

# Deutsche Mineralogische Gesellschaft

11. bis 17. September 1961 in Tübingen

Auf der Mitgliederhauptversammlung wurde beschlossen, die Gründung einer „Sektion für Geochemie“ vorzubereiten und zu diesem Zweck eine Kommission (Vorsitz: C. W. Correns, Göttingen) gewählt. Der V.-M.-Goldschmidt-Preis wurde O. W. Floerke (Zürich) für seine grundlegenden Arbeiten über die  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen und H. Wondratschek (Bonn) für seine gemeinsam mit L. Merker (Würzburg) ausgeführten Untersuchungen zur Kristallchemie der Blei-Apatite verliehen.

Eine erste Gruppe der Vorträge beschäftigte sich mit Strukturuntersuchungen. Der Plenarvortrag von H. Jagodzinski (Karlsruhe) gab einen allgemeinen Überblick über den heutigen Stand der röntgenographischen Untersuchungsmethoden.

In der von H. G. Bachmann (Göttingen) untersuchten Struktur eines Hewettit der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurden eigenartige Doppelketten gefunden, die aus über gemeinsame Kanten verknüpften  $\text{VO}_5$ -Polyedern bestehen. Sie liegen teils isoliert, teils sind sie über gemeinsame Ecken verbunden. Zwischen diesen liegen die Na-Ionen und  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle. B. Breher (Marburg/L.) stellte fest, daß  $\text{ZnBr}_3$  isotyp dem  $\gamma\text{-ZnCl}_2$  ist und also wie dieses eine tetraedrische Koordination des Zn durch Br besitzt.  $\text{ZnBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hat wahrscheinlich eine verzerrt tetraedrische Zn-Umgebung durch 2 Br und 2  $\text{H}_2\text{O}$ . Interessant ist, daß bei manchen Halogeniden Zn und Hg 4-er-Koordination, Cd dagegen 6-er-Koordination besitzt. E. Eberhard (Würzburg) gelang die Herstellung von Kristallen der Zusammensetzung  $\text{Zr}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$  auf hydrothermalen Wege, wobei x temperaturabhängig ist. Durch eine Fourier-Projektion konnte bewiesen werden, daß in diesen Substanzen tatsächlich  $\text{SiO}_4$  durch  $(\text{OH})_4$  ersetzt wird, wie bei anderen Substanzen schon mehrfach vermutet worden war. Merkwürdigerweise ist der Sauerstoff-Parameter praktisch unabhängig von der Zusammensetzung.

O. W. Floerke (Zürich) fand bei DTA- und Röntgen-Untersuchungen an  $\text{AlPO}_4$  ähnliche Verhältnisse wie bei den  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen; zusätzlich kann man bei  $\text{AlPO}_4$  die reine Tridymit-Form (Zweischicht-Struktur) erhalten. W. Hoffmann (Hamburg) bestimmte die Struktur des Whewellits  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , in der er zwei unabhängige planare  $\text{C}_2\text{O}_4$ -Ionen fand. Dabei sollen die C-O-Bindungsabstände nicht alle gleich groß sein, was jedoch noch nicht als gesichert gelten kann. Ca ist achtfach koordiniert von 7 O und 1  $\text{H}_2\text{O}$  im mittleren Abstand von 2,4 Å. H. J. Meyer (Bonn) zeigte in einer Strukturbestimmung des  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Ag}_2\text{J}_3$  ähnliche  $\text{Ag}_2\text{J}_3$ -Doppelketten in Richtung der Nadelachse auf, wie sie aus der Struktur der Cs-Verbindung bekannt sind. J umgibt Ag in Form etwas verzerrter Tetraeder,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4$  ist zwölffach von J koordiniert. Interessant ist ein Vergleich beider Strukturen: das kleinere Cs-Ion erlaubt anscheinend eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Doppelketten, die J-J-Abstände sind auf 4,1 Å verkürzt (Tendenz zur Atombindung). Bei der  $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -Verbindung erscheint demgegenüber die ganze Struktur aufgelockert, in Richtung der c-Achse sogar um fast 20 %. K. Recker (Bonn) züchtete aus wäßriger Lösung U-haltige  $\text{NaF}$ -Kristalle, die röntgenographisch, optisch und IR-spektroskopisch untersucht wurden. Wie aus dem Schmelzfluß entstehen auch hier partiell-isomorphe Mischkristalle, die jedoch als Gastkomponente  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  enthalten. Zum Wirtsgitter  $\text{NaF}$  bestehen sehr gute „pseudo-drei-dimensionale Gitteranalogenien“. A. Zemann und J. Zemann (Göttingen) bestimmten Formel und Kristallstruktur des seltenen Minerals Teincit. Es besitzt entgegen früheren Angaben die Zusammensetzung  $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und ist isotyp dem Chalkomiten  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Atomanordnung zeigt trigonal-pyramidal Te $\text{O}_5^{2-}$ -Gruppen, Cu in unregelmäßiger 4-er-Koordination und angedeutete H-Brücken. Es handelt sich um das erste Tellurit, für welches die Struktur bestimmt wurde.

