

ist, so wird in der gleichen Lösung mehr Eisen gefunden, wenn sie oxydiert statt unbehandelt mit Sulfosalicylsäure in ammoniakalischer Lösung photometriert wird. Welche reduzierenden bzw. hemmenden Faktoren in der Zinklösung eine Rolle spielen, wird noch untersucht.

b) Zinksalze. Betrieblich wird das Eisen in Zinksulfat und in zahlreichen, präparativ anfallenden Zinksalzen bestimmt.

Das Zinksulfat mit seiner häufig nestartigen Verteilung von Eisen-Anreicherungen verlangt eine einwandfreie Durchschnittsprobe, von der 50 g zu 500 ml unter schwachem Ansäuern mit Salzsäure 1,08 gelöst und davon 50 ml zum Photometrieren präpariert werden. Die Eisengehalte liegen bei den handelsüblichen reinen Qualitäten bei 0,001 bis 0,008%. Mehrere Einwaagen, aus einer Durchschnittsprobe entnommen, streuen photometrisch praktisch nicht, während gewichtsanalytisch Einwaagen von je 200 g der gleichen Probe Differenzen bis zu 40% geben. Dies ist teils eine Folge der Verluste an Eisen beim Abtrennen vom Zink und teils eine Folge von Zink-Einschlüssen im ausgewogenen Eisenoxyd. Der Zeitbedarf beträgt bei der photometrischen Bestimmung ca. 10 min, bei der Gewichtsanalyse ca. 2–3 h, wenn gewisse Vernachlässigungen in Kauf genommen werden, oder ca. 12 h, wenn das Altern der ammoniakalischen Fällung berücksichtigt wird. Die Störung durch das stets vorhandene Mangan wird durch Hydroxylamin ausgeschaltet. Bei den

präparativ anfallenden Zinksalzen (Chlorid, Jodid, Oxalat, Carbonat usw.) wird mit vorstehender Methode der Reinigungsprozeß der meist sehr stark verunreinigten Salze verfolgt. Hier ist die Empfindlichkeit der Methode von Vorteil, die mit geringen Substanzmengen auszukommen erlaubt.

### Zusammenfassung

Die photometrische Bestimmung des Eisens mit Sulfosalicylsäure wird auf ihre betriebsanalytische Eignung zur Untersuchung von Zink, Zink-Legierungen und Zinksalzen sowie Aluminium durchgearbeitet. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit und der Störungsanfälligkeit vom  $p_H$ -Wert der Lösungen, von der Konzentration der Sulfosalicylsäure, des Zinks, des Aluminiums und deren Begleiter wird geklärt. Für Zink und Zinksalze wird eine handliche Methode entwickelt und ihre Anwendung erörtert.

Herrn Franz Karrenbauer danke ich für seine verständnisvolle Mitarbeit.

Eingeg. am 26. April 1951 [A 369]

## Versammlungsberichte

### Zentralausschuß für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie

Im Rahmen der GDCh-Hauptversammlung in Köln hielt der Zentralausschuß für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie seine diesjährige Tagung am 28. und 29. September in Köln ab. Prof. W. Seith, Münster, eröffnete die Vortragsitzung mit der Begrüßung der sehr zahlreich erschienenen Teilnehmer.

J. GOUBEAU, Göttingen: *Neue Ergebnisse der Raman-Spektroskopie.*

Neuerungen auf apparativem Gebiete betreffen vor allem die Konstruktion von selbstregistrierenden Raman-Spektrographen (Rank, Arl, Hilger), mit welchen Spektren sehr einfach und sehr sicher aufgenommen werden können. Mit diesen technisch einfachen Aufnahmebedingungen ist jedoch die Gefahr verbunden, daß die Spektren nicht mit der notwendigen Kritik in Bezug auf Reinheit aufgenommen und auch gedeutet werden. Dies letztere gilt besonders für die Anwendung der „charakteristischen Frequenzen“, zu deren Identifizierung neben der Frequenz die Intensität, z. B. bei Brom-Verbindungen, und der Depolarisationsgrad herangezogen werden können. Im Rahmen der qualitativen und quantitativen Raman-Spektroanalyse ist das Verhalten von Mischungen von besonderem Interesse. Bei ähnlichen Verbindungen, z. B. Kohlenwasserstoffen, tritt keine Überlagerung der Spektren ein, bei Verbindungen mit Dipolmomenten werden meistens leichte Frequenzverschiebungen beobachtet, die Rückschlüsse auf zwischenmolekulare Kräfte erlauben; bei Verbindungsbildung treten ganz neue Linien auf, vgl. Cyclohexan-Derivate. Die Intensitäten der Linien erweisen sich bei genauer Beobachtung (Doppel-Röhrchen-Methode) als nicht streng proportional zur Konzentration; auch dafür können zwischenmolekulare Kräfte zur Erklärung herangezogen werden. Schließlich wurde an Hand von einigen ausgewählten Beispielen die Bedeutung der Raman-Spektroskopie für den präparativ arbeitenden Chemiker erläutert.

