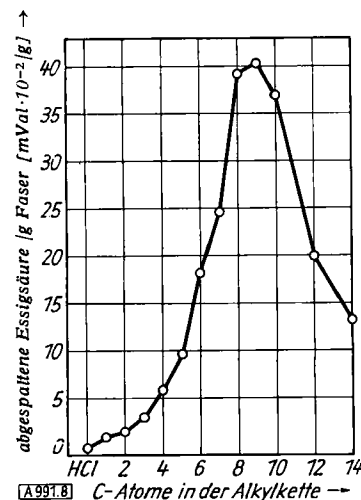


Abb. 7. Sorption von Salzsäure und p-n-Alkylbenzolsulfonsäuren (in 0,01 n Lösungen) an Cuprama, Baumwolle, Dralon und Diolen in Abhängigkeit von der Länge der Alkylkette der Alkylbenzolsulfonsäuren. (Sorptionszeit 48 h, Temp. 23 °C)

In Abb. 7 sind die Ergebnisse der Sorptionsmessungen an Cuprama, Baumwolle, Dralon und Diolen zusammengestellt. Bei Cuprama beobachtet man eine ungefähr gleichstarke Sorption wie bei den Messungen mit Alkylsulfaten und Seifen. Die Sorptionskurven für Cuprama und Baumwolle sind sehr ähnlich. In beiden tritt bei C_2 ein erstes, schwaches Maximum auf, ein zweites, ausgeprägtes erscheint bei C_{12} . (Es sei bemerkt, daß bei Vergleichsmessungen mit Baumwolle anderer Herkunft wesentlich höhere Sorptionswerte ermittelt wurden.) Dralon und Diolen zeigen ein außerordentlich geringes Sorptionsvermögen, in ihren Sorptionskurven fehlt jedes Maximum.

Abb. 8
Essigsäure-Abspaltung aus Aceta durch p-n-Alkylbenzol-sulfonsäuren (in 0,01 n Lösungen) in Abhängigkeit von der Länge der Alkylkette der Alkylbenzol-sulfonsäuren. (Reaktionszeit 48 h, Temp. 23 °C)



Ein überraschendes Ergebnis brachten die Sorptionsmessungen an Aceta. Anstatt einer Abnahme der Säurekonzentration durch Sorption an der Faser wurde bei der Titration eine teilweise sehr beträchtliche Erhöhung der Säurekonzentration festgestellt. Nähere Untersuchungen ergaben, daß es sich um eine Abspaltung von Essigsäure aus Aceta handelt. Die abgespaltene Essigsäure-Menge hängt sehr stark von der Alkylkettenlänge der Alkylbenzol-sulfonsäuren ab (Abb. 8). Während bei Salzsäure noch eine schwache Sorption konstatiert werden kann, tritt schon bei C_1 deutliche Essigsäure-Abspaltung auf, die mit wachsender Kettenlänge stark zunimmt, bei C_8 ein Maximum erreicht und danach wieder schnell abnimmt.

Weitere orientierende Versuche zeigten, daß der Verlauf von Sorptionskurven bei gleicher Faserart und gleichen grenzflächenaktiven Stoffen sich durch Sekundäreffekte ändern kann. Als Beispiel sind in Abb. 9 die Sorptionskurven für Alkylbenzol-sulfonsäuren an Perlon bei 23 °C nach 8, 48, 150 und 240 h Sorptionszeit zusammengestellt. Der Anstieg der Kurven wird zwischen C_1 und C_9 mit wachsender Sorptionszeit steiler. Das Maximum der Sorption bleibt unverändert bei C_9 . Eine starke Veränderung tritt jedoch im Kurvenverlauf bei größeren Alkylkettenlängen auf. Während bei 8- und 48-stündiger Sorptionszeit die Kurve von C_9 bis C_{14} stetig abfällt, wird schon bei 150-stündiger Sorptionszeit ein neuer Effekt sichtbar: der steile Abfall zwischen C_9 und C_{10} bleibt erhalten, aber danach sinkt die Kurve über C_{12} auf C_{14} nur wenig ab. Bei 240-stündiger Sorptionszeit ist schließlich zwischen C_{10} und C_{12} sogar eine deutliche Steigung der Kurve zu beobachten. Von C_{12} bis C_{14} folgt wieder ein schwacher Abfall, so daß die Sorptionskurve bei 240-stündiger Sorptionszeit zwei Maxima aufweist, das erste bei C_9 , das zweite bei C_{12} .