Eine zweite Gruppe von Vorträgen betraf mineralchemische Probleme. C. W. Correns (Göttingen) berichtete in seinem Plenarvortrag über experimentelle Untersuchungen zur chemischen Verwitterung. Wichtige gesteinbildende Minerale wurden mit wäßrigen Lösungen in Durchflußapparaten behandelt und der Verlauf der Zersetzung in Abhängigkeit von Durchflußgeschwindigkeit, Teilchengröße, Temperatur und pH-Wert der Lösung gemessen. Vor allem die Zersetzung von Leucit zeigt eindeutig, daß dabei auch Al und Si ionogen in Lösung gehen können. Die Versuche dürften den Verhältnissen bei der Verwitterung in durchlässigen Böden nahekommen. Wenn auch die Experimente noch keine endgültige Klärung bringen konnten, sind sie doch ein wesentlicher Fortschritt und sicherten manche Erkenntnis, z.B. die, daß die Verwitterung der Feldspäte und Glimmer nicht in einem K-H-

Austausch besteht. Speziell an Feldspat führte H. Lerz (München) Verwitterungsversuche bei Zimmertemperatur unter atmosphärischen Bedingungen in verd. Schwefelsäure aus. Er studierte die neugebildeten K-Al-Alaune, Halloysit und eine glimmerähnliche Phase und schloß, daß unter den gegebenen Bedingungen die Bildung der Verwitterungssilicate über Ionenlösungen geht. E. Althaus und H.G.F. Winkler (Marburg/L.) haben Metamorphoseversuche an Illit-Quarz-Gemischen in verd. Elektrolytlösungen bei 2000 atm vorgenommen. Die Anionen des Elektrolyts haben dabei einen starken Einfluß auf die metamorphen Mineralreaktionen, da sie die Acidität des Systems steuern. Unter hydrothermalen Bedingungen untersuchten A. Neuhaus und P. Brenner (Bonn) das System  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Über etwa 450 °C und 650 atm traten nur Mischkristalle  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  auf, deren Tracht druckabhängig war. Die Mischkristallbildung ist nicht vollständig; es existiert eine Mischungslücke bei etwa 30 Mol-%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Bei kleineren Drucken erhielten sie eine metastabile  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase unbekannten Typs.