H. SPECKER, Münster: *Die chromatographische Analyse.*

Vortr. beschreibt die Vorteile, welche die von G. M. Schwab 1937 eingeführte chromatographische Analyse für anorganische Kationen und Anionen auf  $Al_2O_3$  für die analytische und praktische Chemie bringt: So lassen sich z. B.  $Fe^{3+}$ - und  $Cu^{2+}$ -Spuren aus Zinksalzen bei einem Durchgang durch die  $Al_2O_3$ -Säule entfernen, und es gelingt in kurzer Zeit die Reinstdarstellung von Reagenzien. Ferner können bei Legierungen wie Messing oder technischem Blei Spuren von Fe, Ni, As, Sb und Bi in wenigen Minuten nachgewiesen und halbquantitativ abgeschätzt werden. Für diese Analysen genügt als Gesamtangabesubstanz 1 mg. Als Entwickler haben sich die „Carbate“ nach Glevé besonders gut bewährt. Die Fortschritte in der vielseitigen Anwendungsmöglichkeit der Ionen-Harzaustauscher werden an einigen Beispielen gezeigt, wie Trennung der seltenen Erden.

Die jüngste Entwicklung der chromatographischen Analyse für die anorganische Chemie, die Papierverteilungschromatographie anorganischer Kationen, verspricht für die Mikrochemie elegante und schnelle Trennungsmöglichkeiten, vgl. die Trennung der Erdalkalien. Die Wahl des Lösungsmittels als bewegliche Phase ist von großem Einfluß. Hier liegen noch gewisse Schwierigkeiten, da die Gründe für die unterschiedlichen Trenneffekte noch nicht klar zu übersehen sind. Nach neuesten Arbeiten von F. H. Pollard und Mitarbeitern gelingt es, bereits 25 Kationen in einer Lösung nachzuweisen und zum Teil zu trennen. Der Zeitaufwand für eine derartige Analyse beträgt etwa 3 Stunden.

H. KAISER, Dortmund: *Methoden zur quantitativen Bestimmung von Spuren.*

Da die Nachweisgrenze für die meisten Elemente bei  $1/10 \gamma$  liegt, muß mindestens diese Substanzmenge in den Proben zur Verfügung stehen. Bei der Probenvorbereitung muß versucht werden, das gesuchte Element möglichst an der Oberfläche der Elektroden anzureichern;

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 62, 320 [1950].

verwendet werden Ansauelektroden oder Preßelektroden. Ferner schlägt Vortr. eine systematische Untersuchung der Hohlkathode vor.

Als Lichtquellen werden übereinstimmend solche mit großer Verdampfung gewünscht, in welchen der Energieumsatz in möglichst langen Zeiten erfolgt. Die drei wichtigsten Arten werden beschrieben: Glimmschichtmethode nach Mannkopff und Peters, Abreißbogen nach Pfeilsticker, amerikanischer Wechselstrombogen mit hoher Treibspannung.

Um eine genügende Meßgenauigkeit zu bekommen, werden Spektrographen mit hohem Auflösungsvermögen benötigt. Die Linie („signal“) muß sich stark gegen den schwachen Untergrund („noise“) abheben. Es werden die Eigenschaften der Eichkurven und ihre Abhängigkeit von den optischen Daten des Spektrographen gezeigt.

Für die Auswertung hat sich im Bereiche kleiner Konzentrationen erwiesen, daß die Intensität der Nachweislinie meistens der Konzentration proportional ist. Nach Gatterer kann bei spektrochemischen Verfahren für die quantitative Bestimmung von Spuren geeicht werden, indem zu den zu analysierenden Proben bei weiteren Aufnahmen bekannte Mengen des gesuchten Elementes zugesetzt werden. Es wird die Frage der Untergrundkorrektur eingehend behandelt und ihre verhältnismäßig einfache Durchführung unter Verwendung des vom Vortr. entwickelten Rechenapparates.

R. MANNKOPFF, Göttingen: *Das vollständige System der spektrochemischen Eichkurven.*

Die Aufstellung einer Eichkurve ist in der Regel mühsam und zeitraubend. Seit die Möglichkeit gegeben ist, reproduzierbare Lichtquellen herzustellen, wird die Einstellung der Anregungsbedingungen durch Angabe der Apparatbedingungen vorgenommen. Die veröffentlichten Eichkurven sind meist auf den jeweiligen Zweck der Untersuchung zugeschnitten. Es wäre wünschenswert, die bei einer bestimmten Aufgabe gewonnenen Ergebnisse allgemein verwenden zu können.

