

Hauptbestandteile gut kristallisierten, wurmförmigen Kaolinit und etwa 7% Quarz in Form scharfkantiger Splitter und Spieße.

Die flaserigen bis feingeschichteten, feinkörnigen Ton- und Brandschiefer bestehen aus Kaolinit und Illit, welcher letzterer im Tonstein völlig fehlt. Neben wechselnden Mengen von Quarz kommen gelegentlich etwas Chlorit sowie Spuren von Feldspat und Carbonat vor. Der Mineralanteil der von makroskopisch sichtbaren Brandschieferlagen freien Kohlen enthält neben vielem Carbonat dieselben Mineralien wie die Ton- und Brandschiefer. Das Verhältnis Kaolinit:Illit ist in den Kohlen höher als in den Schiefern.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Schiefern und Kohle einerseits sowie Tonstein andererseits besteht im Gehalt dieser Gesteine an schweren Mineralien. Die in Königswasser unlöslichen Schwermineralfraktionen von Brandschiefer und Kohleproben aus dem Liegenden und Hangenden des Tonsteins bestehen aus recht kleinen und gut gerundeten Körnern von Zirkon, Turmalin und Rutil mit geringen Mengen von Granat, Epidot, Brookit, Anatas, Andalusit (?) und Korund (?). Dagegen enthält der Tonstein fast ausschließlich hervorragend idiomorph ausgebildete und ziemlich große (bis 0,38 mm) Zirkone mit scharfen Kanten ohne die geringsten Anzeichen einer Abrundung. Granat findet sich in geringen Mengen, Turmalin und Rutil fehlen völlig. Die folgende Tabelle zeigt die Mengenverhältnisse von Zirkon, Turmalin und Rutil (Kornzahlprozent) im Tonstein, einer Kohle- und zwei Schieferproben des untersuchten Flözes Wahlschied.

	Tonstein	Kohle Nr. 8	Schiefer Nr. 13	Schiefer Nr. 14
Zirkon . .	100 %	33 %	61 %	71 %
Turmalin . .	—	48 %	22 %	16 %
Rutil . .	—	19 %	17 %	13 %

Durch diese Beobachtungen ist es nachgewiesen, daß das Ursprungsmaterial des Tonsteins ein ganz anderes war als der in den Schieferlagen angereicherte und in den Kohlen feinverteilte normale Detritus. Im Gegensatz zu letzterem hatte das Material des Tonsteins eine andere Transportgeschichte (geringer Abrieb) hinter sich, bevor es kaolinisiert wurde.

Die mitgeteilten Beobachtungen widersprechen nicht der alten Annahme vulkanischer Eruptionen, durch welche zu bestimmten Zeiten über weite Gebiete der Kohlenmoore eine einheitliche Decke SiO_2 -reicher Aschen gebreitet wurde, die in den Moorwässern eine vollständige Kaolinisierung erfuhren.

Die Arbeiten, die im Rahmen des Untersuchungsprogramms der Geologischen Abteilung der Saarbergwerke durchgeführt wurden, werden fortgesetzt.

Mineralogisches Institut der Universität, Tübingen

D. STÖFFLER, W. v. ENGELHARDT und GERM. MÜLLER

Eingegangen am 19. Oktober 1962

¹⁾ ECKHARDT, F. J., u. H. R. v. GAERTNER: Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf. 3, 623 (1962). — ²⁾ GUTHÖRL, P., K. HOEHNE u. A. SCHÜLLER: Geologie [Berlin] 5, 695 (1956). — ³⁾ HALLBAUER, D., H. KIRSCH u. S. POLLMANN: Neues Jb. Mineral., Abh. 98, 283 (1962). — ⁴⁾ HOEHNE, K.: Geologie [Berlin] 8, 280 (1959). — ⁵⁾ TEICHMÜLLER, M., u. R., R. MEYER u. H. WERNER: Geol. Jb. 66, 723 (1952). — ⁶⁾ STADLER, G.: Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf. 3, 641 (1962).

