

H. Arnold (Würzburg) legte seinen Strukturuntersuchungen am Hochquarz bei 650 °C die hexagonale Struktur von Wyckoff und eine bezüglich des Sauerstoffs submikroskopisch verzwilligte Struktur in der Raumgruppe des Tiefquarzes zugrunde. Die bessere Übereinstimmung mit dem letzteren Modell spricht für die Verzwilligung. W. Eysel und Th. Hahn (Frankfurt/M.) beschäftigten sich mit Struktur und Polymorphie der Calciumgermanate. Sie fanden ähnliche Verhältnisse wie bei den entsprechenden Silicaten. Vom Ca_2GeO_4 scheint es jedoch erheblich weniger Phasen als vom Ca_2SiO_4 zu geben. F. Liebau (Würzburg) ermittelte die Struktur des Hopeits $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Sie enthält isolierte PO_4 -Tetraeder, die von ZnO_4 -Tetraedern und $\text{ZnO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ -Oktaedern zusammengehalten werden und ist ähnlich der des Phosphophyllits $\text{FeZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Der Strukturvorschlag von Liebau steht im Widerspruch zu dem von Mamedow, Gamidow und Below [1], ist aber kristallchemisch sehr viel plausibler. O. Jarchow (Saarbrücken) konnte bei der Struktur des Cancrinit $\text{Na}_6\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24} \cdot 2\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ den Strukturvorschlag von Kožu und Takané (1933) nicht bestätigen. Die neue Struktur ergibt die üblichen Abstände im Gitter und ist der bekannten Hauyn-Struktur verwandt. Die Bestimmung der Struktur des Zeoliths Gismondin $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ durch K. Fischer (Frankfurt/M.) ergab einen neuen Zeolithstrukturtyp. Er besteht aus Viererringen, die ihrerseits unter Bildung von weiteren Vier- und Achterringen dreidimensional verknüpft sind. Zwei Systeme von Kanälen durchziehen die Struktur, in ihnen befinden sich die Ca und H_2O . A. Preisinger und A. Biedl (Wien) fanden, daß die Struktur des Loughlinits (Na-Sepioliths) im wesentlichen der Sepiolith-Struktur entspricht. Auch Loughlinit besteht aus Einzelfasern von einigen 100 Å Durchmesser, die Faserbündel bis zu 1 cm Länge bilden. K. Recker (Bonn) untersuchte den Uran-Einbau in nach dem Nacken-Kyropoulos-Verfahren geätzten KF-Einkristallen. Das U wird in Form von K_2UO_4 (tetragonal) in das KF-Gitter aufgenommen. Zwischen den beiden Kristallphasen ergeben sich sehr gute pseudo-dreidimensionale Gitteranalogien, wie sie für „partiell-isomorphe Mischsysteme“ charakteristisch sind.

Eine weitere Vortragsgruppe behandelte geochemische Probleme. Der Plenarvortrag von K. H. Wedepohl (Göttingen) gab einen allgemeinen Überblick über die heute bestehenden Möglichkeiten einer geochemischen Untersuchung petrologischer Probleme. Das S-Isotopenverhältnis des Baryts und der Sulfide der Meggener Lagerstätte untersuchten F. Buschendorf (Hannover), H. Puchelt (Tübingen) sowie H. Nielsen und W. Rieke (Göttingen). Ihre Ergebnisse sprechen gegen eine bakterielle Entstehung der im Erzkörper vorhandenen Sulfide. Wahrscheinlich handelt es sich um regenerierte alte marine Sulfat-Ablagerungen, während das Sulfat des Baryts dem Meerwasser entstammen dürfte. Die S-Isotopenverhältnisse in Baryt und Sulfiden der hydrothermalen Gänge Südwestdeutschlands bestimmten K. v. Gehlen (Erlangen) sowie H. Nielsen und W. Rieke (Göttingen). Auch sie konnten genetische Schlußfolgerungen ziehen: das Sulfat der jungen Baryte dürfte zum größten Teil aus älteren Lagerstätten mobilisiert worden sein; Pb und Zn wurden in den erzbringenden Lösungen wahrscheinlich vorwiegend als Sulfid-Komplex transportiert. W. v. Engelhardt und P. K. Hörmann (Tübingen) befaßten sich mit der Geochemie des Germaniums. Sie fanden, daß alle Kristallarten in kieselsäurereichen Gesteinen Ge-reicher sind als in kieselsäurearmen und daß die relativen Ge-Gehalte in der Reihenfolge Gerüst-, Netz-, Ketten- und Inselsilicate um etwa einen Faktor 10 wachsen. Die pegmatitisch-pneumatolytischen Minerale sind Ge-reicher als die der Hauptkristallisation; in der hydrothermalen Phase liegt das Germanium wahrscheinlich als Germanat-Ion oder Sulfogermanat-Ion vor und wird bevorzugt in die sich abscheidenden Zinkblenden eingebaut.