Daß der Verlauf der Sorptionskurven sich nicht nur bei Perlon und Alkylbenzol-sulfonsäuren mit der Sorptionszeit ändert, bewiesen u. a. auch Meßreihen mit Seifen an Perlon

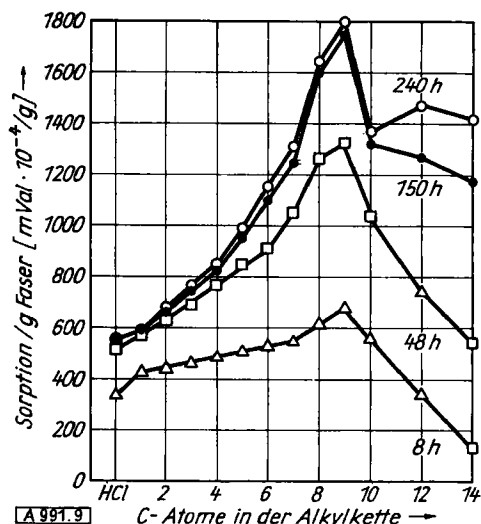


Abb. 9. Sorption von p-n-Alkylbenzol-sulfonsäuren (in 0,01 n Lösungen) an Perlon in Abhängigkeit von der Länge der Alkylkette der Alkylbenzol-sulfonsäuren nach verschiedenen Sorptionszeiten. (Temp. 23 °C)

und Rilsan (Abb. 10). Wir beobachten die gleiche Erscheinung wie bei den Alkylbenzol-sulfonsäuren, daß nämlich bei längerer Sorptionszeit die Sorptionskurve nach dem ersten Maximum wieder ansteigt. Der Wiederanstieg ist jedoch bereits nach 6 h deutlich ausgeprägt. Nach weiteren Versuchen setzen die Sekundäreffekte nicht nach einer bestimmten Sorptionszeit ein, sondern nach Erreichen einer gewissen Sorptionskapazität der Fasern. Je dünner

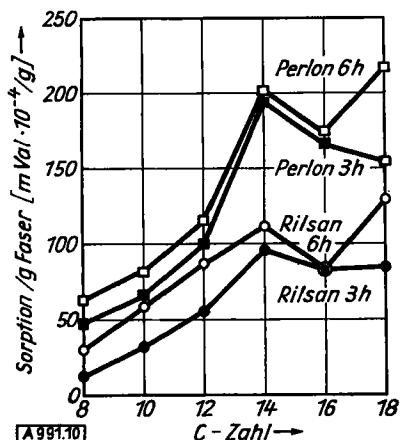


Abb. 10. Sorption von Na-Seifen (in 0,01 n Lösungen) an Perlon und Rilsan in Abhängigkeit von der Länge der Kohlenstoff-Kette der Seifen nach verschiedenen Sorptionszeiten (Temp. 80 °C)

die Fasern sind und je höher die Temperatur ist, desto früher zeigen sich die Sekundäreffekte. Grundsätzlich muß man also damit rechnen, daß in den Sorptionskurven jeder Faserart nach Erreichen einer gewissen Sorptionskapazität (die mit dem p_H variiert) neben dem ursprünglich vorhandenen „Primärmaximum“ noch ein „Sekundärmaximum“ entsteht. Im Laufe der Messungen wurde beobachtet, daß es bei Alkylkettenlängen der grenzflächenaktiven Stoffe liegt, die bei Alkylsulfaten um 2 und bei Alkylbenzolsulfonaten um 3 Kohlenstoffatome größer sind als diejenigen des Primärmaximums.

Messungen bei kürzeren Sorptionszeiten ergaben, daß die Sorptionskurven von Perlon, Nylon 66 und Rilsan innerhalb unserer Meßreihen stets nur ein Primärmaximum aufweisen, Nylon 610, Cuprama und Baumwolle dagegen zwei Primärmaxima.

Diskussion der Meßergebnisse

So verschieden die mitgeteilten Sorptionskurven auch in Einzelheiten sind, lassen sie sich doch zunächst grob zu zwei Kurven-Typen zusammenfassen:

Kurven ohne Sorptionsmaxima und
Kurven mit Sorptionsmaxima.

An einer Faserart beobachtet man bei Messungen mit verschiedenen homologen Reihen grenzflächenaktiver Stoffe stets Sorptionskurven eines Types. (Die einzige Ausnahme bildet die Sorption von Seifen an Nylon 610.) Dralon und Diolen führen zu Sorptionskurven ohne Maximum (vgl. Abb. 7), Wolle, Polyamid- und Cellulose-Fasern zu Sorptionskurven mit Maxima. Auch die sorbierte Menge der grenzflächenaktiven Stoffe wird primär vom Sorptionsvermögen der Fasern bestimmt und ist weitgehend unabhängig von der Art des anionischen grenzflächenaktiven Stoffes. So nimmt z. B. bei den Polyamid-Fasern in allen Fällen die Sorption in der Reihenfolge Perlon, Nylon 66, Rilsan und Nylon 610 ab (vgl. Abb. 1, 3, 4, 6). Man erkennt daran, daß die Art der Textilfaser den dominierenden Einfluß auf die Sorption ausübt.

