

einer festen Verbindung durch ihre Formel und ihre Gleichgewichtsdaten gegeben ist. Dabei wird vergessen, daß die Technik in vielen und wichtigen Fällen ihr Hauptinteresse auf Geschwindigkeitsfaktoren legt und legen muß. Es kann daher nicht genügend oft betont werden, daß dabei die Oberflächenart und ihre Aktivität eine grundlegende Rolle spielen. Wir wissen heute, daß physikalische und chemische Vorgänge an Oberflächen anders verlaufen als im Innern, und daß die Aktivierungsenergien solcher Vorgänge an irgendwie unsymmetrischen Stellen erniedrigt sind. Schmelzen, Umwandlung, Diffusion und Reaktion finden an Oberflächen oder sonstigen Strukturumstetigkeiten daher leichter (bei niedrigerer

Temperatur) statt als im Innern. Bei Reaktionen spielen dabei die Keimbildung und die an Keimen erzeugten Phasengrenzen eine wichtige Rolle. Ähnliche Verhältnisse treten an Stellen auf, an denen Fremdatome eingelagert oder Verunreinigungen eingemischt sind. An Hand von Erhitzungsversuchen von CaCO_3 und FeS_2 wird gezeigt, daß ähnliche Einflüsse auf die thermische Zerfallsgeschwindigkeit sehr leicht nachzuweisen sind.

* * *

Die Untersuchungen wurden ermöglicht durch Unterstützung des *Chalmersschen* Forschungsfonds.

Eingeg. 6. November 1942. [A. 56].

Analytisch-technische Untersuchungen

Beitrag zur photometrischen Kobalt-Bestimmung in Stählen*)

Von Dipl.-Ing. ERICH STENGEL, Fried. Krupp A.-G., Essen

Die kriegsbedingte schärfere analytische Überwachung der Stahlerzeugung machte auch für die Kobalt-Bestimmung die Einführung eines möglichst schnellen und allgemein anwendbaren Verfahrens notwendig. Hierfür schienen die photometrischen Verfahren besonders geeignet. Daher wurden zunächst die bisher bekanntgewordenen photometrischen Methoden im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit für das vielseitige Programm eines Edelstahlwerkes mit Hilfe eines Polarisationsphotometers überprüft.

Bei Anwendung des Verfahrens von *Bischof* u. *Geuer*¹⁾, die die rosafarbene Kobaltamin-Verbindung zur Messung mit

Tabelle 1.
Eichfaktoren für
Co-Gehalte von 0,1–5%.
Küvette 50 mm.

Kobalt %	Ex- tinktion E	Eichfaktor f = % Co E
0,1	0,083	3,0
0,3	0,076	4,0
0,5	0,100	4,7
0,7	0,137	5,1
0,9	0,165	5,5
1,1	0,190	6,0
1,5	0,252	6,0
2,0	0,330	6,0
3,0	0,495	6,1
5,0	0,810	6,2

Hilfe des *Pulfrich*-Photometers benutzen, fallen die Ergebnisse im Bereich von 1% Co und darunter erheblich zu hoch aus. Der von Vff. ermittelte „Eichfaktor 6,0“ stützt sich auf eine Versuchsreihe, die Co-Gehalte von 0,8–8,9% einschließt. Dabei steigt dieser Faktor aber von 5,5 bis 6,2 an. Es lag daher die Vermutung nahe, daß der Faktor für die niedrigen Gehalte kleiner sein müßte. An reinen Kobaltchlorid-Lösungen wurden diese Verhältnisse weiter überprüft (Tab. 1).

