

# REZGŐMALMOKBAN FINOMRA ŐRÖLT ŐRLEMÉNYEK ELVÁLTOZÁSAIRÓL\*

E. von SZANTHO  
PROF., DR. ING.  
TECHNISCHE UNIVERSITÄT BERLIN

[Beérkezett 1966. szeptember 19-én]

A dolgozat kvarc, rutil, kriolit, magnetit és galenit ásványokon rezgőmalomban való finomőrléskor bekövetkező fizikai és kémiai változásoknak fajlagos felületméréssel, röntgenfinomstruktúra-elemzéssel és differenciáltermoanalízissel való vizsgálatát ismerteti.

## I. Bevezetés

Az aprításnak és őrlésnek az ásványelőkészítésben, de egyéb iparágakban is fontos szerepe van. A bányászati nyersanyagok előkészítésekor azokat előbb fel kell tártani: az egymással összenőtt ásványegyedek összenövését aprítással-őrléssel meg kell szüntetni, hogy azok valamilyen rákövetkező előkészítési eljárással egymástól szétválaszthatók: külön-külön termékekbe gyűjthetők legyenek.

Az aprítással egyúttal valamely meghatározott dúsítási módszerhez szükséges szemnagyság is előállítható. Így például finomabban összenőtt ásványok nyersércét flotálás előtt golyósmalomban rendszerint 0,2 mm alá őrlik. Kerámiai vagy festékipari nyersanyagokat még finomabbra őrlnek.

Aprításkor a szilárd testek kohézióját külső erőhatások szüntetik meg, úgyhogy azok számos apróbb darabra hullanak szét. Valamely szilárd test szétaprózódása az aprítógépekben nyomás, ütközés, ütés, hajlítás és nyírás révén következhet be.

A durvaszemű feladásból aprítással többé-kevésbé finomszemcsés anyaghalmazt kapunk. A művelet eredményét célszerűen szemnagyságméréssel (szitaelemzéssel) határozhatjuk meg. A szemnagyság csökkenésével az anyagi halmaz felületének növekedése jár együtt, úgyhogy a fajlagos felület növekedésével is jellemezhető az aprítás eredménye.

Az ásványok igen finomra őrlésekor (pl. rezgőmalomban) nemcsak a fajlagos felület nő, hanem az ásványok fizikai és kémiai sajátosságai is megváltozhatnak, amint azt számos példa bizonyítja.

\* A Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Tudományok Osztályának felolvasó ülésén 1965 nyarán elhangzott előadás rövidített szövege.

Kb. 10 éve HEDVAL [1] még azt a nézetet képviselte, hogy aktív anyagoknak mechanikai aprítással vagy hidegmegmunkálás okozta rácshibák létesítésével való előállítása csupán alárendelt jelentőségű lehet. Az utóbbi években rendszeres vizsgálatokkal nyert eredmények azonban arra mutatnak, hogy a szilárd testek mechanikus kezelésének nagyobb a jelentősége, mint ezideig feltételezték. A mechanikai kezelés kalapácsolás, hengerlés vagy őrlés útján történhet. Különösen hatásosnak mutatkozott az ásványok rezgőmalomokban való mechanikai kezelése.

A *Berlini Műszaki Egyetem Ásványelőkészítési Intézetében* is rezgőmalomban végeztünk finomőrlési kísérleteket kvarccal, rutillal, magnetittel, galenittal és kriolittal. Az őrlés hatását ezen ásványok fizikai és kémiai tulajdonságaira fajlagos felületméréssel, mikroszkópi vizsgálattal, differenciáltermoanalízissel és röntgen-finomstruktúra vizsgálattal próbáltuk nyomon követni.

## II. A finomőrlés hatása a szilárd testek fizikai és kémiai sajátosságaira

Mindenekelőtt a „mechanikai aktiválás” és a „mechanokémiai reakció” fogalmának tisztázása indokolt:

A *mechanikai aktiválás* SMEKAL [2] szerint mechanikai művelet, amely a szilárd test reakcióképességét növeli, miközben az aktivált szilárd test kémiai összetétele változatlan marad.

Ha viszont a mechanikai kezelés közben a szilárd test kémiai összetétele is megváltozik — PETERS [3] értelmezése szerint —, *mechanokémiai reakcióról* beszélünk. A mechanokémiai reakciót általában megelőzi valamilyen mechanikai aktiválás.

