

### Geruch von Gesteinsfunken.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß der Schlagfunken von Feuerstein von einem Geruch nach verbranntem Horn begleitet ist. Aber diese Erscheinung tritt auch bei anderen Gesteinen auf; wir haben sie an einem Granit (aus Schrems, Niederdonau) und einem Gangquarz unbekannter Herkunft untersucht.

Ersterer lag in Form von Pflasterwürfeln, letzterer in größeren flachen Stücken vor. Beide Mineralien waren im Keller aufbewahrt worden, hatten Modergeruch angenommen und gaben beim Aneinanderschlagen artgleicher Stücke den eingangs erwähnten Geruch.

Um zu entscheiden, ob dieser nur für die Oberfläche charakteristisch ist oder dem Mineral als ganzem eignet, wurde

a) das Material so zerkleinert, daß ganz frische, von anderer Substanz unberührt gebliebene Bruchkanten bzw. Bruchflächen entstanden, bei deren Aufeinanderschlagen sicher nur Teilchen miteinander in Berührung kamen, die vorher sich im Innern des Stückes befunden hatten.

Beim Granit war unter diesen Umständen überhaupt kein Geruch zu merken, während bei Verwendung von Teilen der früheren Oberfläche, die sich an dem gleichen Stück befanden, der Geruch auftrat.

Beim Quarz war der Geruch nur manchmal und dann nur in viel schwächerer Ausprägung zu merken. Dies ist mit dem Vorhandensein von Spaltrissen in Verbindung zu bringen, die sich — als Fortsetzung der äußeren Oberfläche — ins Innere erstreckten.

b) die unbearbeiteten Mineralien wurden durch kurze Zeit in Chromschwefelsäure eingelegt, mit Wasser gespült und bei mäßiger Wärme getrocknet. Beim Aneinanderschlagen war nicht die leiseste Spur eines Geruches zu bemerken.

Daraus geht unzweifelhaft hervor, daß der Geruch durch die thermische Zersetzung oberflächlich adsorbierter Stoffe zustande kommt.

Offenbar handelt es sich um die Eiweißkörper von Bodenbakterien, die bei den auftretenden Temperaturen einer trockenen Destillation bzw. einer Verbrennung unterliegen.

Wien, Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule, Röntgenabteilung, und Institut für Mineralogie, den 3. Februar 1944.

F. HALLA. A. SCHMÖLZER.

### Synthese von Chrysoberyll.

Nach den bisherigen Literaturangaben gelingt die künstliche Darstellung des Chrysoberylls nur aus Schmelzen unter Zuhilfenahme bestimmter Flußmittel. Bei einer eingehenden Untersuchung des thermischen Verhaltens stöchiometrischer Gemische von Aluminium- und Berylliumhydroxyd mit Hilfe des Emanierverfahrens gab sich tatsächlich bis 1400° keinerlei Wechselwirkung zwischen den Gemispartnern in dem Emaniervermögen zu erkennen, wenn die Al-Komponente mit Radiothor indiziert war. Wurde dagegen das Be(OH)<sub>2</sub> in dem Gemisch als Indikatorträger benutzt, so zeigte sich bei stetiger Temperatursteigerung um 5° pro Minute von 900° ab sowohl während des Erhitzens wie auch nach dem Abschrecken auf Raumtemperatur eine beachtliche Aktivitätssteigerung. Deren Ursache offenbarte sich eindeutig, als nunmehr eine stöchiometrische

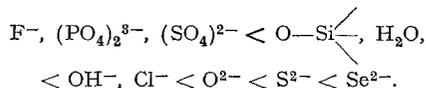
Mischfällung beider Hydroxyde als Ausgangsmaterial gewählt wurde: sie wandelte sich bei durchlaufendem Tempern auf 1400° in reines Berylliumaluminat um. Chrysoberyll läßt sich also auch durch Reaktion im festen Zustand synthetisch gewinnen, wenn man dafür sorgt, daß die beiden Oxyde in hochaktiver Form aufeinandertreffen. Die auch beim Erhitzen der Mischfällung bei 900° einsetzende, zu einem starken Maximum führende Aktivitätssteigerung verrät das Auftreten aktiver instabiler Übergangsphasen vor der endgültigen Vereinigung. Wie sich röntgenographisch nachweisen ließ, beginnt im gleichen Gebiet die Reaktion auch in den Gemischen, bleibt jedoch auf die Berührungsschichten beschränkt. Die auffällig einseitige Aktivierung lediglich der zweiwertigen Reaktionskomponente im Vorreaktionsstadium beweist, daß die Reaktion vorwiegend sich auf deren Oberfläche abspielt.