Die Ergebnisse zeigen, daß erst bei Gehalten über etwa 1% Co der Faktor 6,0–6,1 benutzt werden kann, während die niedrigeren Gehalte kleinere Faktoren erfordern. Die Eich-

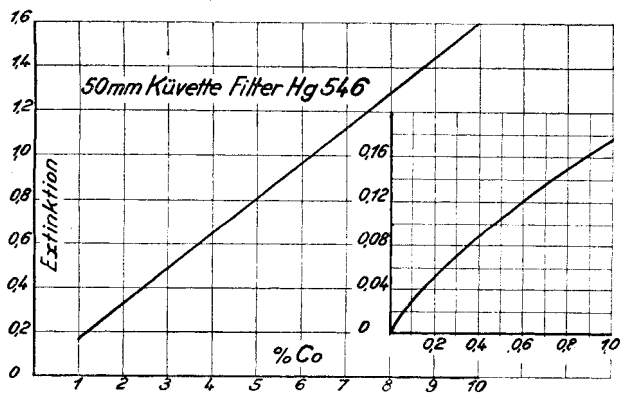


Abb. 1. Eichkurve für die Co-Bestimmung nach *Bischof* u. *Geuer*.

kurve ist daher auch nicht eine Gerade, sondern zumindest bis 1% eine leicht gekrümmte Linie, wie Abb. 1 zeigt.

Eine Versuchsreihe mit Elektrolyteisen, dem steigende Co-Mengen zugesetzt wurden, wurde mit Hilfe der Eichkurve bzw. dem Faktor 6,0 ausgewertet (Tab. 2).

Diese Gegenüberstellung zeigt nochmals deutlich, daß bei Gehalten unter 1% Co nur die mit der Eichkurve erhaltenen Werte brauchbar sind.

Bezüglich der Begleitelemente ist bei der üblichen Zusammensetzung der legierten Stähle nur mit Mangan und Nickel im Zinkoxyd-Filtrat zu rechnen. Die Färbung des

Nickelammonium-Salzes stört; dieser Einfluß macht sich schon ab 1% Ni geltend und muß durch Aufstellung einer Eichkurve festgelegt werden. Die dem Ni-Gehalt entsprechende Extinktion ist aus der Eichkurve zu entnehmen und in Abzug zu bringen. Mangan, das sich bei der Oxydation als Braunstein ausscheiden würde, wird durch den NH_4Cl -Zusatz in Lösung gehalten. Der Mn-Gehalt darf aber nicht sehr hoch sein: bei 2% Mn tritt eine leichte Trübung auf, die das Messen unmöglich macht; bei Zugabe der doppelten Menge NH_4Cl ist bei 2% Mn noch eine klare Lösung zu erhalten. Höhere Gehalte machen die Bestimmung unsicher. In reinen Co-Stählen kommen Mn-Gehalte dieser Höhe nicht in Frage. Bei einer allgemeinen Anwendung dieses Verfahrens ist dieser Punkt aber zu beachten.

Die schon von Vff. erwähnte Störungsmöglichkeit durch das Ansetzen von Sauerstoff-Bläschen an den Küvettenwandungen machte sich oftmals unangenehm bemerkbar.

Bei dem Verfahren von *Pinsl*²⁾ wird die Blaufärbung des Kobaltchlorids in stark salzsaurer Lösung mit Hilfe des *Pulfrich*-Photometers ausgewertet.

Bei der Verwendung dieses Verfahrens für den laufenden Betrieb zeigte sich im Bereich bis 5% Co, in dem mit gleichbleibendem Filtratanteil von 25 cm³ gearbeitet wird, daß die gemessenen Extinktionen bei Gehalten um 1% Co und darunter schon sehr gering sind. Zur Erreichung einer größeren Genauigkeit wurde deshalb die Einwaage erhöht, u. zw. in der Weise, daß für Gehalte bis 1% Co 2 g, von 1–2,5% Co 1 g und von 2,5–5% Co 0,5 g Stahl verwendet wurden. Die auf diese Weise ermittelten Ergebnisse in Elektrolyteisen-Lösungen mit Kobaltchlorid-Zusätzen zeigt Tab. 3.

Tabelle 3.
Ergebnisse bei Erhöhung der Einwaage
für Gehalte unter 2,5% Co.