Die Zahl der bisher gesicherten Eichkurven, welche für verschiedene Lichtquellen verwendbar sind, ist verhältnismäßig gering, weil die wichtigsten Problemkreise sich bei wenigen Elementen konzentrieren – Eisen und seine Legierungen, sowie NE-Metalle – und weil die Zahl der Kombinationsmöglichkeiten sehr groß ist und bei 51 Elementen wenigstens 2500 für jedes Konzentrationsintervall beträgt. Vortr. schlägt vor, daß sämtliche Eichkurven, die sich auf zwei Elemente in sämtlichen Konzentrationsverhältnissen beziehen, in einem einheitlichen Diagramm angeordnet werden, wobei logarithmisch das Intensitätsverhältnis der Analysenlinien gegen das Konzentrationsverhältnis aufgetragen wird. Diese Darstellung läßt sämtliche Konzentrationsverhältnisse übersehen. Bei 51 Elementen sind 1250 derartige „vollständige Eichkurven“ denkbar. Zur weiteren Vereinfachung wird vorgeschlagen, nur 50 vollständige Eichkurven gegen ein und dasselbe Element aufzunehmen und die fehlenden 1200 durch Umrechnung aus diesen 50 zu gewinnen. Bedingung dafür ist die Konstanz der Anregungsbedingungen, zu deren Kontrolle in erster Linie die Gerlach'schen Fixierungspaare als Hilfsmittel dienen. Erschwerend wirken die verschiedenen Flüchtigkeiten und Anregungsspannungen der Elemente, welche es unmöglich machen, mit nur einem Bezugsspektrum auszukommen. Beim Lichtbogen werden wohl 3 bis 5 ausreichen. Als Beispiel wurde ein Ausschnitt aus einer vollständigen Spektrenreihe des Paares Co-Cr und Pb-Bi, sowie eine vollständige Eichkurve gezeigt.

E. PREUSS, München: *Kohlelektroden für die Spektroanalyse.*

Kohlelektroden werden von verschiedenen Firmen mit sehr großer Reinheit hergestellt. Die durch Handhabung und Herrichtung, sowie durch Staub oberflächlich wieder verunreinigten Elektroden müssen für Analysen sehr geringer Substanzmengen nochmals gereinigt werden. Hierzu wird vor dem Einbringen der Substanz ein Lichtbogen um die

Kohlelektrode geführt und die ursprüngliche Reinheit wiederhergestellt. Ein entsprechendes Gerät wurde von der Fa. *Ruhstrat*, Göttingen, angefertigt.

**R. MECKE**, Freiburg: *Neuere Ergebnisse der Ultrarotspektroskopie als analytische Hilfsmittel.*

Vortr. schildert die Erfahrungen, welche mit einem *Perkin-Elmer*-Doppelstrahl-Ultrarotspektrographen Modell 21 bisher gesammelt wurden. An zahlreichen Beispielen wird die Leistungsfähigkeit des Apparates bei Untersuchungen von Stoffen im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand gezeigt. Ein neues Verfahren ermöglicht die Herstellung dünner kristalliner Flächen, die ein einwandfreies Ultrarotspektrum ergeben. Durch ein Kompensationsverfahren kann der Nachweis von Spuren von Verunreinigungen gesteigert werden, wie z. B. bei  $\gamma\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3$ . Am Beispiel von Wasser in Acetonitril wird auf die Tatsache hingewiesen, daß Wasser in verschiedenen Formen in organischen Lösungsmitteln gelöst sein kann. Es gelingt der Nachweis von cis-trans-Isomeren und ihre Deutung durch das Ultrarotspektrum. Schließlich wird auf die Bedeutung des Intensitätsproblems hingewiesen, in welchem neben der Angabe der Frequenzlage der Bande auch ihre Absorptionsstärke ein sehr wichtiges Kriterium für die Konstitutionserforschung darstellt.

**W. SCHUHKNECHT**, St. Ingbert: *Gitter und Prisma in Industriespektrographen.*

Es werden die wesentlichsten Forderungen, welche der Spektrochemiker an einen Industriespektrographen stellen muß, erörtert. Bei stabilem Aufbau und leichter Bedienbarkeit soll ein Industriegerät gutes Auflösungsvermögen und hohe Lineardispersion besitzen, einen großen Spektralbereich erfassen und ausreichende Lichtstärke sowie ein günstiges Verhältnis der Intensität von Linie zu Untergrund aufweisen.