A. G. Herrmann (Göttingen) untersuchte experimentell die Br-Verteilung zwischen Lösungen verschiedener Zusammensetzung und den Mineralen Halit, Sylvit, Carnallit und Bischofit. Die Ergebnisse zeigen, daß die bisher benutzten Ver-

hältnisse in dem betrachteten Bereich unrichtig sind und es sich bei den bisher als umgelagert angesehenen Carnallit-Gesteinen einwandfrei um primäre Bildungen handelt. O. Braitsch (Göttingen) berechnete theoretische Modelle der Br-Verteilung bei statischer Eindunstung von Meerwasser. Der Vergleich mit den beobachteten Bromgehalten ergibt für das Oligozänmeer und Permmeer den gleichen Br-Gehalt wie für das heutige Weltmeer. R. Kühn (Hannover) ergänzte diese Untersuchungen durch die entsprechende Bestimmung des Rubidium-Gehalts. Die unterschiedlichen Rb-Gehalte lassen sich durch dieselben genetischen Vorgänge erklären, wie sie mittels Brom wahrscheinlich gemacht worden sind. Eine kombinierte Begutachtung nach Rb- und Br-Gehalten gewährt dann größere Sicherheit der lagerstättenkundlichen Deutung. A. Neuhaus, E. Jumpertz und P. Brenner (Bonn) stellten hydrothermal Mischkristalle $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ her. Bei tieferen Temperaturen herrscht hier eine ausgedehnte Mischungslücke, die sich bei etwa 800 °C, 1700 atm und 40 Mol % Cr_2O_3 schließt. H. Saalfeld (Saarbrücken) fand bei elektrogeschmolzenen Proben desselben Systems nahezu linearen Verlauf der Gitterkonstanten. Fourier-Synthesen bei Cr_2O_3 zeigten das Cr genau im Mittelpunkt der CrO_6 -Komplexe, im Al_2O_3 war das Al, wohl infolge elektrostatischer Abstoßung, aus den Oktaedermittelpunkten herausgerückt. A. Neuhaus, E. Jumpertz und M. Gebhardt (Bonn) fanden in Fe-, Zn- und Mn-Phosphatüberzügen, die unter wechselnden technischen Phosphatierungsbedingungen hergestellt worden waren, im Gegensatz zu den bisherigen Befunden nur wasserhaltige Phosphate, und zwar: Vivianit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; Fe-Huréalith $\text{Fe}_3\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Hopeit $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Phosphophyllit $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und Huréalith $(\text{Mn}, \text{Fe})_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Alle Phosphatschichten auf gewalzten Fe-Blechen zeigten eine Orientierung der Hopeit- und Phosphophyllit-Kristallite zur α -Fe-Unterlage. [VB 641]

Forschungen auf dem Gebiet der Wasserverschmutzung

3. bis 7. September 1962

Vom 3. bis 7. September 1962 wurde auf einer internationalen Konferenz in London über den Stand der Forschungen auf dem Gebiet der Wasserverschmutzung berichtet. Zu den Veranstaltern zählte auch die deutsche Abwasser-technische Vereinigung.

Mit der Notwendigkeit, alle Abwässer aus kommunalen und industriellen Quellen zu reinigen, gewinnen die Forschungsarbeiten über die Auswirkungen der Abwässer auf Flußläufe und Küstengewässer steigende Bedeutung. Es gilt die Wirtschaftlichkeit der Abwasserreinigungsanlagen zu verbessern. Hier soll nur über Vorträge berichtet werden, die für die Reinigung industrieller Abwässer von unmittelbarem Interesse sind.

In einem Bericht über die Gewinnung und Identifizierung organischer Spurenstoffe im Wasser berichtete R. D. Hoak, Pittsburgh (USA), über Versuche, geschmack- und geruchsfreies Trinkwasser zu erhalten. Mit wenigen Ausnahmen (z. B. H_2S) bestehen die Geschmacks- und Geruchsstoffe aus löslichen organischen Verbindungen natürlicher oder industrieller Herkunft. Obwohl nur in sehr geringen Konzentrationen vorhanden, wird ihre Wirkung durch das Chloren um mehrere Potenzen gesteigert. Als wirkungsvollste Methode zur Identifizierung dieser Stoffe erwies sich die Papierchromatographie. Bei Flußwasser-Extrakten führte sie zu einwandfreien Ergebnissen. Adsorptionsversuche an Aktivkohle erbrachten falsche Werte, da organische Stoffe an Aktivkohle leicht oxydiert werden. Für die Adsorption an Aktivkohle ist offenbar das Einhalten eines günstigen pH-Wertes sehr wichtig. Aktivkohle ist zur Oxydation von Cyaniden geeignet. Versuche, Phenole biologisch abzubauen, ergaben kein einwandfreies Trinkwasser, wenn vorher gechlort worden war.

