

k negative Neigung der (linear angenommenen) Soliduskurve (Gew.-%/Grad); T_s Schmelztemperatur des Grundmetalls; L Schmelzwärme (temperatur- und konzentrationsunabhängig angenommen); C_s spezifische Wärme der festen Phase (temperatur- und konzentrationsunabhängig angenommen); λ_1, λ_2 Wärmeleitfähigkeiten für Festkörper und Schmelze (temperatur- und konzentrationsunabhängig angenommen); $\alpha_1, \bar{\alpha}, \beta_1, \nu$ Integrationskonstanten.

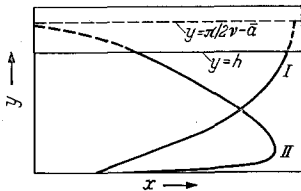


Fig. 1. Konzentrationsverteilung bei direkter (I) und bei umgekehrter (II) Blockseigerung (schematisch). Abszisse: Konzentration x . Ordinate: Höhe y

Im Falle $k, \beta_1 > 0$; $\nu, \alpha_1, \bar{\alpha} < 0$ überwiegt der zweite Term den dritten, wenn $y \ll \bar{\alpha}$. Für kleine y gilt diese Beziehung stets. Mit wachsendem y gewinnt der dritte Term zunehmend Bedeutung, so daß eine Kurve vom Typ II (Fig. 1) entsteht (umgekehrte Blockseigerung). Solche Kurven wurden experimentell gefunden³⁾. Gilt $y \ll \bar{\alpha}$ im ganzen Intervall $0 \leq y \leq h$, so ergibt sich eine Kurve vom Typ I (direkte Blockseigerung). Dies entspricht nach der Theorie dem Spezialfall kleiner Abkühlungsgeschwindigkeit.

Intensive Abkühlung, große Neigung k der Soliduskurve und starke Änderung der Wärmeleitfähigkeit beim Schmelzen sind nach der Theorie notwendige Bedingungen für die Ausbildung der umgekehrten Blockseigerung.

Herrn Professor Dr. A. KNAPPWOST danke ich herzlich für Anregung und Förderung dieser Arbeit durch wertvolle Diskussionen.

Institut für Physikalische Chemie der Universität, Tübingen
GERHARD RUST

Eingegangen am 28. Juli 1958

¹⁾ Vgl. MASING, G.: Lehrbuch der allgemeinen Metallkunde. Berlin 1950. — ²⁾ FRANK, P., u. R. V. MISES: Die Differential- und Integralgleichungen der Physik, Bd. II. Braunschweig: Vieweg & Sohn 1927. — ³⁾ KÄSTNER, H.: Z. Metallkunde 41, 193, 247 (1950).

Calcium-Phyllosilikate

Zu den Calciumsilikaten, die bekanntlich in der Zementtechnik eine vorherrschende Rolle spielen, gehören auch solche mit hexagonaler oder pseudohexagonaler Symmetrie und ausgezeichneter blättriger Spaltbarkeit. Von den in der Natur vorkommenden hierher gehörenden Verbindungen sind in neuerer Zeit die Mineralien *Gyrolith*¹⁾, *Truscottit*²⁾ und *Zeophyllit*³⁾ untersucht worden, während *Reyerit*, *Centrallassit* und *Radiophyllit* unbeachtet blieben, und gerade diese eignen sich zum Teil besser als die ersten zu einem kristallchemischen Verständnis dieser Gruppe von Silikaten.

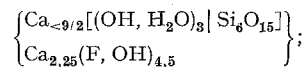
Reyerit, von GIESECKE (1811) auf Grönland entdeckt, von CORNU und HIMMELBAUER (1907) beschrieben und von BÖGGILD (1908) der Symmetrieklasse C_{3i} mit $c/a = 1,936$ zugeordnet, besitzt auf Grund von Laue-, Schwenk- und Präzessionsaufnahmen die Symmetrie der Raumgruppe $C_{3i}^2 - C\bar{3}$ mit $a_0 = 9,73$, $c_0 = 18,72$ (metr.) Å, $c_0/a_0 = 1,924$. Die etwas idealisierte Formel ist $\text{Ca}_{9/2}[(\text{OH})_3|\text{Si}_6\text{O}_{15}]$ mit $Z = 4$.

Das von P. HÖVIG (1914) von Benkulen auf Sumatra beschriebene und von J. A. GRUTTERINK (1925) als „*Truscottit*“ bezeichnete Mineral besitzt nach MACKAY und TAYLOR^{1b)} $a_0 = 9,72$, $c_0 = 18,71$ Å; Klasse und Raumgruppe sind unbekannt geblieben, die Formel erscheint nicht befriedigend. Die chemischen, optischen und Röntgen-Daten von *Reyerit* und *Truscottit*, auch die Pulverdiagramme, führen zu dem Schluß, daß Identität vorliegt; *Reyerit* besitzt Priorität.

Gyrolith hat nach MACKAY und TAYLOR^{1a)} $a_0 = 9,72$, $c_0 = 6 \times 22,13$ Å und hexagonale Symmetrie. Wir fanden $a_0 = 9,80$, $c_0 = 22,08$ Å, trigonale und nicht hexagonale Symmetrie und die idealisierte Formel $\text{Ca}_{9/2}[(\text{OH})_3|\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Die von F. BANNISTER vermutete Identität mit „*Centrallassit*“ konnten wir experimentell bestätigen. Offenbar gibt es von *Gyrolith* zwei Strukturvarianten, einen *Gyrolith*-1-Trig. und einen *Gyrolith*-6-H, und wahrscheinlich stellen beide nichts anderes als einen H_2O -expandierten „*Reyerit*“ mit unterschiedlicher Ordnung der Schichtenfolge dar.