An Hand von Lichtbildern werden Aufbau und Eigenschaften moderner Prismen- und Gitterspektrographen vergleichend besprochen. In diesem Zusammenhang wird auch das Auftreten von „Geistern“ und die Überlagerung der Spektren verschiedener Ordnung beim Gitterspektrographen behandelt und es wird gezeigt, daß diese, gewöhnlich nur als Nachteil des Gitters betrachteten Eigenschaften analytisch nutzbar gemacht werden können. Vortr. ist auf Grund seiner Erfahrungen mit Prismen- und einem modernen Gittergerät der Auffassung, daß das Konkavgitter zumindest für große Spektrographen und die photoelektrisch messenden Quantometer heute nicht mehr zu entbehren ist.

**K. PFEILSTICKER**, Stuttgart: *Die Wahl geeigneter Bezugselemente und Bezugslinien bei der spektrochemischen Analyse.*

Wenn eine gute Genauigkeit erzielt werden soll, darf das Bezugselement für den Bogen und den Niederspannungsfunken nicht beliebig gewählt werden; die bisherigen Auswahlregeln für die Linien reichen nicht mehr aus. Vortr. gab weitere zu berücksichtigende Gesichtspunkte: Für das Bezugselement ist die Flüchtigkeit wesentlich, die mit der des Analyselements übereinstimmen soll. Die Flüchtigkeit hängt vom Siedepunkt der vorliegenden Verbindungsform des Elements ab, wobei der ganze Verlauf der Druck-Temperaturkurve eine Rolle spielt. Zu beachten sind Oxydationen, Reduktionen und andere Umsetzungen. Oft ist auch nicht der Siedepunkt, sondern eine Reaktionstemperatur für die Flüchtigkeit ausschlaggebend.

Die Bezugslinie ist richtig gewählt, wenn sie gegen die Analysenlinie invariant ist. Maßgebend für die Invarianz ist nicht der Ionisierungszustand, sondern die vom Grundzustand aus gemessene Anregungsspannung, wie an verschiedenen Beispielen gezeigt wird. Bei Funkenlinien ist die Ionisierungsspannung zu berücksichtigen, wenn diese höher ist als die Anregungsspannung. Ferner ist noch die Selbstabsorption zu beachten. Auch die Bezugslinie soll möglichst wenig Selbstabsorption haben, weil sonst das Ergebnis von der angewandten und der verdampfenden Substanzmenge abhängig wird und sich dadurch der mittlere Fehler vergrößert.

**G. HANSEN**, Oberkochen: *Über einen neuen Monochromator.*

Monochromatoren werden heute meist zu spektrophotometrischen Arbeiten gebraucht und in Verbindung mit elektrischen Meßeinrichtungen verwendet. Die übliche gelegentliche Kontrolle der Wellenlängeneinstellung wird oft als lästig empfunden, doch muß diese wichtige Maßangabe bei einem technischen Meßgerät unbedingt zuverlässig sein. Bei den verschiedenen Monochromatorkonstruktionen von *Zeiss-Opton* wird eine neuartige optische Wellenlängenablesung verwendet. Das vom Eintrittsspalt kommende Licht wird an der ersten Prismenfläche reflektiert und erzeugt eine Ablesemarke auf einer Skala. Unvollkommenheiten der mechanischen Lagerung des Prismensches und der Übertragungsorgane von einer Meß-Spindel auf den Dreharm sind bei dieser Bauweise auf die Wellenlängenablesung ohne Einfluß. Die äußere Anordnung der Apparate ist so getroffen, daß Lichtquelle und Empfänger vollständig voneinander getrennt sind, so daß eine Erwärmung des Empfängers oder der Proben durch die Lichtquelle möglichst verhindert wird. Die Eintrittsrichtung der unzerlegten Strahlung stimmt mit der Austrittsrichtung der ausgesonderten Strahlung überein. Diese Anordnung ermöglicht in einfacher Weise den Zusammenbau zweier gleichartiger Einrichtungen zu einem Doppelmonochromator. Bei einer solchen Bauart können die in beiden Hälften des Doppelmonochromators bei der Wellenlängenänderung zu bewegenden Teile um eine gemeinsame Achse gedreht werden. Dabei ergibt sich eine Anordnung mit gleichläufiger Dispersion beider Hälften. Der geringfügige Nachteil dieser Anordnung gegenüber der mit gegenläufiger Dispersion bezüglich des fremdwelligen Streulichtes

aus der Nachbarschaft des benutzten Spektralbereiches spielt gegenüber dem bei energetischen Messungen sehr gewichtigen Vorteil der doppelten Strahlungsleistung bei gleicher spektraler Reinheit eine ganz untergeordnete Rolle.