[1] Kristallografija, russ. 6, 114 (1961).

H. Kronbach und J. Barthel, Luxemburg, berichteten von den Folgen eines Dammbrechens, bei dem innerhalb 30 min etwa 10000 m³ phenol-haltiges Abwasser (800–1000 mg/l Phenol-Verbindungen und 140–160 g/l Sulfate) in einen Bach flossen. Die Flutwelle im 36 km langen Bach wurde beobachtet und an 9 Punkten wurden Wasserproben gezogen. Es ließen sich drei Zonen abgrenzen: Auf den ersten 9 km wurde bei über 10 mg/l Phenol und 90–100 % Sauerstoff-Mangel die gesamte Fauna und Flora des Baches vernichtet. Während der folgenden 10 km sank der Phenol-Gehalt von 10 auf 3 mg/l, das Sauerstoff-Defizit von 90 auf 50 %. Außer den Lachsen wurde kein Teil der ständigen Fauna geschädigt. Auch der Schaden an der Wasserflora war hier sehr gering. Auf den letzten 17 km sanken die Werte weiter ab. An Fauna und Flora des Baches ließ sich kein Schaden mehr feststellen. Die Untersuchung zeigt, daß der biochemische Abbau der Phenole unter Naturbedingungen sehr rasch und nach denselben Gesetzen verläuft, wie der Abbau der organischen Substanzen in kommunalen Abwässern.

Düngemittel im Ablauf von Kläranlagen sind unerwünscht. Methoden zur Beseitigung von Phosphor und Stickstoff aus gereinigtem Abwasser prüfte daher G. A. Rohlich, Wisconsin, Madison (USA). Koagulantien zeigten zur Entfernung der Phosphor-Verbindungen unterschiedliche Anforderungen an Konzentration und sonstige Flockungsbedingungen. Mit Aluminium als Koagulant wurde ein spezieller Kreisprozeß entwickelt. Anorganischer Stickstoff ließ sich als Ammonstickstoff durch Ausblasen mit Luft in einer Füllkörpersäule entfernen.

Nach W. Stumm, Cambridge (USA), hängt es sehr von der Abwasserzusammensetzung ab, wieviel Stickstoff man mit Hilfe von Algen aus einem Abwasser herausholen kann. Durch aerobischbiologische Behandlung läßt sich nicht mehr als 20–50 % des Stickstoff- und Phosphor-Gehaltes mineralisieren. Entscheidend ist das Verhältnis Kohlenstoff:Stickstoff:Phosphor. Die Algen benötigen den Phosphor in Spuren (1 mg P für 75 mg organische Substanz). Phosphor läßt sich durch Fällern mit Metallionen entfernen. Eine kontinuierliche Koagulation mit Fe³⁺ oder Al³⁺ ist technisch möglich. So wurden in einer Anlage 85 % des P-Gehaltes durch Zugabe von 10 mg/l Fe³⁺ entfernt.

Für die Praxis ergibt sich daraus, daß die chemische Koagulation (mit Metallkoagulantien und Polyelektrolyten) häufiger angewendet werden sollte, da sie die Schlammflockung sehr fördert. Dadurch lassen sich die Kontaktzeiten in biologischen Reinigungsanlagen erheblich reduzieren.

Über die Entfernung biologisch resistenter Stoffe aus Abwasser durch Adsorption referierten J. C. Morris und W. J. Weber, Cambridge, Mass. (USA). Schwer abbaubare Stoffe sind u. a. einige Detergentien (Alkylbenzolsulfonate), phenolische und aromatische Verbindungen, Polyäthylenglykole, Amine, Kohlenwasserstoffe, Ketone und chlorierte Insektizide. Es besteht die zwingende Notwendigkeit, diese Substanzen auf wirtschaftliche Weise aus dem Abwasser zu entfernen. Von allen erwogenen Möglichkeiten – chemische Oxydation, Koagulation, Schaumflotation, Adsorption – erschien die Adsorption, speziell an Aktivkohle, besonders geeignet und brauchbar. Die Diskussionsredner bemängelten indessen den hohen Preis der Aktivkohle und ihre zu geringe Ausnutzungsmöglichkeit. Das Aufnahmevermögen sollte mindestens 45 % betragen, was längst nicht erreicht wird. F. M. Middleton (USA) berichtete, daß man die Beseitigung organischer Spurenstoffe mit Ionenaustauschermembranen versucht habe. Mit neuen Spezialmembranen hatte man gute Erfolge. Auch das Ausschäumen ist sehr weitgehend möglich. W. Husmann, Essen, bemerkte, daß in Westdeutschland Verfahren entwickelt wurden, um Phenole durch Adsorption aus dem Abwasser zu entfernen. Die Phenole werden mit Benzol aus der Aktivkohle herausgewaschen. Ein anderer Adsorbent wurde in der Feinkohle gefunden. Filterung über Feinkohle ergab einen Restphenolgehalt von 10 % der Eingangsmenge. Der Niers-Verband hat ein Verfahren entwickelt, bei dem der Farbstoff in Färbereiabwässern an Eisenhydroxyd-Flocken in statu nascendi gebunden und so das Wasser entfärbt wird.