Stuttgart, Labor. f. anorg. Chemie d. Techn. Hochschule, den 7. Februar 1944.

W. SCHRÖDER.

### Ausscheidung von Schwermetallhalogeniden in Gläsern.

Wie in einer früheren Veröffentlichung<sup>1)</sup> an einigen Beispielen gezeigt wurde, bestätigt sich auch für Gläser die Regel<sup>2)</sup>, daß Ionen von *Hauptreihelementen* mit solchen Anionen, die *schwerer polarisierbar* sind als das Lösungsmittel, *schwerlösliche Verbindungen* geben, während die Ionen der *Nebenreihen- und Übergangselemente* dies mit *leichter* polarisierbaren Anionen tun. Im Falle wässriger Systeme hat man dabei die Polarisierbarkeit der Anionen mit derjenigen des *Wassers* zu vergleichen, bei Gläsern mit derjenigen des *Sauerstoffions der Glasstruktur*. Da im Glas jedes O<sup>2-</sup> mindestens an ein Si gebunden ist, so muß man voraussetzen, daß alle diese Sauerstoffionen bereits relativ stark polarisiert sind und deshalb von anderen Kationen weiterhin nur noch wenig polarisiert werden können. Man darf sie in einer Reihe der Anionenpolarisierbarkeiten wie folgt einstufen:



Dabei ist das freie O<sup>2-</sup>-Ion der Vollständigkeit halber mit aufgeführt, während durch das Symbol O—Si

das weniger polarisierbare Sauerstoffion in der Glasstruktur dargestellt sei. Es ist dabei in diesem Rahmen belanglos, ob wir es vorziehen, etwa in Analogie zu den links stehenden ein komplexes Anion (SiO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> oder (SiO<sub>4</sub>)<sup>-4</sup> anzunehmen oder ob wir SiO<sub>2</sub>-Dipole den Betrachtungen zugrunde legen wollen. Daß das an Si gebundene O jedenfalls an der obigen Stelle eingeordnet werden muß, geht z. B. aus der Verschiebung der Absorption und damit der Farbe bei Änderung des Anions hervor: CuSO<sub>4</sub> ist farblos, CuO färbt in einfachen (Alkalisilikat-)Gläsern ähnlich wie [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> blau, CuCl<sub>2</sub> ist gelbbraun, CuO selbst braunschwarz usw. Bei anderen Farbzentren treffen wir ähnliche Verhältnisse an. Auch der Refraktionswert des Sauerstoffions in Gläsern ist demjenigen von Wasser sehr ähnlich (R<sub>0</sub> in H<sub>2</sub>O = 3,76; in SiO<sub>2</sub>-Glas 3,56, in Na<sub>2</sub>O · 3 SiO<sub>2</sub>-Glas 4,1).

Nach dieser Einordnung des Sauerstoffanions im Glas in die Reihe der Anionenpolarisierbarkeiten können wir die Frage der Ausscheidung von Halo-

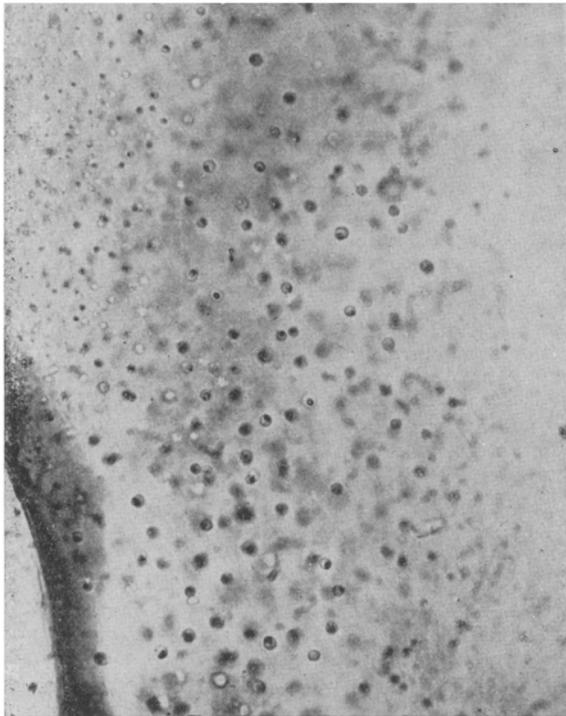


Fig. 1. Bläschen von dampfförmig ausgeschiedenem und bei der Abkühlung kondensiertem Bleichlorid in Bleiglas.