A szilárd test sajátosságainak változása igen sokféle lehet, és a közölt energia mennyiségétől, intenzitásától és tartamától függ. Az 1. táblázat összesíti a szilárd test-sajátságok változásának a finomőrlés útján bekövetkező lehetőségeit. Egyik ilyen változás a felületnövekedés.

A *mechanikai aktiválás* jelentkezhet: A felület reakcióképességének növekedése folytán, pl. a friss törésfelületek telítetlen kötőerői miatt; a kristályok rácsszerkezetének megváltoztatása következtében, amelynek okai lehetnek *rácshibák* (azaz egyes atomok eltávolítása, ill. elmozdítása a kristályháló síkjából, ami a röntgen-interferenciák szélesedését eredményezi), *a rócsátalakulások* vagy módosulatváltozások és a kristályos szilárd test *amorfizálódása* (pl. a kvarc röntgenamorf sajátossága).

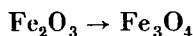
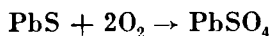
A rácscsatlakozások végbemehetnek *a térrács megmaradása mellett* (pl. a szabályos tércsőzpontos  $\alpha$ -Fe-ből a szabályos felületen középpontos  $\gamma$ -Fe képződik); *a térrács átalakulásával* (pl. a rombos markazitból szabályos pirit, vagy a trigonális kalcitból rombos aragonit képződik).

„Mechanokémiai reakció” az ásványok finomőrlésekor felléphet mint oxidálás, redukálás stb. okozta kémiai változás, pl.

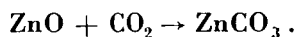
## I. táblázat

Összesítés a finomörlés (mechanikai energia) befolyásáról a szilárd anyagok fizikai és kémiai sajátságaira

Művelet	A szilárd, test-tulajdonságok változása	Gyakorlati példák
Mechanikus aktiválás	I. Felületnövekedés	
	II. A felület reakcióképességének növekedése friss törési felületek telítetlen kötőerői által.	Szén—gyanta szétválasztása elektroszeparátorral. A felület „öregedése” rontja a szeparáció eredményét [4]
	III. Változás a térrácsban	
	1. Rácshibák. Atomok távozása a hálósíkból, ami a röntgeninterferenciák szélesítését okozza.	Számos fizikai és kémiai szilárd test-sajátság, mint pl. az energiakészlet, szinterezési és mágneses sajátságok, kémiai affinitás, oldhatóság stb. megváltozik.
	2. Térrács átalakulás (módosulatváltozás)	
	a) Átalakulás a kristályrendszer megmaradásával szabályos térközpontos $\alpha$ -Fe $\rightarrow$ szabályos felületi középpontos $\gamma$ -Fe	
b) Átalakulás a kristályrendszer megváltozásával Rombos markazit $\rightarrow$ szabályos pirit.	Hexagonális wurtzit $\rightarrow$ szabályos szfalerit — (stabil) Trigonális kalcit $\rightarrow$ rombos aragonit Hexagonális grafit $\rightarrow$ rombos grafit (nem szabályos) [8]	
3. A kristályos szilárd test amorfizálódása	Cellulóze és kvarc röntgenamorf viselkedése [9, 10]	
Mechano-kémiai reakció	IV. Kémiai átalakulás (oxidálódás, redukálódás, illó alkotrészek leválása)	$PbS + 2O_2 \rightarrow PbSO_4$ ; $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ [11] $4FeCO_3 + O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2Fe_2O_3$ [3]
	V. Kémiai vegyület keletkezése különböző alkotókból	$ZnO + CO_2 \rightarrow ZnCO_3$ [3] $Na_2CO_3 + SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 + CO_2$ $Si_2 + 4Cl_2 \rightarrow 2SiCl_4$ [12]
	VI. Organikus makromolekulák leépülése a főkötőerők szétválása következtében	Cellulóze, keményítő [9, 13]



vagy pedig úgy, hogy különböző komponensekből képződnek kémiai vegyületek pl.



### III. Kísérleti és munkaprogram

#### 1. A kísérleti rezgőmalom

Annak érdekében, hogy az őrlött anyaggal nagy aprítási energiák legyenek közölhetőek és a kísérleti eredmények az üzemi praxisnak megfelelőbbek legyenek, az őrlési kísérleteket egy nagyüzemi rezgőmalommal (*Humboldt—Palla 35 U*) végeztük el.

