

Danach wird  $f(\sigma) = 0,62$  für Transversalwellen und  $f(\sigma) = 1,14$  für Longitudinalwellen, so daß sich die Schallgeschwindigkeiten im Mischkristall zu  $v \approx 4 \cdot 10^5 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$  bzw.  $7 \cdot 10^5 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$  und die Frequenzen zu  $\nu \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$  bzw.  $3,5 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$  errechnen, wobei die Wellenlänge gleich der doppelten Stufendistanz  $d_s$  gesetzt wurde, die ja im Mittel  $100 \text{ m}\mu$  beträgt. Die Größenordnung der Ultraschallfrequenz entspricht mit  $10^{10} \text{ Hz}$  der, die A. SMEKAL [zit. nach <sup>3)</sup>] für derartige Vorgänge angibt.

Dresden, Institut für Werkstoffkunde der Technischen Hochschule (Prof. Dr.-Ing. F. EISENKOLB) WERNER SCHATT

Dresden, Institut für metallische Spezialwerkstoffe (Prof. Dr.-Ing. F. EISENKOLB) DIETRICH SCHULZE

Eingegangen am 20. September 1957

<sup>1)</sup> SCHATT, W.: Silikatechnik 6, 268 (1957). — <sup>2)</sup> REXER, E.: Glastechn. Ber. 17, 207 (1939). — <sup>3)</sup> BERGMANN, L.: Der Ultraschall, 6. Aufl., S. 565ff. Stuttgart: S. Hirzel 1954.

### The Process of Formation of Heavy Cake in Hydrothermal Synthesis of Quartz Crystals

When quartz is synthesized hydrothermally by the temperature gradient method, a heavy cake of solid material is usually formed at the bottom of the autoclave. In the system  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  at high temperatures and pressures, there are two phases, one gas and one liquid, in equilibrium with quartz. It is believed that heavy cake is the solidified liquid layer.

From the chemical analyses of heavy cakes, the process of the formation of liquid layer was investigated. The results are shown in table 1. As will be seen in this table, the ratio

Table 1. Analysis of heavy cakes

Alkaline growing solution: 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution, 72% fill. Autoclave: 3.5 cm in inside diameter and 50 cm long. Operating temperature: 340°C (top) and 370°C (bottom). Time required to raise operating temperature: 6 hours.

Duration of run days	Heavy cake			Calculated $\text{SiO}_2$ in gas phase g
	Amount g	Composition, %		
		$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	
0	4.5	7.7	25.8	7.8
0.5	9.6	12.2	38.1	7.4
1	9.1	13.9	45.2	4.7
5	11.8	13.1	42.0	4.1
10	13.2	13.5	44.5	4.1

of  $\text{SiO}_2$  to  $\text{Na}_2\text{O}$  is constant, the amounts of heavy cake increase with the time, and the quantities of  $\text{SiO}_2$  contained in the gas phase are great at the early stage. Moreover, the autoclave being cooled rapidly at the initial of synthesis of quartz crystals, many drops of heavy cake were deposited on seeds, nutrient quartz and the wall of the autoclave.

Thus, the process of the formation of liquid layer in an autoclave, may be as follows. When the autoclave reaches high temperature and pressure, the system in the vessel is nearly held in equilibrium and the liquid phase corresponding to

Table 2. Calculated compositions of the gas phase and percentage of  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{SiO}_2$  to total in heavy cake

Degree of filling %	Composition of gas phase, %		Heavy cake/Total, %	
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$
72	2.35	1.31	19.5	58.7
62	1.69	1.03	43.7	78.4

the conditions is suspended as fine particles, which, as time goes on, precipitate as a liquid layer at the bottom of the autoclave. The precipitation of particles is nearly completed in 12 hours, and it goes on, but little. In case of 62% filling, the same process was carried out, but the ratio of  $\text{SiO}_2$  to  $\text{Na}_2\text{O}$  was slightly smaller, and the amount of heavy cake was greater than in 72% filling. The calculated compositions of gas phase and the distribution of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{O}$  between liquid and gas phases are shown in table 2. Analytical values

of  $\text{Na}_2\text{O}$  in gas phase agreed exactly with the calculated ones. The fact that a large quantity of  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{SiO}_2$  is consumed to form heavy cake is noteworthy.

The more detailed report will be published elsewhere.

Yamanashi University, Kofu, Japan

SADAO TAKI

Eingegangen am 21. Oktober 1957

### Reine synthetische Braunsteine<sup>1)</sup>

Das Studium der verschiedenen Braunsteinarten wird dadurch erschwert, daß Umwandlungen der einen Art in die andere schon durch geringe Mengen an Fremdionen zustande kommen. So genügen schon beispielsweise 0,5% Kalium, um  $\delta\text{-MnO}_2$  oder  $\gamma\text{-MnO}_2$  in  $\alpha\text{-MnO}_2$  zu überführen. Viele Literaturangaben sind unsicher, weil die Fremdionen, insbesondere die Kationen nicht gebührend berücksichtigt wurden.