Einwaage	Extinktion Filter S 66 Küvette 150 mm E	Kobalt	
		vorhanden %	gefunden %
2	0,214	0,20	0,21
2	0,412	0,40	0,41
2	0,608	0,60	0,61
2	0,800	0,80	0,80
1	0,509	1,00	1,02
1	0,753	1,50	1,51
1	0,992	2,00	1,98

Zur Verringerung der Extinktionswerte unter Beibehaltung der Küvettenlänge von 150 mm für den Bereich von 5–15% Co schreibt *Pinsl* eine abnehmende Anteilmenge des Zinkoxyd-Filtrats zur Weiterverarbeitung vor. Es bestehen aber keine Bedenken, auch kürzere Küvetten zu benutzen, da diese ja mit Deckgläschen verschließbar sind und infolgedessen eine Belästigung durch Salzsäure-Dämpfe während des Photometrierens vermieden werden kann. Dadurch umgeht man aber das Abpipettieren verschiedener Filtratmengen und das notwendige genaue Ergänzen der abgenommenen Filtratmenge auf 25 cm³ mit Wasser. In diesem Bereich wurde daher

*) Vorgetragen auf der gemeinsamen Kriegsarbeitstagung der Arbeitsgruppe für analytische Chemie des VDOh und der FBBK der Dechema am 23.–24. Oktober 1942 in Frankfurt a. M.

²⁾ Diese Ztschr. 54, 238 [1942].

²⁾ Arch. Eisenhüttenwes. 13, 335 [1940].

mit der 50-mm-Küvette und mit einem gleichbleibenden Filtratanteil von 25 cm³ gearbeitet.

Schließlich wurden schon ab etwa 15% Co statt ab 20% Co die Hagephot-Lampe und Filter Hg 578 benutzt und dafür für die Gehalte von 15—25% Co 1 g der Probe eingewogen, so daß die Extinktionen schon in die Größenordnung von 0,7 fallen. Irgendwelche Schwierigkeiten infolge Erhöhung der Einwaage auf 2 bzw. 1 g konnten im Gegensatz zu den Angaben von *Pinsl* nicht bemerkt werden.

Die durch Mangan hervorgerufene leichte Braunfärbung läßt sich nach *Pinsl* durch Zugabe von Zinnchlorür vermeiden; selbst Mn-Gehalte bis zu 20% stören dann nicht. Die Eigenfärbung des Nickelchlorids dagegen ergibt unter den vorliegenden Arbeitsbedingungen in Übereinstimmung mit *Pinsl* bei 0,5 g Einwaage und 150-mm-Küvette eine Extinktion von 0,012 je 10% Nickel, die in Abzug gebracht werden muß.

Diese Korrektur kann man aber beim Arbeiten mit dem Filter S 66 umgehen, indem man in den anderen Strahlengang statt der Wasserküvette eine Küvette mit einer Kompensationslösung bringt, die in gleicher Weise wie die Vergleichslösung vorbereitet, aber statt mit konz. Salzsäure mit Wasser aufgefüllt wird. Dieser Weg läßt sich beschreiten, da die Nickel-Färbung

Tabelle 4. Ausschaltung des Ni-Einflusses durch Kompensation.

Einwaage g	Küvette mm	Ni %	Extinktion	Kobalt	
				vorhanden	gefunden
2	150	50	0,128	0,1	0,12
2	150	50	0,513	0,5	0,51
1	150	50	0,982	2,0	1,97
1	50	50	0,663	4,0	4,0
0,5	50	50	0,659	8,0	7,95
0,5	50	50	1,273	16,0	15,9

mit konz. Salzsäure keine Extinktionserhöhung gegenüber der wäßrigen Lösung ergibt, und die leichte Eigenfärbung des Kobaltchlorids in wäßriger Lösung noch keine meßbare Extinktion

zeigt. Die Ergebnisse der Untersuchung einiger Stahlproben mit bekannten Co- und Ni-Zusätzen unter Anwendung der Kompensation bewiesen die Brauchbarkeit dieses Arbeitsganges, der besonders bei unbekannten Ni-Gehalten einfacher ist.