Maga az őrlés csatlós-edényekben történt, amelyeket az alsó őrlőcső mindkét végén erősítettünk fel. E 250 mm belső átmérőjű, 7 l űrtartalmú zárt edények térfogatának kb. 2/3-át 25 mm-es golyókkal töltöttük meg. A golyók és a malompáncélzat anyaga kemény mangánacél vagy korund volt. A következőkben a mangánacél golyókkal való őrlést mint *E*-őrlést, a korundgolyókkal való őrlést pedig mint *K*-őrlést jelöljük.

#### 2. Az őrlés nyersanyaga

Az őrlésre kerülő ásványok kiválasztása több szempont alapján történt. A kvarc és a rutil nagy keménységű és nem hasad. A galenit és kriolit kis keménységű és jól hasad. A magnetitet azért választottuk, hogy a finomőrlésnek a mágneses sajátságokra való hatását vizsgálhassuk. A kvarcnak és kriolitnak inverziós pontjai (allotróp módosulatai) is vannak. Az őrlésre feladott ásványokat 0,2 mm-re előaprítottuk, és a 0,06 mm-nél finomabb részt eltávolítottuk, úgyhogy a következőkben „nullamintaként” jelölt feladás mindenkor 0,2 ÷ 0,06 mm szemnagyságú volt.

#### 3. A kísérletek lefolytatása

Az őrlések közel azonos kísérleti viszonyok mellett történtek. A malom fordulatszám  $n = 1000/\text{perc}$  volt 10 mm lengési amplitúdó mellett. Egy-egy őrlési kísérlet kezdetén meghatározott (500 ÷ 1800 g között változó) mennyiségű nulla minta került feladasként az őrlőedénybe. E mennyiséget az ásvány fajsúlyja szerint, továbbá a kísérlet folyamán kiveendő részminták száma és mennyisége szerint választottuk meg.

Meghatározott időközönként az őrlést megszakítva az őrleményből mintát vettünk, amit légmentesen záródó plasztikedénybe helyeztünk.

A maradványt az őrlődénybe visszaöntve a következő részmintavételig tovább őrlöttük. Ilyen módon az őrlés előrehaladásával a kísérleti anyag mennyisége az őrlődényben fokozatosan csökkent. Ezáltal a kísérlet végén nagyobb a fajlagos erőhatás az anyagra, mint kezdetben. Változatlan anyagmennyiség esetében hosszabb ideig tartó őrlés okozott volna az őrlemény sajátságaiiban azonos változást.

#### IV. Kísérleti eredmények

##### 1. Általános megjegyzés

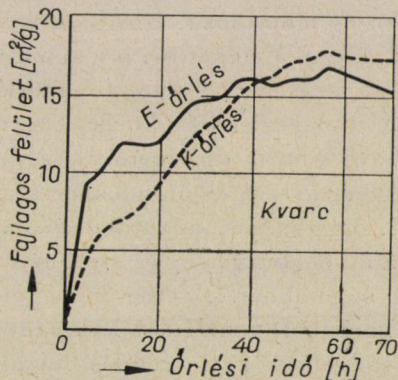
Az őrlési kísérletek folyamán a rezgőmalom felmelegedett. 6÷8 órás őrlési idő múlva érte el a hőmérséklet az egyensúlyi állapotát. A mangánacél golyókon alkalmazott hőfokérzékeny festékek színváltozása alapján ez kb. 90 C° volt. Vagyis a mechanikaiak mellett termikus energiákkal is számolni kell a kísérleti eredmények megítélésékor.

##### 2. Felületmérés

Az őrleményminták fajlagos felületét a Ströhlein-cég areaméterével, az egyszerűsített BET gázadszorpciós módszer alapján határoztuk meg.

Meghatározott őrlési idő múlva a finomőrlés határához jutottunk, ahol a felület további növekedése megszűnt. Ekkor tehát a szemcseaprózódás és a szemcsenövekedés között egyensúlyi állapot (az őrlési egyensúly) jelentkezik. A finom szemcséket a van der Waals-erők durvább szemmé egyesítik, amely újra aprítódik, majd ismét agglomerálódik stb. A legfinomabb szemcsék durvább agglomerátummá való összeállása jól látható 225-szörös nagyítású szemcsecsiszolatokon.