**J. van CALKER**, Münster: *Über Untersuchungen an Niederspannungsfunken.*

Im Niederspannungsfunken besteht die Möglichkeit, die elektrischen Parameter der Entladung, wie Schwingungsdauer, Stromverlauf, Brennspannung sowie Zünd- und Restspannung über einen weiten Variationsbereich verhältnismäßig einfach unmittelbar zu messen. Aus diesen Meßergebnissen lassen sich die im Funken umgesetzte Energie und die Funkendauer berechnen, welche nach Untersuchungen von *Laqua* in erster Linie bestimmend für den spektralen Charakter der Entladung sind. Unter Verwendung von Eisenelektroden wird das Intensitätsverhältnis von Funken- zu Bogenlinien für eine große Zahl verschiedener Niederspannungsfunken unter Variation von Energie und Zeit beobachtet. Dabei ergibt sich für den durch dieses Intensitätsverhältnis ausgedrückten Spektralcharakter in weiten Grenzen Übereinstimmung mit der *Laqua*-schen Beobachtung. Dies gilt aber nur so lange, wie keine behinderte Entladung auftritt. Wird die Energie gesteigert, so vergrößert sich die Abfunkenfläche immer mehr, bis sie schließlich die ganze Elektrodenoberfläche bedeckt. Bei weiterer Steigerung der Energie ergibt sich eine Behinderung der Entladung. Gleichzeitig wird ihr spektraler Charakter bogenförmig. Änderungen des Elektrodendurchmessers bestätigen diese Beobachtung: Bei konstanter Energie und Funkendauer ändert sich der spektrale Charakter der Entladung mit Verkleinerung der Elektrodenoberfläche und dadurch bedingter Behinderung von ausgesprochen funkenförmig zu bogenförmig.

**K. LAQUA**, Dortmund: *Über den spektralen Charakter von Funkenentladungen.*

In Fortsetzung früherer Arbeiten von *H. Kaiser* wird untersucht, wie die elektrischen Daten des Schwingungskreises, mit welchem die Funkenentladungen erzeugt werden, mit dem spektralen Charakter der Entladungen zusammenhängen. Unter spektralem Charakter ist das gesamte Aussehen des Spektrums, das Verhältnis von Bogen- und Funkenlinien, Selbstumkehr, kontinuierliche Bänder usw. zu verstehen. Es ist möglich, spektral sehr ähnliche Entladungen mit verschiedenen Schwingungskreisen herzustellen. Der spektrale Charakter einer Funkenentladung wird wesentlich bestimmt durch die im Funken umgesetzte Energie und durch die Gesamtdauer der Entladung.

**O. WERNER**, Berlin-Lichterfelde: *Beitrag zur Mg-Bestimmung in sphärolitischem Gußeisen.*

Nach kurzem Hinweis auf die technologische Bedeutung des sphärolitischen Gußeisens wird die Frage der spektrochemischen Mg-Bestimmung im Gußeisen behandelt. Die rein chemische Analyse ist sehr zeitraubend, so daß mit Rücksicht auf den erheblichen Mg-Abbrand aus der mit Mg-Vorlegierungen behandelten Gußeisen-Schmelze ein Verfahren angewendet werden muß, welches schneller zum Ziele führt. Von den möglichen spektralanalytischen Verfahren ist die Lösungsspektralanalyse, welche sich auf synthetische Eichlösungen stützt, die genaueste, mit einer Genauigkeit von 8–10% des zu bestimmenden Wertes. Der Zeitaufwand beträgt etwa 30–40 min, wobei der Hauptteil des Zeitaufwandes auf die Lösungsvorbereitung entfällt. Wesentlich kürzere Zeiten gestattet die spektrochemische Analyse fester Proben, welche jedoch das Vorhandensein genau analysierter, homogener Eichproben voraussetzt. Bei diesem Verfahren ist die Genauigkeit wegen der häufig zu beobachtenden Inhomogenitäten des Materials etwas geringer als bei der Lösungsanalyse. Am schnellsten führt eine halbquantitative Schätzung des Mg-Gehaltes mit Hilfe der visuellen Spektroskopie fester Proben im Stahlspektroskop zum Ziel. Für alle Verfahren werden Arbeitsbedingungen gegeben.

**J. FISCHER**, Frankfurt/M.: *Mg-Bestimmungen im Gußeisen.*

Die chemische Bestimmung von 0,005–0,1% Mg im Gußeisen muß auf die Vielzahl der im Roheisen enthaltenen Elemente Rücksicht nehmen. Bei einer verlustlosen Abtrennung des Magnesiums, für welches eine direkte Bestimmungsmethode ohne Vortrennung nicht bekannt ist, bereiten Silicium und Mangan besondere Schwierigkeiten. Es wird eine brauchbare und schnelle Arbeitsmethode angegeben: Elektrolyse mit Quecksilberkathode, Fällung der Restmengen Fe und Mn mit Zinkoxyd und Permanganat und letzte Vorreinigung mit Oxin in essigsaurer Lösung. Das in ammoniakalischer Lösung gefällte Magnesium-oxinat wird bromometrisch titriert. Reproduzierbarkeit im mittleren Bereich  $\pm 5\%$ .