Beim Arbeiten mit dem Filter Hg 578, also bei Gehalten über etwa 15% Co, kommt eine Kompensation jedoch nicht in Frage, da hier die Eigenfärbung der wäßrigen Kobaltchlorid-Lösungen schon eine merkbare Extinktion bewirkt. In diesem Falle muß eine Korrektur durch Abzug der Nickel-Extinktion erfolgen. Diese wird sich aber auf wenige Fälle beschränken, da eine meßbare Extinktion erst bei 20% Ni auftritt. Der Abzug beträgt bei Ni-Gehalten über 20% für je 10% Ni bei 0,5 g Einwaage 0,0015 (150-mm-Küvette).

Trotz der Brauchbarkeit dieses Verfahrens befriedigt es nicht völlig, da konz. Salzsäure erforderlich ist, die bei Serienbetrieb und im Schnelllaboratorium bei aller Vorsicht nicht angenehm ist.

Dasselbe gilt für das Verfahren von *Dietrich*³⁾, das auf dem gleichen Prinzip beruht. *Dietrich* arbeitet mit dem Polarisationsphotometer „Leifo“. Die offenen Tauchgefäße dieser Apparatur machten das Arbeiten mit konz. Salzsäure überhaupt unmöglich. Aber auch nach Einführung einer Abschlußkappe aus Kunststoff mit genau passender Führung für den Eintauchstab fielen die Versuche nicht befriedigend aus, da beim Einstellen des Eintauchstabes auf die erforderliche Schichtdicke vom Nullpunkt aus die stark salzsaure Lösung mit hochgezogen wurde, die die Abschlußkappe außen verschmutzte. Dadurch kamen doch wieder Säuredämpfe in das Gehäuse der Apparatur⁴⁾. Da unsere Betriebslaboratorien nur mit „Leifo“ ausgerüstet sind, war das Verfahren für diese weniger geeignet⁵⁾.

Inzwischen hatten wir uns schon mit anderen Möglichkeiten zur photometrischen Co-Bestimmung befaßt und schließlich auf das von *Tomula*⁶⁾ angegebene Aceton-Verfahren zurückgegriffen, das auf der Löslichkeit des Kobalt-Ammoniumrhodanids in Aceton mit tiefbauer Farbe beruht. Neuerdings verwandte *Uhl*⁷⁾ diese Reaktion zur Kali-Bestimmung über Kaliumkobaltnitrit, und kürzlich gab *Mader*⁸⁾ auch ein hierauf beruhendes Verfahren zur Analyse von Stählen an, wobei er ein Weka-Photozellenphotometer benutzt. Da beim Erscheinen dieser letzten Arbeit das Aceton-Verfahren sich bei uns schon im Betriebe⁹⁾ bewährt hatte, können wir die Ergebnisse dieser Arbeit nur vollauf bestätigen.

Leider läßt sich bei der Aceton-Methode das Trennungsverfahren mit Zinkoxyd nicht vermeiden, da das Eisen außerordentlich störend wirkt und bei seiner Menge auch nicht einwandfrei durch Zugabe von Pyrophosphat oder Natriumfluorid maskiert werden kann.