Das Schlammproblem macht immer mehr Sorgen. Besonders trifft dies auf die Kläranlagen der Großstädte zu. J. D. Swanwick, Stevenage (UK) berichtete über Schlammbehandlung und Schlammmentwässerung. Bei Untersuchungen über die Filtrierbarkeit von Schlämmen verschiedener Herkunft stieß man auf wichtige Parameter in der Behandlung und Entwässerung des Schlammes. Von merklichem Einfluß auf die Entwässerungseigenschaften sind: die Führung der anaeroben Faulung, die Zugabe von Koagulantien, die Geschwindigkeit der Schlammrührer, die Tiefe der Trockenbeete, die Art der Abdeckung, die Verdünnung mit Filtrat. E. Hurwitz (USA) wies auf zwei Möglichkeiten der Schlammverarbeitung hin: 1. Eine Verbesserung der Filtrationseigenschaften bringen die Polyelektrolyte (Polyamide). 2. Eine besondere Art der Schlammverarbeitung verspricht die Naßverbrennung zu werden, die Oxydation der organischen Substanz unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in wäßriger Phase. A. A. Kalinske (USA) erwähnte ein durch Heißluft erwärmtes Sandwirbelbett. Organischer Schlamm wird hinzugepumpt, trocknet und verbrennt auf dem heißen Sandbett. W. Bischofsberger (BRD) wies auf die Vernichtung des Emscher-Schlammes (viel Kohle) im Kraftwerk Essen-Karnap hin. Außerdem berichtete er von Versuchen zur Schlammvergasung. Dazu wurde ein Generator von Klöckner-Humboldt mit täglich 4–24 t brikketiertem Schlamm gefahren. Eine andere Apparatur entwickelt die Lurgi als Wirbelkammer für 75–500 t Schlamm pro Tag.

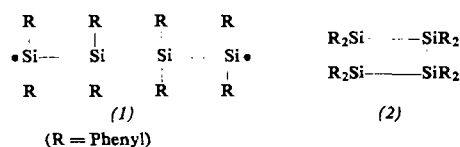
Nach L. Mendia, Neapel, laufen in Neapel seit vier Jahren Versuche, das dortige Abwasser mit Meerwasser (1:3) zu mischen und dann einer Elektrolyse zu unterwerfen. Hierzu benutzte man die bekannten Hypochlorit-Zellen mit senkrechten Elektroden und später Zellen mit horizontalen Elektroden. Zur Reinigung des Abwassers werden zwei Effekte ausgenutzt. Bei der Elektrolyse des Meersalzes wird Chlor frei, welches die Keime abtötet (keine Faulung) und oxydierend auf die organische Substanz einwirkt. Das ebenfalls freigesetzte Magnesium bildet Hydroxyd-Flocken, die adsorptivklärend wirken. Bei einem Stromaufwand von 0,3 kWh/m³ Rohwasser soll ein klares Abwasser mit 3 mg/l Chlor ins Meer abfließen. [VB 642]

Studies on Cyclic Polysilicon Chemistry

H. Gilman, Ames, Iowa (USA)

GDCh-Ortsverband Heidelberg am 5. Oktober 1962

Die Reaktion von Cl₂Si(C₆H₅)₂ mit Natrium, entweder ohne Lösungsmittel oder in Toluol bzw. Xylol (F. S. Kipping 1921/27), führt zu drei Verbindungen, deren Struktur unbekannt ist. Für eine dieser Verbindungen diskutierte Kipping auf Grund ihrer ungewöhnlichen Reaktivität mit organischen Halogenverbindungen (z. B. symm.-Tetrachloräthan, wobei Chlor an den Kettenenden angelagert wird) Formel (1). Es gibt keinen Hinweis für die Ansicht, daß (1) als Diradikal zu betrachten ist. (1) ist vielmehr als viergliedriger Si-Ring (2) aufzufassen, dessen Spannung die leichte Aufspaltung mit halogenliefernden Verbindungen bedingt.



Auch für die zweite Verbindung läßt sich eine ringförmige Struktur annehmen, allerdings waren Molekulargewichtsbestimmungen mehrdeutig. Die 1961 von Glover und Stanley herangezogene ebulliometrische Methode deutete auf fünf SiR₂-Einheiten. Chemische Untersuchungen des Vortr. be-