Einen geringeren Einfluß auf die Sorption übt die chemische Konstitution der anionischen grenzflächenaktiven Stoffe aus. Aus der Sorption an Dralon und Diolen (vgl. Abb. 7) ersieht man, daß von einer Alkylkettenlänge von 6 Kohlenstoff-Atomen an die Sorptionstendenz der grenzflächenaktiven Stoffe bei Verlängerung der Alkylkette stetig steigt. Die Art der hydrophilen Gruppe der grenzflächenaktiven Stoffe oder der Einbau eines Benzolkernes in die Alkylkette zeigen dagegen keinen erkennbaren Einfluß auf die Sorption.

Man muß sich fragen, was die Ursachen der beobachteten Regelmäßigkeiten sind und warum die Art der Textilfaser den dominierenden Einfluß auf die Sorption ausübt. Das setzt voraus, daß zuvor zwei weitere Fragen geklärt werden:

1. In welcher Form werden die grenzflächenaktiven Stoffe an den Fasern sorbiert — als Mizellen oder als Einzelionen?
2. Was ist die treibende Kraft der Sorption und wie kann man sich den Sorptionsmechanismus vorstellen?

Die erste Frage läßt sich an Hand der Meßergebnisse eindeutig beantworten. Die grenzflächenaktiven Stoffe werden als Einzel-Ionen an den Fasern sorbiert. Man kann das u. a. aus den Abb. 1, 2, 6 und 7 schließen, die zeigen, daß die grenzflächenaktiven Stoffe bereits vor Erreichen der kritischen Mizellbildungskonzentration — sie liegt für Alkylsulfate in 0,01 n Lösungen nach E. Götte³⁾ bei C_{12} , für Alkylbenzolsulfonate nach W. Griess⁷⁾ bei C_9 — sorbiert werden.

Es sei darauf hingewiesen, daß kein Anhaltspunkt für einen Zusammenhang zwischen der kritischen Mizellbildungskonzentration und der Lage der Maxima in den Sorptionskurven beobachtet wurde.

Aus der Tatsache, daß die Art der Textilfasern den dominierenden Einfluß auf die Sorption ausübt, kann man schließen, daß im Gegensatz zu früheren Ansichten die Textilfasern aktiv am Sorptionsvorgang beteiligt sind. Schon Aickin⁴⁾ und Selck⁵⁾ hatten festgestellt, daß sorbierte anionische grenzflächenaktive Stoffe fest an der Faser haften und durch einfaches Spülen nicht mehr entfernt werden können. Sie werden offensichtlich durch starke Kräfte auf der Faser festgehalten. Man kann also annehmen, daß die Sorption von anionischen grenzflächenaktiven Stoffen an Textilfasern durch intermolekulare

⁷⁾ W. Griess, Fette, Seifen, Anstrichm. 57, 24, 168, 236 [1955].

⁵⁾ M. Selck, Dissertation T. H. Dresden, 1935.

Attraktionskräfte zwischen den einzelnen grenzflächenaktiven Anionen und den Faser-Kettenmolekülen bewirkt wird. Das unterschiedliche Sorptionsverhalten von Fasern ließe sich damit als Folge unterschiedlicher Kraftwirkungen auf Grund verschiedener chemischer Konstitution der Fasern interpretieren. Im allgemeinen müssen wir vier Attraktionskräfte berücksichtigen: Dispersionskräfte, Induktionskräfte, Dipolkräfte, *Coulombsche* Kräfte.

Dispersionskräfte nach *London*⁹⁾, Induktionskräfte nach *Debye*¹⁰⁾ sowie Dipolkräfte werden bei allen in dieser Arbeit untersuchten Fasern wirksam. Einen energetisch begünstigten Spezialfall der Dipolanziehung stellt die sog. Wasserstoff-Brückenbindung dar. Sie tritt auf, wenn in den Faser-molekülen $-NH_2$, $=NH$ oder $-OH$ -Gruppen vorhanden sind. Das trifft für Wolle, Polyamide, Baumwolle, Cuprama und Aceta zu, aber nicht für Dralon und Diolen.

Coulombsche Anziehungskräfte werden bei Fasern wirksam, die in wäßriger Lösung kationische Gruppen besitzen. Sie führen zu einer Salzbildung mit den grenzflächenaktiven Anionen. Zu dieser Gruppe von Fasern gehören die Polyamide und Wolle mit ihren $-NH_3^+$ -Gruppen in saurer Lösung.

Nach ihren Attraktionskräften lassen sich daher drei Arten von Fasern unterscheiden:

1. Art: Fasern mit Dispersions-, Induktions- und einfachen Dipol-Kräften (hierzu gehören Polyacrylnitril- und Polyesterfasern).
2. Art: Fasern mit funktionellen Gruppen, die zur direkten Wasserstoff-Brückenbindung mit anionischen grenzflächenaktiven Stoffen fähig sind, und allen Attraktionskräften der Fasern 1. Art (hierzu gehören die Cellulose-Fasern).
3. Art: Fasern mit *Coulombschen* Kräften in saurer Lösung und allen Attraktionskräften der Fasern 2. Art (hierzu gehören Wolle und Polyamid-Fasern).