Bei der spektrochemischen Mg-Bestimmung bietet die Verwendung einer Silbergegenelektrode wesentliche Vorteile gegenüber der sonst üblichen Aluminiumgegenelektrode. Während letztere eine schlechtere Reproduzierbarkeit ergibt, zeigt die Kohlegegenelektrode starke Störung der Werte bei wechselnden Si-Gehalten. Arbeitsbedingungen werden angegeben.

**O. WERNER**, Berlin-Lichterfelde: *Anwendung der Spektralanalyse in der Kriminalistik.*

In kriminalistischen Ermittlungsverfahren wird sehr häufig die Aufgabe gestellt, geringste Spuren zu erkennen, ihre Zusammensetzung zu bestimmen und gegebenenfalls ihre Identität mit am Tatort oder beim Täter aufgefundenen Proben festzustellen. Sofern es sich um Spuren anorganischer Natur handelt, kann die Spektralanalyse bei der Erkennung und beim Identitätsnachweis wertvolle Dienste leisten. Meistens

wird die qualitative Analyse ausreichend sein; gelegentlich können jedoch auch quantitative Untersuchungen notwendig werden. Bei Vergiftungen durch anorganische Stoffe, wie As, Tl oder Hg, bereitet der spektralanalytische Nachweis keine besondere Schwierigkeit. Häufig sind Untersuchungen an metallischen Gegenständen auszuführen. Das Vorhandensein, wie das Fehlen kennzeichnender Elemente oder Legierungsbestandteile kann in gleicher Weise für den Identitätsnachweis von Bedeutung sein. Eine weitere Gruppe bilden die Untersuchungen an Farben, welche durch weitere Untersuchungen der Farbkonsistenz, des Bindemittels oder des Farbschichtenaufbaus ergänzt werden. Vortr. erläutert die Untersuchungsmethoden an verschiedenen Beispielen aus seinem Erfahrungsbereich. Als weiteres Beispiel für die Anwendung der Spektrochemie wird die Bestimmung von Schußentfernungen erwähnt: Die Zündsätze der verschiedensten Munitionsarten enthalten fast durchweg Pb und Sb in verschiedener Bindungsart. Diese Metalle schlagen sich zusammen mit dem Pulverschleim beim Schuß aus nicht zu großen Entfernungen in der Umgebung der Einschußstelle auf der Kleidung des Beschossenen nieder, wobei die Konzentration dieser Metalle bei abnehmender Schußentfernung in der Umgebung der Einschußstelle zunimmt. Mit Hilfe von Vergleichsschüssen aus bekannten Entfernungen kann bei Kenntnis des Kalibers und der Waffenart die wirkliche Schußentfernung mit bemerkenswerter Genauigkeit ermittelt werden.

**A. STETTER**, Dortmund: *Beobachtungen an stromstarken Kondensatorentladungen.*

Es wurde untersucht, von welchen Parametern die Anregung der Nichtmetalle in stromstarken Kondensatorentladungen unter vermindertem Druck abhängt. Aus dem erhaltenen Versuchsmaterial kann an Hand der Termschemata der Halogene — als Beispiel wurde das Termssystem des Chlors gezeigt — das Auftreten der Linien dieser Elemente gedeutet werden, wenn nicht die Temperatur, sondern die Ionisation auf Grund des niedrigen Partialdruckes des verdampften Elektrodenmaterials als wesentlicher Parameter für den spektralen Charakter der Entladung angesehen wird. Eine Temperaturbestimmung aus dem Intensitätsverhältnis zweier Spektrallinien ergibt ca. 6000° C.

**F. J. HAFTKA**, Bochum: *Photographische Schnellentwicklung.*

Ausgehend von der Notwendigkeit der Verkürzung der Analysendauer bei spektrographischen Schnellbestimmungen wird speziell auf die rapide Entwicklung — Schaukelentwicklung in temperierbaren, doppelwändigen Entwicklerkästen —, Fixierung, Wässerung und Trocknung der photographischen Platte eingegangen. Es wird die Zusammensetzung von Entwickler- und Fixierlösung angegeben. Der ganze photographische Prozeß kann auf eine Zeitdauer von 4 min heruntergedrückt werden. Beispiele über auftretende Fehler und deren Beseitigung zeigen die praktische Durchführung der Schnellbehandlung der Photoplatte.