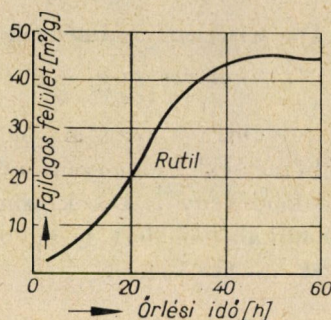
Kvarccal kb. 50 h őrlési idő múlva elérjük a maximális 16÷17 m<sup>2</sup>/g felületet (1. ábra). Az E-őrlés már rövid őrlési idő múlva fellépő felületi ingadozásokat mutat, amelyek agglomerátumképződéssel magyarázhatók. A K-



1. ábra. A finomőrlés befolyása a kvarcőrlemény fajlagos felületére

őrlés a várakozásnak megfelelően kisebb fajlagos felületeket ad, de csak kb. 40 óránál kisebb őrlési idők mellett; hosszabb őrlésnél a felület még nagyobb lesz, mint az *E*-őrlésé.

A korundgolyók kisebb fajsúlya miatt ui. lényegesen gyengébb az agglomerátumképződés, ami az őrlés előrehaladásával még le is csökken. Ez lehet az oka a *K*-őrlés nagyobb végső felületértékeinek is.



2. ábra. A finomőrlés befolyása a rutilőrlemény fajlagos felületére

A kvarccal ellentétben a *rutil* — noha keménysége és hasadása a kvarcéval közel azonos — nem mutat agglomerálódásra hajlamot. A felületgörbéjének lefutása ezért simán folyamatos; 45 h múlva érte el a maximális ( $\approx 45 \text{ m}^2/\text{g}$ ) értéket (2. ábra).

### 3. Röntgen-finomstruktúra vizsgálatok

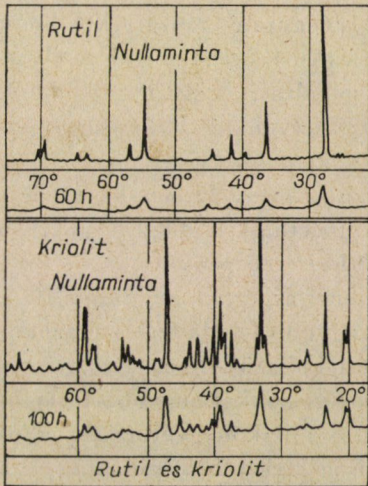
A röntgenelhajlási diagramokból látható, hogy az őrlés előrehaladásával az elhajlási vonalak szélesedése jár együtt, a vonalmagasságok csökkenésével és a felezőszélességek növekedésével.

A *rutilon* ( $\text{TiO}_2$ ) és *krioliton* ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) hosszabb őrlési idő múlva az említett szélesedési jelenség mutatkozik, a rutilon valamivel erősebb mértékben, mint a krioliton (3. ábra). Mindkét ásvány vonalszélesedéséből a szemcsepektrum változására és az eredeti térrács finomőrlés utáni megzavarására lehet következtetni. A vonalszélesedés következtében a közel szomszédos vonalak feloldásában erős romlás észlelhető.

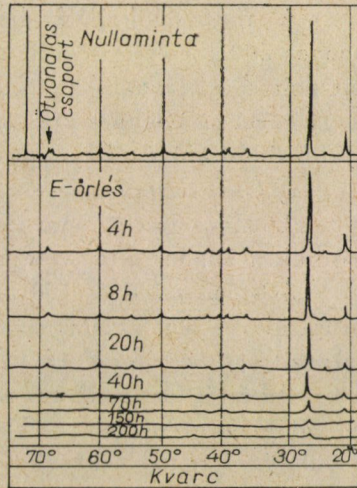
A kvarc és rutil keménysége és hasadóképessége közel azonos, a *kvarc* ( $\text{SiO}_2$ ) röntgenelhajlási diagramjain a rutillal ellentétben mégsem lép fel vonalszélesedés, csupán a vonalmagasság és ezzel az integrális vonalintenzitás csökken (4. ábra). Legvilágosabban követhető ez a jelenség a röntgenelhajlási diagram legerősebb reflexű (101) vonalán. A kvarc integrális vonalintenzitásának csökkenését nyilvánvalóan a finomőrlés folyamán fokozatosan mind nagyobb mennyiségben képződő röntgenamorf kvarcfázis fellépése okozza.

Kvantitatív intenzitásmérések a három legerősebb interferenciavonalon igazolják, hogy a vonalak egymás közti intenzitásvisszonya az őrlési idő függvényében ugyanaz marad. Ez érvényes mind az E-őrlésre, mind a K-őrlésre.