Die intermolekularen Attraktionskräfte zwischen Fasern und grenzflächenaktiven Stoffen sind bei Fasern der 1. Art am geringsten, bei Fasern der 3. Art am größten. Ein Vergleich der Sorptionskurven aller Fasern läßt erkennen, daß in Übereinstimmung damit auch das Sorptionsvermögen bei Fasern 1. Art am geringsten, bei Fasern 3. Art am größten ist.

Es zeigt sich nun, daß bei den Messungen an Fasern der 1. Art stets Sorptionskurven ohne Maximum resultieren. Für Fasern der 2. und 3. Art werden Sorptionskurven mit Maxima als charakteristisch gefunden. Sie unterscheiden sich voneinander dadurch, daß bei Fasern der 2. Art die Sorption in saurer Lösung gegenüber der Sorption in neutraler Lösung annähernd konstant bleibt, bei Fasern der 3. Art dagegen stark zunimmt.

Im Gegensatz zu den Textilfasern werden bei den anionischen grenzflächenaktiven Stoffen alle oben erwähnten intermolekularen Attraktionskräfte in annähernd gleichem Maße wirksam. Bei den verschiedenen hydrophilen Gruppen liegen die *Coulombschen* Kräfte und Dipolkräfte bzw. die bei einer Wasserstoff-Brückenbindung freierwerdenden Energien ungefähr in der gleichen Größenordnung, und deshalb unterscheiden sich die einzelnen anionischen Stoffe in ihrem Sorptionsverhalten nur wenig voneinander. Der Einbau eines Benzol-Kernes verstärkt die Dispersionskräfte und wirkt daher ähnlich wie eine Verlängerung der Alkylkette.

⁹⁾ F. London, Z. physik. Chem. B. 11, 222 [1930]; Z. Physik 63, 245 [1930].

¹⁰⁾ P. Debye, Physik. Z. 21, 178 [1920]; 22, 302 [1921].

Modellvorstellungen zum Mechanismus der Sorption

Da die Sorption wahrscheinlich durch intermolekulare Attraktionskräfte zwischen den Fasern und den grenzflächenaktiven Stoffen bewirkt wird, sollte die räumliche Lage der sorbierten grenzflächenaktiven Anionen so sein, daß alle vorhandenen intermolekularen Attraktionskräfte wirksam werden können.

Bei Fasern der 1. Art werden vermutlich einzelne grenzflächenaktive Anionen unter dem Einfluß von Dispersions-, Induktions- und ggf. Dipol-Kräften an den Faser-Kettenmolekülen sorbiert, wobei sich die Alkylketten parallel an die Faser-moleküle anlagern sollten. Nur so können alle in den Alkylketten latenten Dispersionskräfte wirksam werden. Bei Verlängerung der Alkylkette der grenzflächenaktiven Stoffe wächst die Stärke der Dispersionskräfte. Man kann daraus folgern, daß die Sorption von anionischen grenzflächenaktiven Stoffen an Fasern 1. Art bei Verlängerung der Alkylkette der grenzflächenaktiven Stoffe stetig zunehmen sollte. Die Sorptionsmessungen an den in dieser Arbeit untersuchten Fasern 1. Art — Dralon und Diolen — stützen diese Vorstellungen (vgl. Abb. 7).

Bei Fasern der 2. und 3. Art sind mit den OH -, NH - und NH_2 -Gruppen im Faser-molekül „sorptionssaktive Gruppen“ vorhanden. Bei beiden Fasern sollten daher in neutraler Lösung die hydrophilen Gruppen der grenzflächenaktiven Anionen unter dem Einfluß von Dipolkräften fast ausschließlich an den sorptionsaktiven Gruppen unter Ausbildung einer Wasserstoff-Brückenbindung sorbiert werden. Die Alkylketten müßten sich unter dem Einfluß der Dispersionskräfte parallel an die Faser-Kettenmoleküle anlagern. In saurer Lösung tritt bei den Fasern der 3. Art zusätzlich eine weitere Sorption durch Salzbildung an den NH_2 -Endgruppen auf, bei den Fasern der 2. Art dagegen nicht. Bei Verlängerung der Alkylkette der grenzflächenaktiven Stoffe wächst die Stärke der Dispersionskräfte, damit müßte auch die Sorption zunehmen. Erreicht die Alkylkette jedoch eine bestimmte Länge, so überdeckt sie die benachbarte sorptionsaktive Gruppe und blockiert sie für die Sorption. Theoretisch sollte jede zweite sorptionsaktive Gruppe blockiert werden und die Folge dieser Blockierung sollte ein Rückgang der Sorption auf ungefähr die Hälfte sein. Die Sorptionskurven müßten also zunächst stetig bis zu einer bestimmten Alkylkettenlänge steigen und dann sehr steil auf etwa die Hälfte der maximalen Sorption absinken. Bei weiterer Verlängerung der Alkylkette der grenzflächenaktiven Stoffe würde die Sorptionskurve wieder steigen, bis die länger werdende Alkylkette auch die übernächste sorptionsaktive Gruppe blockiert, um dadurch wieder abzusinken. Somit sollten sich bei Sorptionsmessungen an Fasern der 2. und 3. Art Kurven mit Maxima ergeben. Wie die Kurven zeigen, ist das tatsächlich der Fall.