geniden näher betrachten. Nach der eingangs erwähnten Regel muß man nun also erwarten, daß Hauptreihenelemente nur als *Fluoride*, dagegen *Nebenreihen-* oder *Übergangselemente* als *Chloride*, *Bromide* oder *Jodide* in Gläsern ausfallen können. Das erstere ist von den Trübgäsern (mit NaF oder CaF<sub>2</sub>) her bekannt, das letztere war bisher noch zweifelhaft. Zwar kennt man die Trübung von Bleigäsern durch Zusatz von NaCl oder KCl zum Versatz schon lange<sup>3)</sup>, doch war die Natur der trübenden Teilchen noch nicht untersucht worden. Die Theorie fordert in diesem Fall die Ausscheidung von PbCl<sub>2</sub>. Die Identifizierung der festen Ausscheidungen gelang an Bleioxyd- und chloridhaltigen Borax-Borsäure-Schmelzen, die bei 800–900° hergestellt und bei etwa 500° getempert waren. Röntgenographisch konnte hier mit CuK<sub>α</sub>-Strahlung PbCl<sub>2</sub> einwandfrei nachgewiesen werden. Unter dem Mikroskop erkennt man in diesen Boratgläsern Kolloidteilchen, während in den chloridgetrübten gewöhnlichen Bleigäsern zahllose *Bläschen* zu sehen sind, in denen kleine Teilchen eingeschlossen sind (Fig. 1). Demnach hat sich also im letzteren Fall das Bleichlorid zunächst als *Dampf* ausgeschieden und erst beim Abkühlen des Glases in den Blasen kondensiert. Dies ist verständlich, da der Siedepunkt von PbCl<sub>2</sub> bei 956° liegt und die üblichen Bleigläser bei 1400° erschmolzen werden.

Analog wurden nun auch andere Schwermetallhalogenide in Gläsern zur Ausscheidung gebracht. Da deren Siedepunkte zum Teil sehr niedrig liegen, wählten wir für die meisten Versuche *Boraxglas*, in das wir 2–10% des Schwermetalloxyds und 5–10% NaCl bzw. KBr oder KJ einführten. Silber führten

wir (als AgNO<sub>3</sub>) außerdem auch in ein gewöhnliches Natron-Kalk-Silikat-Glas ein. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse.

Demnach scheiden sich also die Schwermetallhalogenide unter *Trübung* der Schmelze teilweise aus,

Tabelle 1. Boraxschmelzen mit Schwermetallhalogeniden.

Eingeführte Schwermetallverbindung	Zugegebenes Halogenidsalz	Beobachtungen
10% Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10% NaCl	Dicht weiß getrübt. Röntgenographisch PbCl <sub>2</sub> identifiziert.
	10% KJ	Beim Einschmelzen starke Verdampfung. Glas klar, zitronengelb.
2% AgNO <sub>3</sub>	10% NaCl	Elfenbein getrübt; wird am Licht dunkelviolett. Röntgenographisch AgCl identifiziert.
	10% KBr 10% KJ	Himbeerrot, getrübt. Schokoladebraun; wird am Licht braunschwarz.
10% CdO	10% NaCl	Dicht weiß getrübt.
5% TLNO <sub>3</sub>	10% NaCl	Dicht weiß getrübt.
	10% KJ	Klar, schwach gelb.
10% ZnO	10% NaCl	Dicht weiß getrübt.
5% SnCl <sub>2</sub>		Trüb.