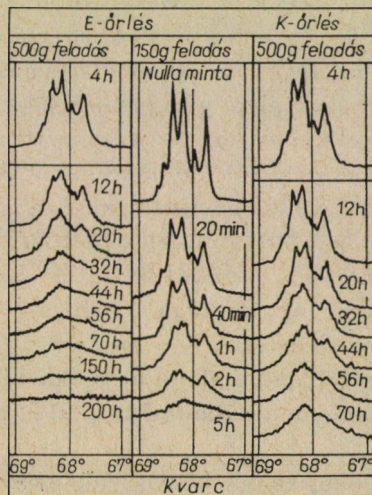
A kvarc térrácsának megítélésében tipikus és érzékeny mutatóként a röntgenelhajlási diagramján észlelhető jellegzetes ötvonalas csoport használható. Az ötvonalas csoport különleges felvételi körülmények mellett kapott röntgenelhajlási diagramjaiból (5. ábra) a következők olvashatók le:



3. ábra. A finomőrlés befolyása a rutil és kriolit röntgenelhajlási diagramjára



4. ábra. A finomőrlés befolyása a kvarc röntgenelhajlási diagramjára



5. ábra. A finomőrlés befolyása a kvarc ötvonalas csoportjára

a) Megerősítik az eddigi eredményt, amely szerint az őrlés előrehaladásával a kvarcon vonalszélesedés nem, hanem csupán a vonalmagasság csökkenése jelentkezik.

b) A korund-, illetve acélgolyókkal való őrlés összehasonlítása világosan mutatja, hogy a *K*-őrlés a kvarc vonalintenzitását kevésbé csökkenti, mint az *E*-rőlés.

Mivel mindkét őrlésmóddal, mint már előbb láttuk, közel azonos fajlagos határfelülethez jutunk, a kíméletesebb *K*-őrléssel nyilván kevesebb amorf kvarcrészleget kapunk, mint a nagyobb energiájú *E*-őrléssel.

A röntgenelhajlási diagramok továbbá világosan mutatják, hogy azonos 500 g mennyiségű feladás mellett a *K*-őrlés 70 h őrlési idővel ad olyan intenzitásgörbét, amelyet az *E*-őrlés 32 h-val szolgáltat. Nyilvánvaló ebből, hogy közel azonos rácssajátságok eléréséhez korundgolyókkal kb. kétszer hosszabb őrlési idő szükséges, mint acélgolyókkal.

c) Összehasonlítva — egyébként változatlan kísérleti viszonyok mellett — az 500 g és 150 g mennyiségű feladások röntgenelhajlási diagramjait, jól kitűnik a feladás mennyiségének befolyása az őrlési eredményre.

5 h őrlési idő és 150 g feladás azonos intenzitásgörbét ad, mint 70 h őrlési idő és 500 g feladás, vagyis háromszor nagyobb feladás esetén azonos intenzitásgörbe eléréséhez 12-szer hosszabb őrlési idő szükséges.

Az őrlődényben az ásvány mechanikai kezelése sokkal nagyobb fajlagos energiájú és intenzívebb — vagyis az ásvány sajátságainak megváltoztatásához rövidebb időre van szükség — kis feladási mennyiségek esetében, mint nagyobb mennyiségek esetében.

A magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) őrlésekor mindkét őrlési módnál az őrlési idő előrehaladásával az őrlemény fokozatosan mindinkább vörösre színeződik. Ez az optikai jelenség a magnetit kémiai változására utal. A röntgenelhajlási diagramokon ennek megfelelően a már megismert vonalszélesedés mellett új vonalak is jelentkeznek, amelyek hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) vonalakként azonosíthatók. (6. és 7. ábra). *K*-őrlésnél ezek jóval gyengébben képződnek, mint *E*-őrléssel.