Die Modellvorstellungen fordern jedoch noch drei weitere Effekte, die experimentell nachweisbar sein sollten, wenn man annimmt, daß die Vorstellungen den tatsächlichen Gegebenheiten beim Sorptionsvorgang gerecht werden.

1. Forderung: Fasern der 2. Art sollten in saurer und in neutraler Lösung ungefähr gleich viel sorbieren, da die Wasserstoff-Brückenbindung durch p_H -Änderungen kaum beeinflußt wird. Fasern der 3. Art sollten dagegen in saurer Lösung infolge der Wirkung der *Coulombschen* Kräfte durch zusätzliche Salzbildung wesentlich stärker sorbieren. Diese Forderung wurde experimentell bestätigt. Während die Fasern der 2. Art — Baumwolle, Cuprama,

Aceta — sowohl in neutraler Lösung (vgl. Abb. 2 und 5) als auch in saurer Lösung (vgl. Abb. 7) mit $150\text{--}200\text{ mVal}\cdot 10^{-4}/\text{g}$ Faser (im Sorptionsmaximum) annähernd gleich stark sorbieren, ist die Sorption bei Fasern der 3. Art in saurer Lösung (vgl. Abb. 3 und 6) ungefähr acht- bis neunmal so hoch wie in neutraler Lösung (vgl. Abb. 1 und 4).

2. Forderung: Die sorbierte Menge an grenzflächenaktivem Stoff sollte von der Anzahl der sorptionsaktiven Gruppen in den verschiedenen Fasern abhängen, wenn man annimmt, daß die Sorption an Fasern der 2. und 3. Art fast ausschließlich an den sorptionsaktiven Gruppen stattfindet. Am Beispiel der Polyamid-Fasern läßt sich zeigen, daß auch diese Forderung experimentell erfüllt wird.

Aus dem Molekulargewicht der monomeren Grundbausteine der verschiedenen Polyamid-Typen errechnen sich folgende Zahlen für Amino- und Amido-Gruppen (in $\text{Mol}\cdot 10^{-4}$) pro Gramm Faser:

| | | | |
|----------|--------|-----------|--------|
| Perlon | = 88,5 | Nylon 68 | = 78,5 |
| Nylon 66 | = 88,5 | Nylon 610 | = 71,0 |
| | | Rilsan | = 54,6 |

Im Idealfall sollten daher alle Fasern diese jeweilige Menge an grenzflächenaktiven Stoffen sorbieren. Wenn man jedoch berücksichtigt, daß ein Teil der Amid-Gruppen durch Wasserstoff-Brückenbindung mit den Carbonyl-Gruppen benachbarter Polyamid-Moleküle für eine Sorption blockiert sind — nach Champetier¹¹⁾ bei den Nylon-Typen mit geradzahligem Dicarbonsäuren sämtliche Amid-Gruppen im kristallinen Faseranteil, bei Perlon dagegen nur die Hälfte — und wenn man weiterhin nach Hermans und Weidinger¹²⁾ rechnet, daß die kristallinen Bereiche etwa 50 % des Fasergewichtes ausmachen, so erniedrigt sich die Zahl der für die Sorption freien Amino- und Amid-Gruppen bei Perlon um 25 %, bei den Nylon-Typen dagegen um 50 %. (Für Rilsan gelten ähnliche Überlegungen wie für Perlon. Die Zahl der für eine Sorption freien Amino- und Amid-Gruppen läßt sich jedoch mit einfachen Modellvorstellungen nicht berechnen und Rilsan soll daher außerhalb der Betrachtungen bleiben). Die Zahl der „freien“ Amino- und Amid-Gruppen nimmt daher in der Reihenfolge Perlon ($66,4/10^{-4}\text{ Mol/g}$ Faser), Nylon 66 ($44,3$), Nylon 68 ($39,3$) und Nylon 610 ($35,5$) ab.

Die Sorptionsmessungen zeigten, daß diese maximalen theoretischen Sorptionswerte nie erreicht wurden, sondern günstigstenfalls bis zu 3 % davon. Es ist dabei allerdings zu berücksichtigen, daß die Sorption bei diesen Messungen ihren Endwert noch nicht ganz erreicht hatte; die weitere Zunahme bei längerer Sorptionszeit ist jedoch minimal, wie frühere Messungen¹³⁾ gezeigt hatten. Man muß also wohl annehmen, daß auch in den nichtkristallinen Bereichen ein Teil der Amid-Gruppen durch Wasserstoff-Brückenbindung mit benachbarten Polyamid-Molekülen für die Sorption blockiert ist, und ein anderer Teil möglicherweise mit Wassermolekülen Wasserstoff-Brückenbindungen eingegangen ist.