Die Absorptionskurve einer Lösung des Kobalt-Ammoniumrhodanids in Aceton zeigt Abb. 2. Danach liegt die größte Absorption im Wellengebiet 610 mμ. Da man infolge der starken Absorption beim Benutzen des Filters S 61 bei höheren Co-Gehalten die Lösung schon unerwünscht stark verdünnen und bei sehr geringer Schichtdicke

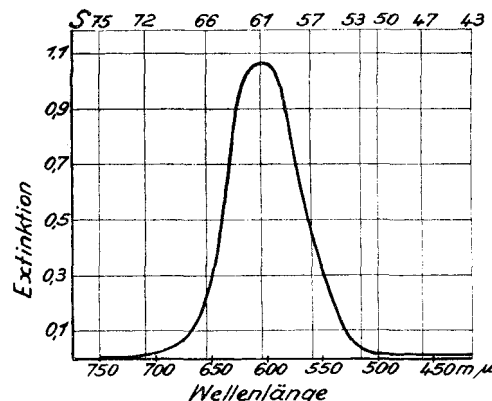
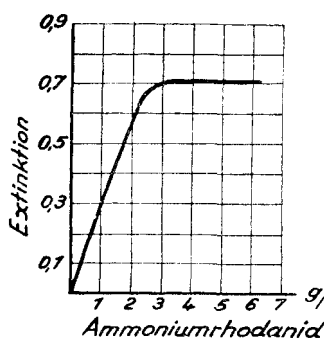


Abb. 2. Absorptionskurve einer Lösung enthaltend in 100 cm³: 0,25 mg Co, 50 cm³ (CH₃)₂CO, 5 g NH₄CNS, Rest H₂O; Küvette: 150 mm (Polaphot).

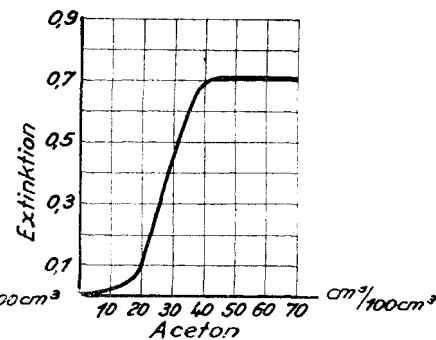
messen muß, wurde in einem Wellengebiet etwa halb so starker Absorption dafür aber im monochromatischen Licht der Quecksilberdampflampe unter Benutzung des Filters Hg 578 gearbeitet. Hierdurch konnte ein genügender Co-Bereich ohne praktische Schwierigkeiten umfaßt werden. Außerdem hat dieses Wellengebiet noch den Vorteil, daß bei Anwesenheit von Ni die Störungen geringer sind als im Gebiet des Filters S 61.

Die Farbtiefe der blauen Lösung ist bei gleichen Co-Gehalten in gewissem Umfang abhängig von der Menge des Acetons und des Ammoniumrhodanids in der Lösung. Diese Abhängigkeit wurde an einigen Versuchsreihen festgelegt. Hierzu wurden Kobaltchlorid-Lösungen einerseits mit gleichen Mengen Ammoniumrhodanid und steigenden Anteilen Aceton (0,798), andererseits mit gleichen Aceton-Mengen und steigenden Ammoniumrhodanid-Mengen versetzt, mit Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt und gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 und 4 zusammengefaßt.



100 cm³ Endlösung enthält:
0—7 g NH₄CNS
1 mg Co als Chlorid
50 cm³ (CH₃)₂CO
Rest: H₂O.
Filter Hg 578.
Küvette: 50 mm.

Abb. 3. Abhängigkeit der Farbtiefe von der Menge Ammoniumrhodanid.



100 cm³ Endlösung enthält:
0—70 cm³ (CH₃)₂CO
1 mg Co als Chlorid
5 g NH₄CNS
Rest: H₂O.
Filter Hg 578.
Küvette: 50 mm.

Abb. 4. Abhängigkeit der Farbtiefe von der Aceton-Menge.