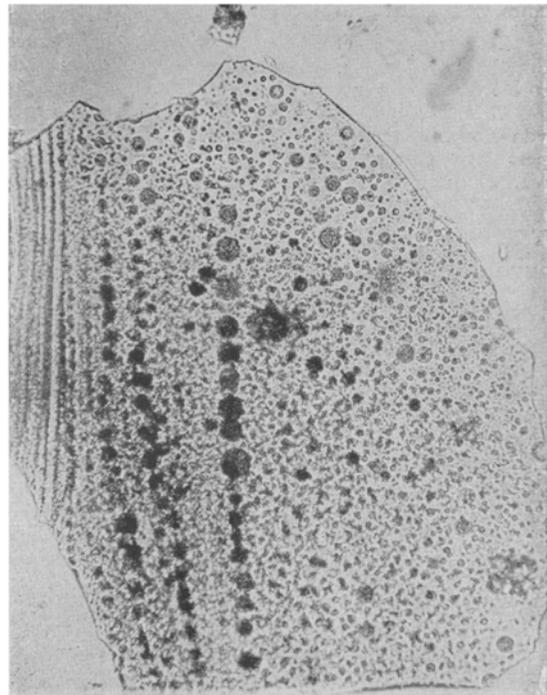


Fig. 2. Ausscheidung von Cadmiumchlorid analog Fig. 1.

teilweise verraten die *Färbungen*, daß sich die Schwermetallionen bevorzugt mit Halogenionen koordiniert haben. Die Trübungen waren — von den Silberschmelzen abgesehen — ähnlich wie bei den Bleigläsern durch *Bläschen* hervorgerufen. In Fig. 2 ist z. B. ein Cadmiumchloridglas abgebildet; man erkennt deutlich die Ausscheidungen in den Blasen. Als einzige fielen die *Silbergläser* dadurch auf, daß sie *keine Bläschen*, sondern *feine Kolloidteilchen* enthielten (Fig. 3), die nach dem Tempern bei 800° als Kügelchen zu erkennen waren. Die tröpfchenförmige Aus-

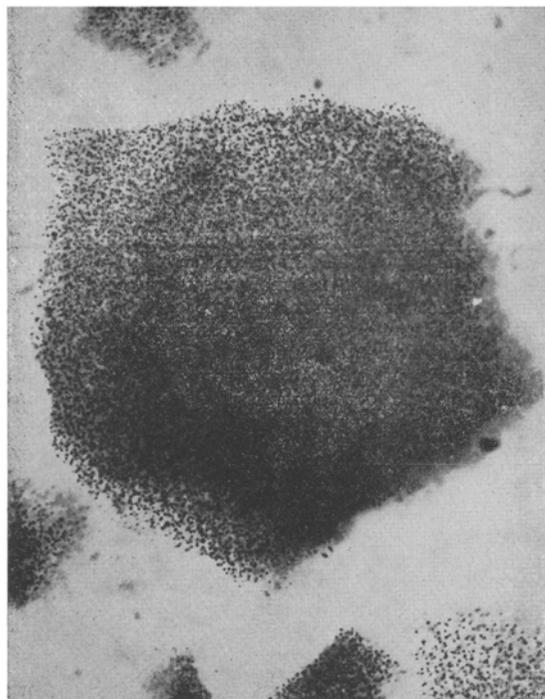


Fig. 3. Ausscheidung von Silberchlorid in gewöhnlichem Glas.

scheidung erklärt sich daraus, daß der Siedepunkt z. B. von AgCl (1554°) oberhalb der Einschmelztemperatur des Glases und der Schmelzpunkt unterhalb des Einfrierbereiches des Glases lag. Besonders eindrucksvoll war, daß sich das AgCl-Glas am Sonnenlicht in wenigen Minuten nach dunkelviolett verfärbte.

Man sieht also aus diesen Versuchen, daß sich auch in Gläsern Halogenionen mit Ausnahme des schwer polarisierbaren Fluorions bevorzugt mit den Schwermetallen verbinden. Gegenversuche mit Elementen der Haupttreihen blieben erfolglos: es bildete sich nie eine Trübung.

In diesem Zusammenhang sei noch auf folgende am Rande interessante Erscheinung verwiesen. Es ist bekannt, daß gelbgrüne, eisenoxydhaltige Gläser bei Zusatz von Kochsalz ihre Farbe nach blaugrün bis blau ändern, so daß man glauben könnte, das gelöste Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sei zu FeO reduziert worden. Nun ist NaCl aber kein Reduktionsmittel. Der wahre Grund ist vielmehr folgender: Cl muß sich bevorzugt um Fe koordinieren, FeCl<sub>3</sub> dissoziiert aber bei höheren Tem-

peraturen leicht zu FeCl<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub>. Die blaue Farbe muß also dem mit Chlorionen koordinierten zweiwertigen Eisen zugeschrieben werden.