Unberührt von diesen Feststellungen bleibt jedoch die experimentelle Beobachtung, daß die Sorption in allen Meßreihen stets in der gleichen Reihenfolge von Perlon über Nylon 66 und Nylon 68 zu Nylon 610 abnahm, wie sie die Modellvorstellungen forderte.

3. Forderung: Die Lage der Sorptionskurven sollte in einem direkten Zusammenhang mit dem Abstand zwischen zwei sorptionsaktiven Gruppen der jeweiligen Faser stehen, und zwar sollte gelten:

Ein erstes Maximum wird dann erreicht, wenn die Länge des grenzflächenaktiven Anions dem Abstand zwischen zwei benachbarten sorptionsaktiven Gruppen der Faser proportional ist.

Ein zweites Maximum wird dann erreicht, wenn die Länge des grenzflächenaktiven Anions dem Abstand zwischen drei benachbarten sorptionsaktiven Gruppen der Faser proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor sollte dabei nur von der Art des grenzflächenaktiven Stoffes ab-

hängen und für eine homologe Reihe grenzflächenaktiver Stoffe in erster Näherung konstant sein.

Aus röntgenographischen Messungen von Brill¹⁴⁾, von Bunn und Garner¹⁵⁾ sowie von Hermans und Weidinger¹²⁾, sind die Abmessungen vieler Fasermoleküle bekannt und damit auch der Abstand zwischen zwei (1–2) oder drei (1–3) benachbarten sorptionsaktiven Gruppen. Schon ein erster, qualitativer Vergleich dieser Abstände mit den Ergebnissen zeigt, daß die Sorptionsmaxima an den einzelnen Textilfasern sich tatsächlich mit größer werdenden Abständen zwischen den sorptionsaktiven Gruppen auch zu größeren Alkylkettenlängen der grenzflächenaktiven Stoffe verschieben (vgl. Tabelle 1).

| Faser | Abstand sorptionsaktiver Gruppen | Maximum bei Alkylbenzolsulfonsäuren | Maximum bei Alkylsulfaten |
|-----------|----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| | | F·L | F·L |
| Baumwolle | 10,3 Å (1–2) | $C_2 = 9,7 \text{ Å}$ | — |
| Cuprama | 10,3 Å (1–2) | $C_2 = 9,7 \text{ Å}$ | — |
| Nylon 610 | 13,9 Å (1–2) | $C_6 = 13,9 \text{ Å}$ | $C_{12} = 15,2 \text{ Å}$ |
| Rilsan | 15,1 Å (1–2) | $C_8 = 16,1 \text{ Å}$ | $C_{12} = 15,2 \text{ Å}$ |
| Perlon | 17,2 Å (1–3) | $C_9 = 17,2 \text{ Å}$ | $C_{14} = 17,2 \text{ Å}$ |
| Nylon 66 | 17,2 Å (1–3) | $C_9 = 17,2 \text{ Å}$ | $C_{14} = 17,2 \text{ Å}$ |
| Baumwolle | 20,6 Å (1–3) | $C_{12} = 20,4 \text{ Å}$ | $C_{16} = 19,0 \text{ Å}$ |
| Cuprama | 20,6 Å (1–3) | $C_{12} = 20,4 \text{ Å}$ | $C_{16} = 19,0 \text{ Å}$ |
| Nylon 610 | 22,3 Å (1–3) | $C_{14} = 22,5 \text{ Å}$ | $C_{16} = 19,0 \text{ Å}$ |

Tabelle 1

Die Übereinstimmung zwischen Modellvorstellungen und Meßergebnissen läßt sich auch quantitativ überprüfen, wenn man die Abmessungen der grenzflächenaktiven Anionen zum Vergleich heranzieht. Aus dem Abstand zwischen den sorptionsaktiven Gruppen und der Länge des maximal sorbierten grenzflächenaktiven Anions kann man nach

$$A = F \cdot L$$

— wobei A der Abstand zwischen den sorptionsaktiven Gruppen und L die Länge des grenzflächenaktiven Anions ist — den Proportionalitätsfaktor F für eine homologe Reihe grenzflächenaktiver Stoffe berechnen. Aus den Messungen an Perlon ($A = 17,2 \text{ Å}$) erhält man damit für Alkylbenzolsulfonsäuren (Sorptionsmaximum bei C_9 ; $L = 20,2 \text{ Å}$) einen Faktor $F = 0,85$ und für Alkylsulfate und Alkylschwefelsäuren (Sorptionsmaximum bei C_{14} ; $L = 23,8 \text{ Å}$) einen Faktor $F = 0,72$. Multipliziert man die Längen der an den verschiedenen Textilfasern maximal sorbierten grenzflächenaktiven Anionen mit diesem Faktor, so ergibt sich innerhalb der Toleranz von $1,3 \text{ Å}$ — was der Verlängerung der Alkylkette um ein C-Atom entspricht — eine recht gute Übereinstimmung dieser reduzierten Längen mit den zugehörigen Abständen der sorptionsaktiven Gruppen (vgl. Tabelle 1), womit auch die dritte Forderung durch die Meßergebnisse erfüllt wird und damit die ihr zugrundeliegenden Modellvorstellungen wahrscheinlich gemacht werden.