Mit steigendem Ammoniumrhodanid-Gehalt nimmt die Farbtiefe schnell zu und erreicht bei etwa 4 g ihr Maximum. Steigender Aceton-Gehalt bewirkt ebenfalls starke Zunahme der Färbung. Bei etwa 50 Vol.-% Aceton ist das Maximum erreicht. Um eine von kleinen Schwankungen in jeder Hinsicht unabhängige Farbtiefe sicherzustellen, wurde deshalb für die Bestimmung eine Zugabe von 5 g Ammoniumrhodanid und 55 cm³ Aceton je 100 cm³ Lösung festgelegt. Das Farbmaximum tritt sofort auf und ändert sich auch nach 1 h nicht; diese Unabhängigkeit von der Zeit ist besonders günstig für Serienuntersuchungen. Schließlich konnte festgestellt werden, daß die Färbung im Gebiet von 20° bis etwa 30° gegen eine Temperaturänderung praktisch unempfindlich ist.

³⁾ Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltech., 20, 600 [1941].

⁴⁾ Neuerdings von *Leitz* hergestellte verschleißbare Gefäße vermeiden diese Mängel.

⁵⁾ Chem. Laboratorien Fried. Krupp A.-G., Essen, Unveröffentlichte Versuche.

⁶⁾ Z. analyt. Chem., 83, 6 [1931].

⁷⁾ Benda 123, 322 [1942].

⁸⁾ Diese Ztschr., 55, 206 [1942].

Die Aufstellung einer Eichkurve nach dem endgültig festgelegten Arbeitsverfahren erfolgte mit Elektrolyt-eisen unter Zugabe steigender Kobaltchlorid-Mengen. Sie hat einen gradlinigen Verlauf (Abb. 5).

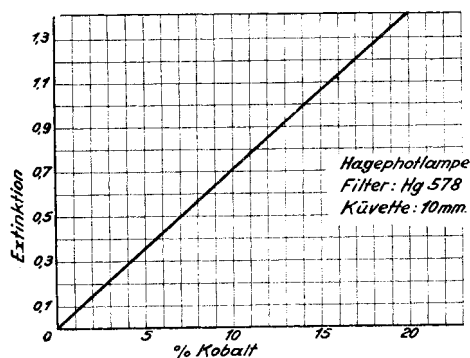


Abb. 5. Eichkurve zur photometrischen Co-Bestimmung nach dem Aceton-Verfahren.

gen⁹⁾ ist bekannt, daß Ni im Gegensatz zu Co mit Ammoniumrhodanid keine Komplexverbindungen bildet, die in organischen Flüssigkeiten unter starker Färbung löslich sind, sondern Doppelsalze, die den Lösungsmitteln nur die Farbe der Ni-Ionen erteilen. Daher schien eine Ausschaltung des Ni-Einflusses durch Kompensation aussichtsreich.

Eigene Versuche jedoch zeigten, daß die Grünfärbung wäßriger Nickelchlorid-Lösungen, die sich schon durch Zugabe von Ammoniumrhodanid vertieft, bei Zugabe von Aceton eine weitere Änderung erfährt, die zu einer meßbaren Extinktionserhöhung führt. Deshalb ist das Kompensationsverfahren nicht zu empfehlen. Die durch Ni bedingte Extinktion, die gegebenenfalls in Abzug zu bringen ist, wurde an reinen Ni-

Die Ergebnisse können daher auch mit Hilfe eines einzigen Faktors berechnet werden. Mäßige Mn-Gehalte stören die Bestimmung überhaupt nicht, erst Gehalte von etwa 10% bedingen eine geringe Extinktionserhöhung, die aber bis etwa 20% praktisch belanglos ist. Ni dagegen stört infolge seiner Eigenfärbung in geringem Umfang. Auf Grund älterer Untersuchun-

Lösungen festgestellt. Sie beträgt unter den vorhandenen Arbeitsbedingungen bei 0,5 g Einwaage und 10-mm-Küvette je 10% Ni nur 0,0014, so daß praktisch überhaupt erst bei Gehalten über 10% Ni darauf Rücksicht genommen zu werden braucht.