Es liegt nahe, hier wiederum die schon oft diskutierte Frage zu stellen, ob es im Glase definierte Verbindungen gibt, also z. B. im vorliegenden Falle isolierte Moleküle von FeCl<sub>2</sub>. Letzteres muß man verneinen; das Eisenion wird als [FeCl<sub>6</sub>]-Baugruppe in das Glasgerüst eingebaut sein, die ihrerseits von anderen Kationen, z. B. Na<sup>+</sup> umgeben ist. Zur Begründung sei auf folgendes verwiesen: W. C. TAYLOR<sup>1)</sup> fand, daß leicht schmelzbare Kobaltgläser bei KCl-Zusatz ihre Farbe von violett-blau nach grün, Nickelgläser von gelb nach blau ändern. Würde es sich um definierte Moleküle von z. B. NiCl<sub>2</sub> in dem Glas als Lösungsmittel handeln, so müßte ein Nickelglas auch bei KCl-Zusatz gelb gefärbt sein, was aber gerade nicht der Fall ist. Da im gelben NiCl<sub>2</sub> [NiCl<sub>6</sub>]-Gruppen vorliegen, in entsprechenden blauen Salzen dagegen [NiX<sub>4</sub>]-Gruppen, so darf man folgern, daß bei KCl-Zusatz die [NiO<sub>6</sub>]-Gruppen nicht in [NiCl<sub>6</sub>], sondern in [NiCl<sub>4</sub>] übergehen. Dies ist aber nur möglich, wenn das positive Feld um eine solche Baugruppe relativ gering ist, d. h. wenn es von schwachen Kationen, z. B. Na<sup>+</sup>, umgeben ist. Analog wie bei Ni<sup>2+</sup> hat man sich den Einbau von Co<sup>2+</sup> oder Fe<sup>2+</sup> vorzustellen.

Herrn Dipl. Ing. H. A. SHEYBANY danke ich für die Durchführung der Schmelzversuche bestens.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, den 22. Februar 1944.

A. DIETZEL.

<sup>1)</sup> Naturwiss. 29, 537 (1941).

<sup>2)</sup> Siehe A. E. v. ARKEL und J. H. DE BOER, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, S. 225. Leipzig: S. Hirzel 1931.

<sup>3)</sup> L. SPRINGER, Sprechsaal f. Glas, Keramik usw. 49, 96 (1916).

<sup>4)</sup> Glass Ind. (New York) 7, 90 (1926); DRP. 445, 660.

#### Zur Frage einer natürlichen $\alpha$ -Aktivität des Dysprosiums.

Bei der Untersuchung der seltenen Erden fanden v. HEVESY und PAHL<sup>1)</sup> u. a. bei Dysprosium eine geringe Aktivität, die sie nicht durch Reinigung entfernen konnten und die daher möglicherweise eine natürliche Aktivität dieses Elementes sein konnte.

Diese Tatsache bewog WEFELMEIER, die Möglichkeit einer Voraussage einer solchen Aktivität auf Grund seines Kernmodells<sup>2)</sup> zu versuchen. Da ihm hiernach das Vorhandensein dieser Aktivität plausibel erschien, war es interessant, der Anregung von WEFELMEIER nachgehend, die Frage des Vorhandenseins einer natürlichen Aktivität des Dysprosium zu überprüfen.

Die Versuche wurden ausgeführt mit einem mit Argon gefüllten Zählrohr, dessen Wand siebartig ausgebildet war, so daß die  $\alpha$ -Strahlen von dem darunterliegenden Präparat ungehindert Zutritt hatten. Zur Messung diente ein dreistufiger Proportionalverstärker, zur Zählung wurde eine Thyatronstufe mit mechanischem Zählwerk benutzt. Untersucht wurden drei verschiedene Präparate, von denen zwei eine kleine Aktivität zeigten, während bei dem dritten, das sich durch besondere Reinheit auszeichnete, innerhalb der Fehlergrenzen keinerlei Aktivität nachzuweisen war. Es handelte sich dabei um ein