Mit dem Zusammenhang zwischen Spurenelementgehalt und γ-Farbzentren in Quarzen aus Zerrklüften der Schweizer Alpen und der regionalen Abhängigkeit des Spurenelementgehalts beschäftigten sich Vorträge von H. U. Bambauer, G. O. Brunner und F. Laves (Zürich). Diese Quarze lassen sich deutlich in zwei Gruppen aufteilen: „Gewöhnliche“ und Rauchquarze mit Gehalten an Al < 150, Li < 100 und H < 50 pro 10<sup>6</sup> Si und Quarze mit Aufbau aus niedrigsymmetrischen Lamellen und Gehalten an Al 200 bis 2500, Li 100 bis 1300 und H 60 bis 1200 pro 10<sup>6</sup> Si. Im Einzelkristall sind die Gehalte an den verschiedenen Wachstumsflächen unterschiedlich angereichert. Die Gehalte an Na sind vergleichsweise klein, es gilt in guter Näherung [Al] = [Na] + [Li] + [H]. Dies bedeutet, daß entweder die Zahl der O-Fehlstellen oder Zwischengitter-Sauerstoffe klein ist oder beide in etwa gleichen Mengen vorhanden sind. Bei natürlichen Rauchquarzen ist die Farbtiefe umgekehrt proportional dem H-Gehalt; bei γ-Bestrahlung tritt hier eine Farbumkehr auf. Die Versuche legen nahe, daß die in „gewöhnlichen Quarzen“ bei γ-Bestrahlung entstehenden Farbzentrren von Al-Li-Defekten (im Sinne von O'Brien) gebildet werden und daß Al-H-Defekte bei Zimmertemperatur keine potentiellen Farbzentrren sind; in Quarzen mit Lamellenbau sind diese Zusammenhänge weniger offensichtlich. Die beobachtete regionale Abhängigkeit des Spurenelementgehalts läßt möglicherweise geologische Rückschlüsse zu.

S. Haussühl (Tübingen) untersuchte physikalische Eigenschaften der isotypen rhombischen Ca- und Cd-Formate. Morphologische, optische, dielektrische, elastische und thermische Eigenschaften weisen auf eine enge strukturelle Verwandtschaft hin. Bei den elastischen Eigenschaften sind Spannungs- und Verzerrungstensor bis zur Genauigkeit von etwa 1 % symmetrisch und gehorchen somit der Voigtschen Theorie, wie überhaupt bei nicht-piezoelektrischen Kristallen noch keine Abweichungen von ihr gefunden wurden. P.-J. Sell (Tübingen) untersuchte Alaune und fand durch Beobachtungen an polierten Kristallzylinern, daß die Wachstumsflächen Minima der Grenzflächenenergie entsprechen, wie es die Wachstumstheorie seit langem forderte.

Schließlich wurden einige technisch orientierte Vorträge gehalten. H. Lehmann und H. Urban (Clausthal-Zellerfeld) prüften die technischen Verwendungsmöglichkeiten westfälischer Unterkreide-Glaukonite. Als Wasserenthärter oder Düngemittel sind sie wirtschaftlich nicht tragbar, sie bilden hingegen gute grüne Farbstoffe und können Formsanden zugesetzt werden. W. Müncberg (Hagen) beobachtete die Vorgänge bei der Herstellung von Sinterdolomit, die unter dem Mikroskop sichtbare Ausbildung des CaO und MgO von Dolomitschacht- und Dröhrohprofensinter und Ansatzproben aus Dolomitöfen. Die Tendenz des MgO zur Sammkkristallisation führt zu teilweise auch makroskopisch sichtbaren Entmischungen.

O. E. Radzeuski und J. Schädel (Aachen) versuchten Minerale mit dem Diamantmesser auf einem Ultramikrotom zu schneiden. Dies war möglich, wenn die Minerale nicht härter als Quarz (Härte 7 der Mohschen Härteskala) waren. Die Kristalleigenschaften (Härte, Struktur, Spaltbarkeit, Korngröße) und die Arbeitsweise (Schnitt- und Vorschubgeschwindigkeit, Einbettungsmittel, Streckung der Schnitte) sind von großem Einfluß. Eigentlich ist es kein Schneide-, sondern ein Schervorgang. Abgesprungene Scheiben und Keile können das Bild stark verfälschen, Schnitte und Ränder sind selten glatt. Die erhebliche Verformung führt z.B. bei Kaolinit zu auffallend niedrigen Entwässerungstemperaturen.