Setzt man  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , das man in sehr reiner Form aus Kaliumpermanganat und Schwefelsäure erhält<sup>2)</sup>, mit doppelt dest. Wasser (Quarzapparat) zu  $\text{HMnO}_4$  um, so zersetzt sich dieses beim Eindampfen in einer Quarzschale und anschließend dem fünftägigen Trocknen auf 60°C zu einem reinen erdbräunen Produkt der Zusammensetzung  $\text{MnO}_{1,93}$  (15%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Eine halbquantitative Spektralanalyse ergab:  $\text{Mg} < 0,001\%$ ,  $\text{Fe} \sim 0,001\%$ ,  $\text{Si} -$ ,  $\text{Al} -$ . Nach Ultrarotmessungen ist ein Teil des Wassers in Form von OH-Gruppen im Gitter vorhanden. Aus den Pulveraufnahmen sind folgende  $d$ -Werte zu ermitteln (Intensität/Å): 8/7,2, 2/3,6–3,7, 7/2,42, 2/2,12, 2/1,62, 6/1,39–1,40. Mit Ausnahme von  $d = 1,62$  entsprechen diese Werte den für  $\delta\text{-MnO}_2$  in der Literatur angegebenen<sup>3)</sup>. Dieses  $\delta\text{-MnO}_2$ <sup>4)</sup> geht beim Erhitzen auf 100°C in  $\gamma\text{-MnO}_2$  über, das nach den Röntgeninterferenzen folgende  $d$ -Werte aufweist: 9/4,03, 3/2,52, 7/2,41, 1/2,33, 1/2,17, 8/2,11, 1/1,88, 1/1,70, 1/1,66, 10/1,62, 1/1,53, 3/1,46, 2/1,42. Beim Vergleich mit den  $d$ -Werten von Ramsdellit<sup>5)</sup> zeigt sich eindeutig, daß  $\gamma\text{-MnO}_2$  von Ramsdellit verschieden ist.  $\gamma\text{-MnO}_2$  kann demnach nicht schlecht kristallisierter Ramsdellit sein, wie bisweilen im Schrifttum behauptet wird<sup>6)</sup>. Bei 350°C wandelt sich das reine  $\gamma\text{-MnO}_2$  in  $\beta\text{-MnO}_2$  (Pyrolusit) um.

Außer  $\beta\text{-MnO}_2$  (Pyrolusit), das durch thermische Zersetzung von  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  rein gewonnen werden kann, lassen sich nun auch, auf Grund unserer Untersuchungen,  $\gamma\text{-MnO}_2$ ,  $\delta\text{-MnO}_2$  und  $\epsilon\text{-MnO}_2$ <sup>7)</sup> rein darstellen. Die von FEITKNECHT und MARTI<sup>8)</sup> geäußerte Ansicht, der von der Idealzusammensetzung  $\text{MnO}_{2,00}$  abweichende Sauerstoffgehalt könne durch Ersatz von Sauerstoff- durch OH-Ionen verursacht sein, erhält durch unsere Ultrarotmessungen eine wesentliche Stütze.

Eine ausführliche Arbeit, die sich mit der Darstellung und den Eigenschaften der verschiedenen synthetischen Braunsteine befaßt, erscheint in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.

Göttingen, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität

O. GLEMSER und H. MEISIEK

Eingegangen am 23. Oktober 1957

<sup>1)</sup> IV. Mitteilung über Manganoxyde, III. Mitteilung: GLEMSER, O., u. H. MEISIEK, Angew. Chem. 69, 534 (1957). — <sup>2)</sup> Frei von  $\text{K}^+$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen. Vgl. GLEMSER, O., u. H. SCHRÖDER: Z. anorg. allg. Chem. 271, 293 (1953). — <sup>3)</sup> COLE, W. F., A. D. WADSWAY u. A. WALKLEY: Trans. Elektrochem. Soc. 92, 133 (1947). — <sup>4)</sup> Wir benutzen hier die übliche Nomenklatur. — <sup>5)</sup> Frau A. M. BYSTRÖM, Stockholm, danken wir bestens für die Überlassung einer Probe des Minerals Ramsdellit. — <sup>6)</sup> Vgl. DELANO, Ph. H.: Ind. Eng. Chem. 42, 523 (1950). — <sup>7)</sup> GLEMSER, O., u. H. MEISIEK: Angew. Chem. 69, 534 (1957). — <sup>8)</sup> FEITKNECHT, W., u. W. MARTI: Helv. chim. Acta 28, 129 (1945).

### Anwendung der Festkörperspektroskopie dünner Filme organischer Verbindungen auf die Untersuchung chemischer Reaktionen

#### I. Reaktion von Anthracen mit Sauerstoff

Die Festkörperspektroskopie dünner Filme organischer Verbindungen<sup>1)</sup> ermöglicht es, chemische Reaktionen spektral-photometrisch zu verfolgen. Mit einer an anderer Stelle beschriebenen Küvette<sup>1)</sup> gelingt es, die zu untersuchenden Filme auf tiefe Temperaturen abzukühlen und so chemische Reaktionen einzufrieren. Hier soll zunächst über einige Ergebnisse der Reaktion von Anthracen mit Sauerstoff berichtet werden.

Versuche, auf einen im Hochvakuum aufsublimierten Anthracenfilm Sauerstoff einwirken zu lassen, ergaben keine Veränderung des Festkörperspektrums. Auch bei Anregung dieses Filmes mit dem Licht einer Quecksilberlampe unter