Fällung von Metallen und intermetallischen Phasen aus flüssigem Ammoniak

E. ZINTL hat in seinen klassischen Arbeiten über die Bildung polyanioniger Salze in flüssigem Ammoniak gezeigt¹⁾, daß die Existenz dieser Verbindungen beschränkt ist auf Elemente 1–4 Stellen vor den Edelgasen als polyanionige Partner. Läßt man in flüssigem Ammoniak Natrium einwirken auf gelöste Verbindungen von Elementen 5 und mehr Stellen vor den Edelgasen, so entstehen nach E. ZINTL „unlösliche ammoniakfreie Legierungsphasen“.

Eine von diesen Feststellungen ausgehende systematische Versuchsreihe zur Klärung der Frage nach den Möglichkeiten der Fällung von Metallen und intermetallischen Phasen aus flüssigem Ammoniak durch Reduktion gelöster Verbindungen mit Hilfe von Natrium ergab folgendes Resultat²⁾: a) Die Fällung reiner Metalle (z.B. Kupfer durch Reduktion von CuI mit Natrium) muß nicht — wie in der Literatur mehrfach beschrieben [vgl. 2)] — zu pyrophoren Produkten führen. Man erhält völlig luftbeständige, gut, zum Teil sogar grob kristallisierte Produkte, wenn bestimmte Bedingungen der Reaktionsführung eingehalten werden: Vermeidung der Bildung

von H_2 , der am Fällungsprodukt adsorbiert wird, (d.h. Arbeiten bei tiefen Temperaturen und unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit) sowie Verhinderung von Natrium-Einschlüssen (d.h. langsame Reaktion durch tropfenweise Zugabe der Na-Lösung zur Salzlösung). — b) Reduziert man ein Gemisch von CuI und NiI_2 mit Natrium, so läßt sich bei Temperaturen von etwa -60°C unmittelbar ein röntgenkristalliner Cu-Ni-Mischkristall fällen, der sowohl im Hinblick auf die Gitterkonstante wie die Curie-Temperatur als echter Legierungs-Mischkristall gekennzeichnet ist. — c) In analoger Weise lassen sich unmittelbar bei -50 bis -75°C gut kristallisierte intermetallische Phasen (z.B. Ni_2In , Schmelzpunkt 950°C) ausfällen.