[VB 530]

## Schweizerische Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie

1. bis 2. September 1961 in Lugano

Aus den Vorträgen:

*E. R. MICHELSEN*, Zürich: Kurzmethoden für die Bestimmung und den Nachweis anionaktiver Detergentien in Oberflächen-, Grund- und Abwasser.

Es wurden eine vereinfachte Modifikation der Standardbestimmung für anionaktive Detergentien<sup>1)</sup> und eine Schnellmethode für Untersuchungen im Feld beschrieben. Die für Untersuchungen im Laboratorium bestimmte vereinfachte Standardmethode basiert auf einer Mitteilung von *G. Slack*<sup>2)</sup>, wonach das Extrahieren des Detergentien-Farbstoff-Komplexes aus der gepufferten alkalischen Lösung und das Auswaschen des Extraktes in je einer Stufe zu praktisch hinreichend genaueren Resultaten führt, wenn mit größeren Mengen (50 ml) Extraktionsmittel und mit einem, dem Ausgangsvolumen der alkalischen wässrigen Lösung entsprechenden Volumen an saurer Waschlösung gearbeitet wird. Die Richtigkeit dieser Aussage konnte an Testproben nachgewiesen und die relativen Streugrenzen für 95 % aller Meßwerte für mittlere Gehalte von ca. 3 mg WAS/l mit  $\pm 7,5\%$  ermittelt werden. Abwasserproben mit über 3 mg WAS/l ergaben nach der modifizierten Methode höhere Werte als nach dem Standardverfahren.

Die Schnellmethode für Untersuchung im Feld basiert auf der Beobachtung, daß der basische Chloroform-Extrakt entsprechend dem Detergentiengehalt unterschiedlich gefärbt ist. Durch visuellen Vergleich mit Standardfarblösungen lassen sich fünf Gehaltsbereiche (0, 0,5, 1, 3, 5 mg WAS/l) unterscheiden. Eine Bestimmung beansprucht 2–3 Minuten. Da die Färbungen nur kurze Zeit beständig sind, ist der Farbvergleich unmittelbar nach dem Ausschütteln vorzunehmen, sobald sich einzelne größere Chloroform-Tropfen im Unterteil des Glases sammeln. An Hand von Testanalysen und einer Flußuntersuchung konnte die Übereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse gezeigt werden.

[VB 536]

<sup>1)</sup> J. Longwell u. W. D. Manière, Analyst 80, 167 [1955].

<sup>2)</sup> G. Slack, ebenda 84 193 [1959].

## Deutsche Gesellschaft für Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik

16. bis 20. September 1961 in Augsburg

Die 44. Jahresversammlung der Gesellschaft und des VDI, Hauptgruppe Technikgeschichte, fand vom 16. bis 20. September 1961 in Augsburg und München statt. Sie stand unter dem Thema: „Wissenschaftlicher und instrumenteller Fortschritt in ihrer Wechselwirkung in der Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik“.

Unter den dreißig Vorträgen interessieren den Chemiker zwei Themen. *G. Kerstein*, Hameln, berichtete über „Dinglers Polytechnisches Journal“. *Johann Gottfried Dingler*, der Begründer, war überzeugt, daß die empirisch gewonnenen Erkenntnisse in Handwerk und Industrie durch die Wissenschaft intensiver geprüft und gestützt werden sollten und daß man dazu die Erfahrungen des Auslandes mehr als zuvor nützen sollte. 1820 gab er mit diesen Zielen sein Journal heraus. Es war eine umfassende Zeitschrift für die gesamte Technologie. In kurzer Zeit wurde sie zum führenden Fachorgan. In den 112 Jahren ihres Bestehens – erst die wirtschaftliche Not des Jahres 1931 brachte sie zum Erliegen – war sie das Spiegelbild der industriellen Entwicklung Deutschlands. Sie ist heute eine wesentliche und verlässliche Quelle wissenschaftshistorischer Forschung.