Zeophyllit, von A. PELIKAN (1902) als trigonales Ca-Silikat beschrieben, ist nach DENT²⁾ sowie CHALMERS, DENT und TAYLOR³⁾ triklin-pseudohexagonal mit $a_0 = 9,34$, $b_0 = 9,34$, $c_0 = 13,2$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 110^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Für „*Radiophyllit*“,

nach A. und R. BRAUNS (1924) ein optisch einachsiges radial-blättriges Ca-Silikat, konnten wir chemisch, optisch und röntgenographisch Identität mit *Zeophyllit* feststellen. Die idealisierte Formel ist



offenbar liegt gittermäßig ein durch eine F-Zwischenschicht expandierter „*Reyerit*“ vor, welcher zwischen zwei glimmerartige Si_6O_{15} -Schichten eine F_9 -Schicht eingeschaltet enthält. *Zeophyllit* besitzt Priorität.

Reyerit („*Truscottit*“), *Gyrolith* („*Centrallassit*“) und *Zeophyllit* („*Radiophyllit*“) können als eine Gruppe „Calcium-Phyllosilikate“ zusammengefaßt werden.

Institut für Mineralogie der Technischen Universität, Berlin
H. STRUNZ und H. MICHEELSEN (Kopenhagen)

Eingegangen am 11. August 1958

¹⁾ MACKAY, A.L., u. H.F.W. TAYLOR: Min. Mag. a) 30, 80 (1953); b) Amer. Mineralogist 39, 841 (1954). — ²⁾ DENT, L.S.: Acta crystallogr. 10, 760 (1957). — CHALMERS, R.A., L.S. DENT u. H.F.W. TAYLOR: Min. Mag. 31, 726 (1958).

Phosphoroxo-trihydrazid

Phosphoroxo-trihydrazid (I) $\text{OP}(\text{N}_2\text{H}_3)_3$ wird in weitläufiger Analogie zu Phosphoroxo-triamid¹⁾ $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ erhalten durch Eintropfen einer ätherischen Lösung von OPCl_3 in eine mit Eis-Kochsalz gekühlte und stark gerührte Suspension von wasserfreiem Hydrazin in Äther. Die hierbei entstehende Mischung von I mit Hydraziniumchlorid läßt sich mittels der bei der Darstellung von Phosphoroxo-triamid bewährten Verfahren nicht zerlegen. Die Existenz von I in dieser Mischung wurde zuerst mittels Papierelektrophorese dadurch nachgewiesen, daß eine Phosphorverbindung an der Auftragstelle liegen bleibt, was für eine nicht ionisierende Verbindung wie I zu fordern ist. In der Mischung wurde das Verhältnis P:N = 1:11,52 statt 1:12 gefunden. Behandelt man die wäßrige Lösung der Mischung mit einem Anionenaustauscher in OH-Form (Dowex 2), so läßt sich I nach dem Eindampfen des Durchlaufes, der Hydrazinhydrat und I enthält, und nach Zusatz von Äthanol in Form farbloser Kristalle abscheiden. Diese haben das Verhältnis P:N = 1:5,73 statt 1:6. — Wir sind damit beschäftigt, die Darstellung von I zu vervollkommen und sein chemisches Verhalten eingehend zu untersuchen. Außerdem arbeiten wir an der Darstellung des Thioanalogons von I, der Hydrazidverbindungen anderer Phosphorsäuren und mit den Estern der Hydrazidophosphorsäuren bzw. deren Salzen. Über die Ergebnisse aller dieser Untersuchungen werden wir ausführlicher an anderer Stelle berichten.

München, Institut für Anorganische Chemie der Universität
ROBERT KLEMENT und KARL OTTO KNOLLMÜLLER

Eingegangen am 9. Oktober 1958

¹⁾ KLEMENT, R., u. O. KOCH: Chem. Ber. 87, 333 (1954).

Metal Complexes of Nitroso-Chromotropic Acids

Chromotropic acid is reported to form two nitroso compounds: mono and di-nitroso chromotropic acids¹⁾. The dinitroso compound has been used by STEIGMANN²⁾ for the detection of copper, cobalt, nickel and palladium by spot reactions. The mono-nitroso compound has been employed by various workers for the detection and determination of copper, cobalt and nickel³⁻⁵⁾.

With a view to investigate thoroughly the co-ordination properties of these two nitroso-compounds, they have been prepared by modified methods and their reactions with metal ions studied. Dinitroso-chromotropic acid reacts with copper, cobalt, nickel and palladium in alkaline medium giving coloured products. Thorium forms a soluble pinkish-violet complex in acid medium. This metal has been determined volumetrically by oxalic acid^{6a)} and versene^{6b)}, in presence of this reagent as indicator. A spectrophotometric method using this reagent for the determination of thorium has also been developed^{6c)}. The mononitroso chromotropic acid has been found to form soluble coloured complexes with many metals in acidic and alkaline solutions. In acid medium a rose-red colouring is obtained with copper, brown colour with iron (III), pink with thorium, cerium and lanthanum, reddish-brown