Zur Erläuterung seien auszugsweise folgende Einzelheiten und Beispiele mitgeteilt. Im allgemeinen wurden die Metallsalzlösungen tropfenweise über etwa 2 Std langsam mit der Natriumlösung bis zur Farbänderung versetzt³⁾. Hierbei beobachteten wir folgendes⁴⁾: 1. Cu: $a = 0,468/20$; $b = 3,89/50$ (CuI); $t = -50^\circ$; Cu-Spiegel an Glaswandung mit Dendriten von max. 2,5 mm $\varnothing$. — 2. Ni: $a = 0,030/13$; $b = 0,137/40$ (NiI_2 , gesättigt); $t = -50^\circ$. Fällungsprodukt: Kristallines Rein-Nickel; in halbgesättigter Lösung ist das Reaktionsprodukt besser kristallisiert mit Ni-Glanz. — 3. In: $a = 0,250/20$; $b = 2,00/50$ (InI_3); $t = -62^\circ$; primär In-Schwamm; später glänzende Kristallite $\varnothing$ 0,1 mm. — 4. Be: Die Umsetzung von BeI_2 bei -55° liefert unter Gasentwicklung eine lösliche Be-Na-Verbindung. Auch in Gegenwart von CuI erfolgt keine Fällung einer Cu-Be-Phase. — 5. Zr⁵⁾: Die Reduktion von ZrBr_4 ergibt primär metallisches Zirkon. Die Entfernung von NH_3 führt aber über das Amid und Irid zu röntgenographisch wohldefiniertem ZrN . — 6. Ni-Cu-Mischkristall: $a = 0,100/40$; $b_1 = 0,3313$ NiI_2 ($= 62,2$ mg Ni); $b_2 = 0,1088$ CuI ($= 36,3$ mg Cu); $t = -65^\circ$. Das Reaktionsprodukt zeigt ohne Temperung eine Gitterkonstante von $3,54 \text{ \AA}$, entsprechend einer ungefähren Zusammensetzung des Cu-Ni-Mischkristalls von 72 Gew.-% Ni. Die Curie-Temperatur liegt in Übereinstimmung hiermit zwischen $+50$ und $+100^\circ\text{C}$. Ein kleiner pulverförmiger Anteil der Fällung ist unmagnetisch und enthält um etwa 25 Gew.-% Ni. — 7. Ni_2In (Schmelzpunkt 950°C): $a = 0,200/40$; $b_1 = 0,325$ NiI_2 ($= 61$ mg Ni); $b_2 = 0,308$ InI_3 ($= 71,4$ mg In in 50 ml NH_3); $t = -65^\circ\text{C}$; Reaktionsprodukt: Ni_2In , kristallin, mittlerer Durchmesser rund 0,001 mm. — 8. Ni_3In_7 : Ni_2In_3 : $a = 0,107/40$; $b_1 = 0,1606$ NiI_2 ($= 30$ mg Ni); $b_2 = 0,5967$ InI_3 ($= 138$ mg In) in 50 ml NH_3 ; $t = -65^\circ$; Reaktionsprodukt: Ni_3In_7 neben Ni_2In_3 und geringen Anteilen In; spröde Stengelkristalle, max. 0,4 mm lang. — 9. InSb: primär Herstellung einer Legierung NaSb; Umsetzung dieser Phase in NH_3 zu $\text{Na}_3[\text{Sb}(\text{Sb})_2]$ und Fällung von InSb nach der analytisch ermittelten Gleichung: $\text{Na}[\text{Sb}(\text{Sb})_2] + \text{InI}_3 \rightarrow 3 \text{NaI} + 2 \text{Sb} + \text{InSb}$. Umsetzung bei -65° in 30 ml NH_3 mit 0,5131 g InI_3 . — Kristalle mit etwa 0,05 mm $\varnothing$. — In analoger Weise ist die Umsetzung realisierbar: $\text{Na}_3[\text{Sb}(\text{Sb})_2] + \text{InI}_3 \rightarrow 3 \text{NaI} + 6 \text{Sb} + \text{InSb}$. — 10. InBi, In_2Bi : Umsetzung von 0,714 g BiI_3 und 0,598 g InI_3 mit einer Na-Lösung ergibt nach analoger Gleichung wie unter 9. ein Gemisch von kristallinem Bi, InBi und In_2Bi .

Hiermit sind die Bedingungen geklärt, die für eine Fällung von Legierungen aus flüssigem NH_3 vorliegen müssen: Keine Bildung von polyanionigen Salzen, keine Ammonolyse, d.h. keine Bildung ammonobasischer Salze und möglichst geringe Differenz der Reduktionspotentiale²⁾. — Im übrigen finden die vorliegenden Ergebnisse ihre Ergänzung durch eine neuere Arbeit von S. M. KULIFAY³⁾: Fällung von Legierungsphasen (Legierungen der Edelmetalle untereinander bzw. mit Hg, As, Sb, Bi und Te) aus wäßrigem Medium mit Hydrazin bzw. hypophosphoriger Säure.

Der Knapsack-Griesheim AG sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für vielseitige Unterstützung.

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Göttingen (Direktor: Prof. Dr. O. GLEMSEK)

A. SCHNEIDER und H. KLOTZ

Eingegangen am 25. Oktober 1962

^{*)} Rasche umgekehrte Titration mit hochkonzentrierten Salzlösungen führt zu pyrophoren Produkten mit Natrium-Einschlüssen.

^{**)} Es bedeutet: $a =$ Gramm Natrium/ml NH_3 ; $b =$ Gramm Salz/ml NH_3 ; $t =$ Fällungstemperatur ($^\circ\text{C}$).

^{***)} Nach Versuchen von G. HEYMER.

¹⁾ ZINTL, E., J. GOUBEAU u. W. DULLENKOPF: Z. physik. Chem., Abt. A 154, 1 (1931). — ZINTL, E., u. A. HARDER: Z. physik. Chem., Abt. A 154, 47 (1931). — ²⁾ Einzelheiten der Methodik und der Ergebnisse sowie Literaturzusammenfassung vgl. KLOTZ, H.: Diss. Göttingen 1960. — ³⁾ KULIFAY, S.M.: J. Amer. Chem. Soc. 83, 4916 (1961).