Auf eine nähere Erörterung über die Bedeutung des Faktors F soll hier verzichtet werden. Die Annahme ist jedoch naheliegend, daß es sich dabei um einen sterischen Faktor handelt, der z. B. den Einfluß einer gewissen statistischen Knäuelung oder Schraubung der sorbierten grenzflächenaktiven Anionen wiedergeben könnte.

Sorption und chemische Konstitution

Zusammenfassend läßt sich feststellen: Die verschiedene chemische Konstitution der einzelnen anionischen grenzflächenaktiven Stoffe übt einen geringen Einfluß auf die Sorption aus. Je länger ihr hydrophober Molekülteil wird — sei es durch Verlängerung der Alkylkette oder durch Ein-

¹¹⁾ P. Champetier, Bull. Soc. Chim. de France M 1953, 233.

¹²⁾ P. H. Hermans u. A. Weidinger, J. Polymer Sci. 4, 709 [1949].

¹³⁾ H. Köbel u. K. Hörig, unveröffentl.

¹⁴⁾ R. Brill, Naturwissenschaften 29, 220, 337 [1941]; J. f. prakt. Chem. (N. F.) 167, 49 [1942]; Z. physik. Chem. B 53, 61 [1943].

¹⁵⁾ C. W. Bunn u. E. V. Garner, Proc. Roy. Soc., London, A 189, 39 [1947].

bau aromatischer Ringe — desto größer wird im allgemeinen auch die Sorptionstendenz, sofern die Sorption an Fasern der 2. und 3. Art nicht durch Blockierung von sorptionsaktiven Gruppen behindert wird. Die Art der hydrophilen Gruppe zeigt keinen erkennbaren Einfluß auf die Sorption.

Die chemische Konstitution der Textilfasern übt demgegenüber einen sehr großen Einfluß auf die Sorption aus. Es hat sich gezeigt, daß gewisse Atomgruppen besonders sorptionsaktiv sind. Fasern, die solche sorptionsaktiven Gruppen besitzen, weisen ein wesentlich höheres Sorptionsvermögen auf als andere Fasern. Je größer in einer Faser die Anzahl von sorptionsaktiven Gruppen ist, desto größer ist auch ihr Sorptionsvermögen.

Die stärkste Sorptionsaktivität weist die NH_2 -Gruppe auf. In saurer Lösung reagiert sie mit grenzflächenaktiven Anionen unter Salzbildung und in neutraler Lösung unter Ausbildung einer Wasserstoff-Brückenbindung. Fasern, die in ihren Molekülen NH_2 -Gruppen enthalten — also z. B. Wolle und Polyamide — weisen daher speziell in saurer Lösung ein sehr großes Sorptionsvermögen auf.

Weitere sorptionsaktive Gruppen sind die NH - und OH -Gruppen. Sie reagieren mit grenzflächenaktiven Anionen unter Ausbildung einer Wasserstoff-Brückenbindung. Fa-

sern mit NH - und OH -Gruppen besitzen daher im allgemeinen ein beträchtliches Sorptionsvermögen.

Die CO - und CN -Gruppen sind gegenüber anionischen grenzflächenaktiven Stoffen nicht sorptionsaktiv. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Sorption an Polyester- und Polyacrylnitril-Fasern nur auf den geringen Anziehungskräften zwischen den Kohlenwasserstoffketten und -ringen der grenzflächenaktiven Stoffe und der Fasern beruht; derartige Fasern besitzen daher auch ein sehr geringes Sorptionsvermögen.

Bei Fasern mit sorptionsaktiven Gruppen sind darüber hinaus schon kleine Unterschiede in der Molekül-Feinstruktur von wesentlicher Bedeutung: Der Abstand zwischen zwei sorptionsaktiven Gruppen ist dafür bestimmend, welches Glied einer homologen Reihe von grenzflächenaktiven Stoffen am stärksten sorbiert wird. Auch die verschiedene sterische Anordnung der gleichen sorptionsaktiven Gruppen in Fasern gleichen Types kann das Sorptionsvermögen beträchtlich verändern. So besitzen Perlon und Nylon 66 die gleiche Anzahl gleicher sorptionsaktiver Gruppen. Da beim Nylon 66 auf Grund einer etwas anderen sterischen Anordnung die Amid-Gruppen im kristallinen Faseranteil jedoch alle für eine Sorption blockiert sind, sorbiert es bedeutend schwächer als Perlon.