*S. Rösch*, Wetzlar, sprach über die Frühgeschichte der Polarisationsapparate. 1808 entdeckte der französische Offizier und Physiker *E. L. Malus* (1775–1812) an einem Fenster des Palais du Luxembourg in Paris die Polarisations-eigenschaften des gespiegelten Lichtes (beinahe hätte er seine Entdeckung in Gießen gemacht, wo er um 1796 bis 1798 und nach dem Ägyptenfeldzug 1802 als „Bataillons-chef vom Genie“ stationiert war, vgl. Gießener Hochschulbl. 6 [1958], Nr. 2). Im Jahre 1862 starb *G. Nörenberg*, dessen Namen man heute mit dem Polarisationsapparat verbindet. In dieser Zeit, vor 150 bis 100 Jahren, ist eine stürmische Entwicklung der optischen Wissenschaft zu beobachten, an der auch Goethe Anteil hatte. Das Urmödell des „Nörenberg-Apparates“ (um 1830) existiert noch im Hessischen Landesmuseum Darmstadt. Es zeigt des Erbauers großen optischen Wissen und handwerkliche Geschicklichkeit.

[VB 532]

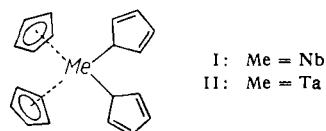
## Rundschau

**Aktinium-Metall und Aktiniumhydrid** haben *J. D. Farr*, *A. L. Giorgi*, *M. G. Bowman* und *R. K. Money* dargestellt und untersucht. Ausgegangen wurde dabei von einer Lösung von  $^{227}\text{Ac}$  in 0,1 M HCl, die noch  $^{228}\text{Th}$  und  $^{223}\text{Ra}$  als Verunreinigung enthielt. Das  $^{228}\text{Th}$  wurde durch Extraktion mit einer 2-proz. benzolischen Lösung von Thenoyl-Trifluoracetone entfernt. Die nach der Extraktion verbleibende wässrige Lösung von  $^{227}\text{Ac}$  und  $^{223}\text{Ra}$  wurde auf Dowex 50 adsorbiert und das  $^{223}\text{Ra}$  mit 4 M  $\text{HNO}_3$  eluiert. Das  $^{227}\text{Ac}$  wurde mit 6 M  $\text{HNO}_3$  eluiert, die Lösung zur Trockne gedampft und mit 0,1 M  $\text{HNO}_3$  aufgenommen. Aus dieser Lösung wurde das Aktinium als Oxamat gefällt, dieses in 8 M  $\text{HNO}_3$  gelöst, zur Trockne gedampft und bei  $1000^\circ\text{C}$  zum Oxyd verglüht. Das Oxyd wurde in 6 M HCl gelöst und  $\text{Ac}(\text{OH})_3$  durch überschüssiges  $\text{NH}_3$  ausgefällt und alles erneut zur Trockene gedampft. Durch Erhitzen des Salzgemisches auf  $250^\circ\text{C}$  entsteht wasserfreies  $\text{AcCl}_3$ , das mit Kalium-Dampf im Hochvakuum zu Ac reduziert und im Gemisch mit  $\text{KCl}$  erhalten wird. Behandeln mit  $\text{H}_2$  setzt das im Präparat enthaltene Ac zum Hydrid um. Aktinium-Metall kristallisiert kubisch flächenzentriert mit  $a_0 = 5,311 \pm 0,010 \text{ \AA}$  und hat die Dichte  $10,07 \text{ g cm}^{-3}$ . Es ist isomorph mit  $\beta$ -Lanthan. Aktiniumhydrid ist kubisch-flächenzentriert mit  $a_0 = 5,670 \pm 0,006 \text{ \AA}$  und hat eine Dichte von  $8,35 \text{ g cm}^{-3}$ . Der Atomradius von Ac in metallischer Bindung wurde zu  $1,88 \text{ \AA}$  gefunden. (J. Inorg. nucl. Chem. 18, 42 [1961]). — We. (Rd 923)