Schließlich ergab sich folgende **Arbeitsvorschrift** für die Stahluntersuchung:

0,5 g der Probe — bei Co-Gehalten unter 1%, 1 g — löst man in einem bedeckten Becherglas oder Erlenmeyerkolben mit 40 cm³ Salzsäure (1+1), oxydiert mit einer gerade hinreichenden Menge Salpetersäure und dampft ohne Uhrglas bis fast zur Trockne ein. Bei hochgekohnten chrom-haltigen Stählen löst man besser mit 100 cm³ Salzsäure (1+1), kocht auf etwa 40 cm³ ein, oxydiert mit Salpetersäure ohne Überschuß und verdampft bis fast zur Trockne. Nach Zusatz von 20 cm³ Salzsäure (1+1) kocht man gut durch, bis die nitrosen Gase vertrieben sind, spült die Lösung in einen 250- cm³-Meßkolben — bei Gehalten über 20% Co in einen 500-cm³-Meßkolben —, verdünnt auf etwa die Hälfte des Volumens und gibt vorsichtig und unter gutem Schütteln solange kleine Mengen aufgeschlämmtes Zinkoxyd hinzu, bis der Niederschlag eben gerinnt, und die überstehende Lösung klar ist. Dann füllt man zur Marke auf, mischt den Kolbeninhalt durch Schütteln und filtriert unter Verwendung eines dichten Rundfilters in ein trockenes Becherglas, wobei das erste durchlaufende Filtrat zu verwerfen ist. 25 cm³ des Filtrats gibt man in einen trockenen 100-cm³-Meßkolben, fügt 20 cm³ Ammoniumrhodanid (25%) und eine Messerspitze (etwa 0,02 g) Natriumfluorid (p.A.) hinzu und schüttelt den Kolbeninhalt durch. Nun füllt man mit Aceton bis fast zur Marke auf. Die entstehende Mischungswärme beseitigt man durch Einstellen in kaltes Wasser, füllt mit Aceton zur Marke auf und schüttelt die Lösung durch. Man photometriert mit Hilfe des Polaphots im monochromatischen Licht der Hagephotlampe unter Benützung des Filters Hg 578 gegen Wasser. Der Co-Gehalt ergibt sich aus der Eichkurve oder läßt sich berechnen nach:

$$c = m \cdot 14,2 = \% \text{ Co,}$$

bei 0,5 g Einwaage und 250 cm³ Ausgangsvolumen.

Nach diesem Verfahren wurden Stähle verschiedenster Zusammensetzung laufend untersucht. Eine Zusammenstellung einiger Ergebnisse zeigt Tab. 5, wobei die zum Vergleich angeführten gewichtsanalytischen Co-Werte teils mit Hilfe der Nitroso-β-naphthol-Fällung, teils elektrolytisch bestimmt wurden.

⁹⁾ A. Rosenheim u. H. Cohn, Ber. (tsch. chem. Ges. 33, 1113 [1900]; A. Rosenheim u. H. Haldschinsky, ebenda 34, 2050 [1901].

Tabelle 5. Ergebnisse der photometrischen Co-Bestimmung in Stählen nach dem Aceton-Verfahren.

Nr.	C	Si	Mn	P u. S	Al	Ni	Cr	Mo	W	V	Cu	Co	
												gew. %	photom. %
1	0,3	0,23	0,05	wenig	—	0,16	0,91	0,4	2,72	—	—	0,13	0,12
2	0,33	0,32	0,06	wenig	—	0,13	0,83	0,37	—	—	—	0,10	0,10
3	2,0	1,3	0,4	wenig	—	0,21	28,6	—	—	—	—	0,71	0,68
4	1,61	0,47	0,71	wenig	—	—	13,5	1,15	1,25	—	—	1,15	1,13
5	0,67	0,20	0,32	wenig	—	—	4,0	0,68	19,3	1,5	—	4,52	4,46
6	0,05	0,47	15,9	wenig	0,22	—	—	0,38	—	—	—	8,2	8,16
7	0,03	0,14	0,18	wenig	—	14,8	—	—	—	10,2	—	9,9	10,0
8	0,03	0,16	—	wenig	10,3	18,6	—	—	—	—	4,15	15,1	14,9
9	0,03	0,04	—	wenig	8,8	14,0	—	—	—	4,6	—	22,0	21,8
10	0,05	0,7	0,14	wenig	8,6	15,8	—	—	—	—	3,24	23,3	23,3
11	0,05	0,04	0,2	wenig	—	0,29	—	—	—	1,32	—	38,7	38,4
12	1,13	1,52	0,28	wenig	—	—	27,9	0,22	4,36	—	—	61,0	60,7