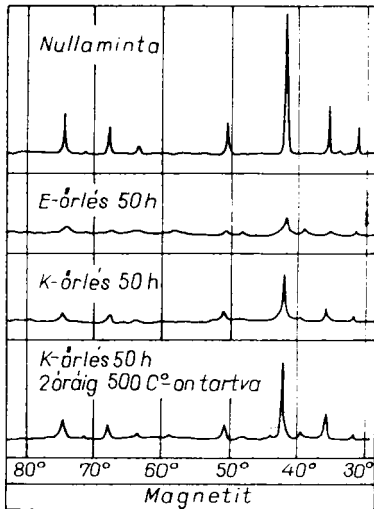
*K*-őrléssel 50 h idővel kapott magnetitőrlemény mintáján a rácszavarok megszüntetése céljából hőkezelést alkalmaztunk: Vákuumcsőben  $10^{-3}$  Torr nyomáson két óra hosszat  $500^\circ\text{C}$ -on tartottuk a mintát. A röntgendiagram ezután élesebb vonalakat mutatott, a felezőszélesség csökkent és a vonalhosszak növekedtek, de mindez — amint felületméréssel kimutatható volt — nemcsak a rácshibák „meggyógyulásának”, hanem a fajlagos felület csökkenésének is következménye lehetett.

Hogy a mintaanyag fajlagos felülete ne csökkenjen, a hőkezelést alacsonyabb hőmérsékleten és nagyobb vákuumban ( $\approx 10^{-4}$  Torr) hosszabb időn át kellett volna alkalmazni.

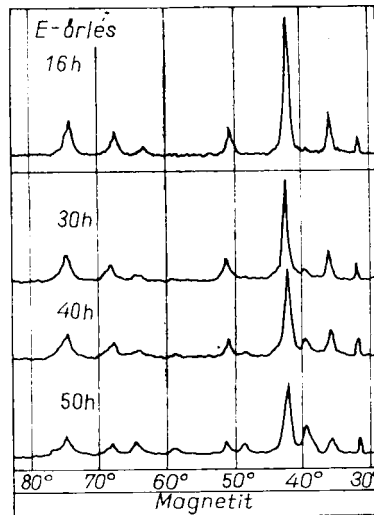
A röntgenelhajlási diagramból közvetlenül nem állapítható meg, hogy vajon az  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  fázis, a hematit mellett a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  fázis, a maghematit is



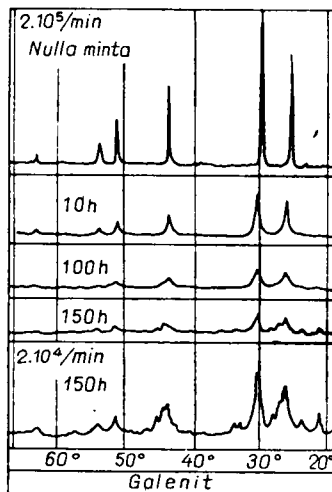
jelen van-e? Ezért porcsiszolatokat készítettünk és azokat ércmikroszkóppal vizsgáltuk. E vizsgálat szerint a magnetit őrlésekor hematit mellett maghemit is képződik. A magnetit oxidálódás okozta kémiai változása mindkét őrlési módnál már 30 perces idő múlva röntgenografikusan megállapítható. Az  $Fe_2O_3$ -tartalom fokozatos növekedése az érzékenyebb mérési pontossággal felvett diagramokon jól követhető. A különböző fázisok jelentkezése a magnetit 50 h őrlési időhöz tartozó röntgenelhajlási diagramján jól kivehető.



6. ábra. A finomőrlés befolyása a magnetit röntgenelhajlási diagramjára



7. ábra. A finomőrlés befolyása a magnetit röntgenelhajlási diagramjára



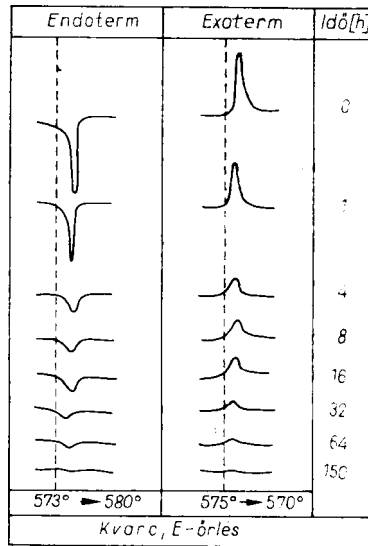
8. ábra. A finomőrlés befolyása a galenit röntgenelhajlási diagramjára

A galenit röntgenelhajlási diagramjain a vonalszélesedés igen jól megfigyelhető (8. ábra). A galenit plasztikus sajátságai miatt finomőrlésekor igen erős rácszavarokra számíthatunk. A röntgenelhajlási diagramban fellépő vonalszélesedések főleg rácszavarok következményének tekinthetők. Hosszabb őrlési idő múlva új vonalak jelennek meg, amelyek az anglezit ( $\text{PbSO}_4$ ) vonalai-ként identifikálhatók. A galenitnak „Spexmixerben” való őrlésekor oxidálódás nem lép fel. A galenit anglezitté oxidálódása nyilvánvalóan csak intenzív és hosszantartó finomőrlésnél következik be.