**S. ECKHARD**, Düsseldorf: *Spektrochemische Untersuchung von Gefügebestandteilen in Stählen.*

Durch die elektrolytische Isolierung der Gefügebestandteile in Stahl nach *Klinger und Koch* ist man in der Lage, einzelne, in einer Legierung mikroskopisch unterscheidbare Gefügebestandteile aus dem Grundmetall zu entnehmen. Die anfallenden Einschlußmengen betragen 1 bis 20 mg und müssen qualitativ und quantitativ analysiert werden. Der Aufwand für die einzelne Analyse soll bei großer Sicherheit möglichst gering gehalten werden; diesen Bedingungen werden spektralanalytische Verfahren sehr gut gerecht. Es wurden Verfahren entwickelt, welche es einem einzelnen Laboranten ermöglichen, 10 vollständige Analysen an einem Tage durchzuführen. Die benötigten Substanzmengen betragen von 0,1–0,5 mg. Es werden allgemein gültige Eichkurven für Fe, Al, Mn, Si, Cr, Ca, Mg und Ti aufgestellt. Von den Carbiden werden, soweit mehr als 10 mg Substanz anfallen, Preßlinge von 20 mm Länge und 8 mm Ø hergestellt, welche als Elektroden verwendet werden. Die Methoden erlauben zeitlich etwa die 20-fache Leistung gegenüber den klassischen Methoden der Mikro-Analyse.

**A. SCHÖNTAG**, München-Allach: *Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Linienlage bei Spektrographen.*

Neben den bereits bekannten Fehlerquellen bei der Durchführung von Spektralanalysen, wie Einfluß dritter Partner, Plattenfehler, Photometrierfehler, Homogenität des Probenmaterials, fraktionierte Verdampfung, Fixierung durch chemische Reaktion usw., weist Vortr. auf eine weitere Fehlermöglichkeit hin, nämlich die Verschiebung der Spektrallinien bei Änderung der Temperatur des Spektrographen. Es wird die Abhängigkeit der Lage der Spektrallinien auf der Photoplatte von der Temperatur für verschiedene Wellenlängengebiete bei den beiden Spektrographen-Typen Qu 24 und Fuess 111 zahlenmäßig bestimmt. Die Auswirkung auf die qualitative und quantitative Analyse wird gekennzeichnet. Für die Beseitigung dieses Effektes schlägt Vortr. vor, ein optisches Element des Spektrographen z. B. das Prisma so zu steuern, daß die Linienverschiebung gerade kompensiert wird.

**W. SEITH**, Münster: *Analyse von Legierungen aus Nickel und Kobalt im Bereich von 0–100%.*

Am Beispiel der gegenseitigen Diffusion von Kobalt und Nickel wird gezeigt, daß die Frage, ob die spektrochemischen Analysemethoden auch für hohe Konzentrationen anwendbar sind, von der zu lösenden physikalisch-chemischen Aufgabe abhängt. Gelöste Kobalt-Nickel-Legierungen werden auf spektralreinen Kohlen der Fa. *Ruhstrat* im Bereich von 0–100% analysiert. Durch systematische Untersuchungen werden die günstigsten

Linienpaare für die einzelnen Konzentrationsbereiche ermittelt und die Größenordnung der auftretenden mittleren Fehler bestimmt. Dabei ergibt sich, daß für den gesamten Konzentrationsbereich von 0–100% ein gleichbleibender mittlerer Fehler von  $\pm 2\%$  des Analyseergebnisses erreicht werden kann. Ein Vergleich mit den bei der Entfernungsmessung der Analysenschichten in Diffusionsproben auftretenden Fehlern zeigt, daß die Analysegenauigkeit von  $\pm 2\%$  bei der Aufstellung der Konzentrations-Weg-Kurven den Anforderungen der gestellten Aufgabe voll genügt.

*I. Efinger*

## Deutsche Mineralogische Gesellschaft

### Diskussions-Tagung der Sektion für Kristallkunde

Die Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft veranstaltete am 1. und 2. Mai 1951 in Frankfurt eine Diskussions-Tagung, deren Vorbereitung und Durchführung in den Händen von Prof. *H. O'Daniel* (Frankfurt) lag. In acht Referaten, an die sich ausgedehnte Diskussionen anschlossen, wurde der derzeitige Stand verschiedener Forschungsgebiete der Kristallographie gezeigt.