VERSAMMLUNGSBERICHTE

KWI. für medizinische Forschung, Heidelberg.

Colloquium am 23. November 1942.

Prof. Dr. A. Neuhaus, Darmstadt: Über „partiell-isomorphe“ Systeme. (Anomale Mischkristalle und orientierte Abscheidung.)

Bereits für das erste Beispiel einer Isomorphie, das von Mitscherlich 1821 bekannt gemacht wurde ($\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-KH}_2\text{AsO}_4$; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$), kann eine Definition von Isomorphie im Sinne strenger Gleichgestaltigkeit nach neueren Ergebnissen nicht aufrecht erhalten werden. Für das, was wir heute mit dem Begriff Isomorphie verbinden, wäre die Bezeichnung Homöomorphie treffender. Vortr. führte dann aus, welche Eigenschaften bei Vorliegen von Isomorphie bei den Partnern eines Mischsystems verwirklicht sein müssen. Zwischen der echten, dreidimensionalen Isomorphie und den Fällen zwei- und eindimensionaler Isomorphie, wie sie in den gesetzmäßigen Verwachsungen und orientierten Abscheidungen aus Natur und Laboratorium in zahlreichen Beispielen bekannt ist, stehen die Systeme sog. „anomaler Mischkristalle“. Fälle dieser pseudo-dreidimensionalen Isomorphie finden sich unter rein anorganischen, gemischt anorganisch-organischen und rein organischen Mischsystemen. An einigen bekannten Beispielen dieser drei Klassen wurde der kristall-chemische Aufbau untersucht und weitgehend aufgeklärt¹⁾.

Die allgemeinen Bedingungen für gesetzmäßige Verwachsung und Bildung anomaler Mischkristalle sind 1. metrische und 2. ener-

¹⁾ Vgl. hierzu diese Ztschr. 54, 527 [1941]. Weitere Literatur ebenda.

getische. Auf Diamant, der keine Restkräfte besitzt, ist keine Orientierung mehr möglich. Die energetischen, bindungsmäßigen Verhältnisse lassen sich etwa in folgendem Schema zusammenfassen (nur wenige Beispiele seien herausgegriffen).

Zwischen den in diesem Schema für eine Bindungsart als typisch geltenden Vertretern sind Mittersubstanzen möglich, wie z. B. PbS, das NaBr und FeAsS orientiert abscheiden kann. Eine derartige Verbindung trägt also von den elementaren Komponenten her die Keime solcher Betätigung in sich. Das Verknüpfungselement mit NaBr ist Pb, mit FeAsS aber S. In anderen Fällen ist Bindung über H-Brücken anzunehmen, wie bei CaCO_3 -Hydrochinon.

Nach einem Bericht über bekannte Systeme anomaler Mischkristalle, auf die bereits 1. c. eingegangen wurde, teilte Vortr. Ergebnisse neuerer Untersuchungen über rein organische Mischsysteme mit. Den ersten Anhaltspunkt über die Möglichkeit von pseudo-dreidimensionaler Isomorphie bieten meist Beziehungen der Mol-Volumina, so ist z. B. $V_{\text{Phthalsäure}} \sim \frac{1}{2} V_{\text{Methylol}}$. Als Trägersubstanz hat sich für genauere Untersuchungen über den Aufbau solcher Systeme neben Phthalsäure besonders Mekon-