Eingegangen am 12. August 1959 [A 991]

Der Einfluß von Kieselsäure auf kondensierte Phosphate

Von D. J. du PLESSIS, M. Sc.

Abteilung Allgemeine Chemie des Wetenskaplike en Navorsingsdepartement, Suid-Afrikaanse Yster en Staal Industriële Korporasie, Beperk, Pretoria, Südafrika

Der Kondensationsgrad kieselensäure-haltiger kondensierter Calciumphosphate wird durch die Kieselsäure herabgesetzt. Mehrere Anzeichen deuten auf die Existenz einer definierten Verbindung $(\text{Ca}_2\text{SiP}_4\text{O}_{14})_x$ hin. Der Kondensationsgrad von Alkaliphosphaten wird durch Kieselsäure weniger stark beeinflusst. Die gefundenen Abhängigkeiten sind für die Herstellung von Düngemittel-Phosphaten von Interesse.

I. Einleitung

Die Struktur kondensierter Phosphate, vor allem der Natrium- und Kaliumphosphate, wurde vor allem von Thilo und Mitarbeitern^{1,2)} und von van Wazer und Mitarbeitern³⁾ untersucht. Siliciumdioxid bzw. Kieselsäure besitzen ebenfalls starke Polymerisationsneigung, die zur Ausbildung kondensierter Silicate führt. Verschiedentlich wurde deshalb auf die Analogie zwischen den kondensierten Phosphaten und den Polysilicaten hingewiesen^{4,5)}. Darüber hinaus bestehen Anzeichen dafür, daß die Phosphate mit Kieselsäure unter Ausbildung von Silicophosphaten Verbindungen bilden können, wofür das Silicopyrophosphat (SiP_2O_7) von Levi und Peyronel⁶⁾ als Beispiel dienen mag.

Bei der technischen Herstellung von Phosphaten zu Futter- und Düngemittelzwecken tritt Kieselsäure meist als Verunreinigung in den Grundstoffen auf. Deshalb erhebt sich die Frage, welche Rolle, wenn überhaupt, die Kieselsäure bei der Kondensation von Phosphaten spielt, wie sie die Eigenschaften der kondensierten Phosphate beeinflusst, und ob definierte Silico-polyphosphate gebildet werden. Die Antworten wären für die Phosphat-Industrie von größtem Interesse, weil dadurch Fragen großtechnischer Reaktionen aufgeklärt würden.

II. Grundlagen der Phosphat-Industrie

Phosphate lassen sich im Elektroofen mit Kohlenstoff, z. B. Koks, zu elementarem Phosphor reduzieren, der zu Phosphorpentoxyd verbrannt und mit Wasser zu Phosphorsäure umgesetzt wird. Durch Einwirkung der Phosphorsäure auf Phosphat erhält man sog. „Triple“-Superphosphate, hochwertige Düngemittel. Auf Grund von Entwicklungsarbeiten, vor allem von der Tennessee Valley Authority (TVA)⁷⁾, versucht man neuerdings den Weg über die Phosphorsäure zu umgehen, indem man das heiße Phosphor-pentoxyd in einem Reaktionsturm direkt an Phosphate heranführt. Dabei fällt eine Schmelzmasse von kondensiertem Phosphat, sog. Metaphosphat, an, das glasartig erstarrt. Dieses Metaphosphat läßt sich zu Monophosphat hydrolysieren:



Wir fanden, daß diese Reaktion bei Einhaltung bestimmter Bedingungen technisch brauchbar ist. Ein Teil der südafrikanischen Phosphat-Industrie, deren Entwicklung in erster Linie auf dieser grundlegenden Reaktion beruht, verwendet sowohl magmatische als auch sedimentäre Phosphate für den Elektroofen-Prozeß. Zur Reaktion mit Phosphor-pentoxyd im Reaktionsturm zieht man sedimentäre Phosphate vor, da die Industrie bisher auf die Erzeugung von Futter-Phosphaten ausgerichtet war und die lokalen sedimentären Phosphat-Erze frei von schädlichen Spurenelementen, beispielsweise Blei, sind.

⁷⁾ TVA. Chemical Engineering Report No. 6, 1953; Superintendent of Documents, U.S. Government Printing Office, Washington D. C., USA.

¹⁾ E. Thilo, Chem. Techn. 8, 251 [1956].

²⁾ E. Thilo, Phosphat-Symposium der Joh. A. Benckiser GmbH, Ludwigshafen/Rhein, 1956.

³⁾ J. R. Van Wazer, J. Amer. chem. Soc. 72, 639 [1950].

⁴⁾ E. Thilo, diese Ztschr. 63, 201 [1951].

⁵⁾ G. R. Levi u. G. Peyronel, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr. 92, 190 [1935].