Die Reindarstellung von mehreren hundert g Neptunium - 287 in > 99,5-proz. Reinheit beschrieb *R. D. Baybarz*. Das Np wurde zunächst mit  $\text{BrO}_3$  zu löslichem  $\text{Np}^{6+}$  oxydiert und Pu, Th und andere Verunreinigungen als Fluoride gefällt. Nach Abtrennen der Lösung wurde das darin befindliche Np mit  $\text{SO}_2$  zu  $\text{Np}^{4+}$  reduziert, als  $\text{KNpF}_6$  gefällt, in  $\text{HNO}_3$  gelöst, als Np-Oxalat gefällt und zum Oxyd verglüht; Ausbeute 99,91 % des im Rohmaterial vorhandenen Np. (Report ORNL – 3055 [1961]). — We. (Rd 924)

**Niob(IV)- und Tantal(IV)-tetracyclopentadienyl**,  $\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  (I) und  $\text{Ta}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  (II), erhielten *E. O. Fischer* und *A. Treiber* durch Einwirkung eines großen Überschusses an  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  auf  $\text{NbCl}_5$  bzw.  $\text{TaCl}_5$  in Äther oder Benzol. Die nach Extraktion mit n-Pentan

gewonnenen schwarzen Kristalle sind äußerst oxydationsempfindlich. I und II sind in Benzol monomer löslich. Die magnetischen Momente (I:  $\mu_{\text{eff}} = 1,41 \text{ B.M.}$ ; II:  $\mu_{\text{eff}} = 1,73 \text{ B.M.}$ ) beweisen ein ungepaartes Elektron. Das elektrische Dipolmoment von II beträgt 4,09 Debye. Aus dem IR-Spektrum sind sowohl symmetrische  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ringe als auch lokalisiert  $\sigma$ -gebundene  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden mit Dien-Struktur abzulesen. Bei Hydrierung (in Benzol-Lösung, Pd/Tierkohle) nimmt II 4,09 Mole  $\text{H}_2$  auf, d.h. es liegen zwei  $\sigma$ -gebundene Liganden vor. Diese Ergebnisse sprechen für die folgende Struktur:



Analog wurden ferner  $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  und  $\text{W}(\text{C}_5\text{H}_5)_6$  erhalten. (Chem. Ber. 94, 2193 [1961]). — Ko. (Rd 914)

Die Konstitution des Nitramids hat *K. Clusius* durch  $^{15}\text{N}$ -Markierung eines der beiden N-Atome bewiesen. Wäre das Nitramid ein *cis*-Isomeres der unterdisalpetrigen Säure, also symmetrisch gebaut, so sollte es nach Markierung wie die unterdisalpetrige Säure selbst beim alkalischen Zerfall ein Gemisch der beiden Distickstoffoxyde  $^{15}\text{N}^4\text{NO}$  und  $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$  liefern. Bei unsymmetrischer Konstitution darf dagegen nur eines der beiden Distickstoffoxyde auftreten. Aus der Isotopenverteilung des entwickelten Distickstoffoxyds geht hervor, daß Nitramid nur in der unsymmetrischen Konstitution  $\text{O}_2\text{N}-\text{NH}_2$  oder der tautomeren Form  $\text{HOON}=\text{NH}$  vorliegen kann. (Helv. chim. Acta 44, 1149 [1961]). — Ho. (Rd 920)

Die elektrische Leitfähigkeit von Alkallimetall-Lösungen in ihren geschmolzenen Halogeniden untersuchten *H. R. Bronstein* und *M. A. Bredig*. Während die Äquivalentleitfähigkeit des Kaliums in geschmolzenem KJ (700 bis  $900^\circ\text{C}$ ) und KF ( $900^\circ\text{C}$ ) mit der Kalium-Konzentration monoton zunimmt, beobachtet man im