A röntgenografikus észlelést porcsiszolat ércmikroszkópos vizsgálata is igazolja.

#### 4. Differenciál-termoanalitikus vizsgálatok

A kvarc és kriolit röntgenelhajlási felvételeivel párhuzamosan differenciál-termoanalízist is végeztünk. A kvarc különböző hőmérsékletgörbéjének



9. ábra. A finomőrlés befolyása a kvarc DT-görbéjére

(DT-görbéjének) endoterm és exoterm lefutása észlelhető különböző őrlési időtartamoknál (9. ábra). A kvarc röntgenvonalaival összhangban a DT-görbék magassága is csökken az őrlési idő előrehaladásával. Ez a jelenség is az őrlési idővel fokozatosan növekvő amorf kvarcfázis képződésére utal, ami a röntgenografikus eredményeket megerősíti.

A kvarccal ellentétben a kriolit DT-görbéit a finomőrlés alig befolyásolja. A kísérleteket a *Berlini Műszaki Egyetem Ásványelőkészítési Intézetében* doktorandusként dolgozó munkatársam, Dipl.-Ing. Lindner végezte.

A nagyszámú vizsgálati eredmény értékelése még folyamatban van. Az eddigi eredményekből is nyilvánvaló azonban, hogy a rezgőmalomban való finomőrlés területén igen érdekes problémák adódnak, amelyek a gyakorlatban is bizonyára jelentőségre tehetnek szert.

## IRODALOM

1. HEDVAL, J. A.: Einführung in die Festkörperchemie. Friedr. Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1952, 48.
2. SMEKAL, A. G.: HEDVAL, J. A. *Proceedings of the Intern. Symposium on the Reactivity of Solids Göttingen* (1952), 131. In *Zur Struktur und Materie der Festkörper*. Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg 1955; 228—229.
3. PETERS, K.: Mechanochemische Reaktionen In RUMPF, H.: *Symposion Zerkleinern*; VDI-Verlag, Weinheim 1962.
4. MATHIAK, H.: Ein Beitrag zur Gewinnung von Kohlenharzen. Dissertation, Technische Universität Berlin 1963; 52.
5. NAESER, G.—SCHOLTZ, W.—FIEDLER, A.: Änderung des Energie-inhaltes von Kochsalz, Zinkoxyd und Kupferpulver in Abhängigkeit von der Mahldauer, ein Beispiel zur Frage der mechanische Aktivierung und Passivierung von festen Stoffen. *Kolloid-Zeitschrift* 188 (1963), 147—151.
6. NAESER, G.—SCHOLTZ, W.—FIEDLER, A.: Zur Frage der mechanischen Aktivierung und Passivierung: Einfluss des Mahlverfahrens und des Mühlenwerkstoffes auf das Sintern von keramischen Oxyden. *Ber. DKG* 39 (1962), 280—285.
7. SCHNÜRPEL, W.: Diplomarbeit. Institut für Aufbereitung, TU Berlin 1964 (unveröffentlicht).
8. NAESER, G.—SCHOLTZ, W.: Die Aktivierung und Passivierung von chemischen Reaktionen und Sintervorgängen durch eine mechanische Bearbeitung. *Ber. DKG* (1962), 106—114.
9. DETERS, W.: Untersuchungen über die mechanochemischen Effekte bei der Schwingmahlung von Cellulose und Celluloseacetat (Dissertation). TH für Chemie Leuna—Merseburg 1961.
10. TALBOT, J. H.—KEMPIS, E. B.: Der Einfluss der Vermahlung auf Quarz-Teilchen. *Nature* 197 (1963), 66.
11. NAESER, G.—SCHOLTZ, W.: Der Einfluss einer mechanischen Bearbeitung auf das Reaktionsvermögen von festen Stoffen. *Kolloid-Zeitschrift* 158 (1958), 1—8.
12. KÖSTER, A.: Über eine präparative Methode zur Darstellung flüchtiger Chloride. *Angewandte Chemie* 69 (1957), 563.
13. BISCHOF, K.: Untersuchungen über den Schwingmahl- und umbau von Polymethacrylsäuremethylester und Polystyrol (Dissertation). TH für Chemie Leuna—Merseburg 1960.