**P. NIGGLI**, Zürich: *Die phänomenologische Symmetrietheorie in ihrer Anwendung auf den strukturell definierten Kristall-, Fourier- und Patterson-Raum.*

Vortr. zeigt einen Weg, die Grundlagen der Kristallsymmetrietheorie mit der Symmetrietheorie der Teilchenverbände, ihren Schwingungen und der Kristallstrukturlehre zu verknüpfen und die Beziehungen zwischen Punkt-, Schwingungs- und Raumsystemen darzustellen. Ausgehend von ersteren werden durch Hinzufügen von rotativen Zusatzgrößen (bei den Schwingungssystemen) und translativen (bei den Raumsystemen) Charakterentafeln erhalten, deren Anwendung manche Vorteile bietet. So kennzeichnen diese Tafeln der Raumsysteme jede einzelne Raumgruppe vollständig. Ferner ermöglichen sie die sofortige Aufstellung des Strukturfaktors und ergeben gleichzeitig die Auslöschungsgesetze. Schließlich kann man ihnen auch die notwendigen Angaben über die Fourier-Synthese und die Konstruktion der Pseudo-Atome der Patterson-Darstellung entnehmen.

**C. HERMANN**, Marburg: *Translationsgruppen in Räumen beliebiger Dimensionszahl.*

Die Zähligkeit  $m$  einer Symmetrieeoperation ist mit der Dimensionszahl  $n$  in der Weise verknüpft, daß ein  $m$ -zähliges Symmetrieelement nur in einem Raum von  $n \geq \varphi(m)$  Dimensionen möglich ist, wobei  $\varphi(m)$  nach *Euler* die Zahl der teilerfremden Restklassen von  $m$  bedeutet. Bei der Kombination verschiedener Symmetrieelemente ist es vorteilhaft, ein System von überzähligen Grundvektoren einzuführen, in dem alle Symmetrieeoperationen durch Permutationen und Vorzeichenwechsel der gewählten Vektoren darstellbar sind. Für die Anzahl solcher Grundvektoren wird eine geometrische Abschätzung gegeben. Außer den meisten Translationsgruppen, die sich aus solchen niedrigerer Dimensionszahl aufbauen lassen, gibt es in jeder Dimensionszahl auch „volltransitive Symmetrien“, von denen zwei Typen regelmäßig auftreten: Das „reguläre Gitter“  $P$  und das „hyperbolische Gitter“  $H$ .  $P$  läßt sich aus  $n$  gleichlangen, aufeinander senkrechten Grundvektoren aufbauen,  $H$  aus  $n+1$  Grundvektoren, die paarweise den gleichen Winkel einschließen. Eine Anzahl weiterer Typen erhält man nach dem Zentrierungsprinzip; diese Gitter haben dann mindestens die Symmetrie ihres Ausgangsgitters.

**I. N. STRANSKI** (mit *O. Knacke* u. *G. Wolff*), Berlin: *Verdampfung von Kristallen<sup>1)</sup>.*

Mit Hilfe vereinfachter Modelle wird eine kinetische Berechnung der Verdampfungsgeschwindigkeit vorgenommen. Im Normalfall wird die Verdampfung durch die Oberflächendiffusion vermittelt, das Temperaturinkrement der Verdampfungsgeschwindigkeit setzt sich aus Energiebeiträgen einzelner Schritte zusammen und ist verschieden von der Verdampfungswärme. Daraus ergibt sich ein Kondensationskoeffizient, der kleiner als 1 ist. — Die außergewöhnlich kleine Verdampfungsgeschwindigkeit des *Claudetit* wird dadurch gedeutet, daß für das Herausreißen einer  $As_4O_6$ -Molekel aus dem Gitter Hauptvalenzen zu trennen sind, wozu eine sehr große Aktivierungsenergie erforderlich ist. Auch das besondere Verhalten des  $NH_4Cl$  wird auf Grund der entwickelten Vorstellungen verständlich, wohingegen der experimentelle Befund des nach der Überströmungsmethode untersuchten *Arsenoliths*, daß nämlich der Partialdruck über dem Kristall den 4-fachen Wert des Sättigungsdruckes erreichen kann, zusätzliche Überlegungen erforderlich macht. Es wird angenommen, daß die *Arsenolith*-Kristalle im Inneren deformiert und z. T. *claudetit*-artig fehdurchwachsen sind, was eine Änderung des Dampfdruckes zur Folge haben kann. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich bei Stoffen, deren Modifikationen sich in ihren Eigenschaften ebenso stark unterscheiden wie *Arsenolith* und *Claudetit*.

**W. KOSSEL**, Tübingen: *Beobachtung von Oberflächenvorgängen mit Hilfe von Kristallkugeln.*

Zur Beobachtung von Oberflächenvorgängen wird von der Kristallkugel ausgegangen, bei der alle Oberflächenebenen paritätisch vorgegeben sind, und an ihr durch „Blankbeizen“ und „anodische Politur“ so viel abgetragen, bis das ungestörte Gitter freiliegt. In Übereinstimmung mit den gittertheoretischen Erwartungen ergibt sich aus den Untersuchungen über den Auf- und Abbau solcher Gebilde, bei denen zuerst der einzelne

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 63, 127, 243 [1951].