

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, Fotometrierfehler, 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 Kristallen¹⁾.*

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

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 127, 243 [1951].

Baustein, dann die Kette, die Fläche und zuletzt der räumliche Block betrachtet wird, daß die Kette als Wachstumselement besonders ausgezeichnet ist. Sie tritt in der Ätzezeichnung als Achse von Großkreisen auf, während sich eine Fläche immer nur an einem Pol findet. Das seitliche Herauswachsen von Flächen ist dadurch begründet, daß das seitliche Anlagern energetisch wesentlich günstiger ist als das Auflagern eines neuen Bausteins. — Zur Erläuterung von Gitterverknüpfungen an der Kugel wird die Frage des Aufwachsens eines Oxyds auf sein Metall behandelt.

H. JAGODZINSKI, Marburg: *Kooperative Fehlordnung in Kristallen.*

Zu den kooperativen Fehlordnungen gehören diejenigen fehlgeordneten Gitter, in denen die Konzentration der Fehlstellen so groß ist, daß ihre Wechselwirkungen untereinander nicht mehr vernachlässigt werden dürfen. Aus Berechnungen am eindimensionalen und der theoretischen Lösungsmöglichkeit für das 2- und 3-dimensionale Fehlordnungsmodell geht unmittelbar die enge Verknüpfung des röntgenographischen Beugungsproblems mit den Problemen der statistischen Thermodynamik hervor. Das Röntgenbild kann direkt Aussagen über die Zustandssumme des untersuchten Systems machen, auf die letzten Endes jede quantitative Theorie der Fehlordnung zurückgeht. — Die experimentelle Prüfung der theoretischen Ergebnisse zeigt bei einer Reihe eindimensional fehlgeordneter Kristalle (SiC, ZnS) ein anomales Verhalten, weil zur Deutung gewisser bei diesen Stoffen auftretender Ordnungszustände Wechselwirkungsenergien von enormer Reichweite (z. T. über 500 Å) eingeführt werden müßten. Eine Erklärung dieses Verhaltens wird durch die Trennung des Konfigurationsanteils vom kinetischen Anteil der Zustandssumme versucht.

R. HOSEMANN, Berlin: *Der statistische Charakter der Feinstruktur hochmolekularer Stoffe.*

Da die meisten Hochmolekularen räumlich-geometrisch zwischen kristallin und flüssig stehen, ist die Aufklärung ihrer Röntgendiagramme nach den klassischen Interferenztheorien meist nicht möglich. Eine umfassendere Betrachtungsweise ergibt sich mittels des Faltungstheorems der Fourier-Transformation und führt dazu, die Streumplitude endlicher Streukörper beliebiger Gestalt durch einen von der äußeren Gestalt und

einen von der inneren Struktur abhängigen Anteil auszudrücken. Dadurch wird auch in komplizierteren Fällen eine Analyse der Feinstrukturparameter der Kristallform und der Gitterart ermöglicht. Zur Erläuterung wird die Analyse der Statistik der Makrozellen in Fibroinen, der parakristallinen Bereiche in Cellulose und die der kolloiden Phase einiger Sole und Gele diskutiert.

A. SMEKAL, Graz: Über die Existenzbedingungen von Glaszuständen.

Neben der allgemeinen Definition, wonach Gläser durch Abkühlen ohne Kristallbildung erstarrte anorganische Schmelzprodukte sind, wird ihre allgemeinere Kennzeichnung als „polymere Stoffzustände mit fixierten unregelmäßigen Bausteinanordnungen“ hergeleitet. Die Stabilisierung solcher Zustände, bei denen wegen der Unregelmäßigkeit der Strukturen Schwankungen der Valenzabstände und -winkel möglich sein müssen, ist nur auf Stoffe mit gemischten chemischen Bindungsanteilen beschränkt. Die Natur dieser „Mischbindungsarten“ gestattet eine Einteilung der einfachen glasbildenden Stoffe in drei Gruppen: 1. anorganische Verbindungen (unpolar-polar), 2. Elemente (unpolar-metallisch bis unpolar-zwischenmolekular), 3. organische Verbindungen (unpolar-zwischenmolekular). — Vortr. behandelt ferner die Existenzbedingungen von Glaszuständen und schließlich deren Mikrostrukturen, die auf elastische Verspannungen des Gitters und Fremdstoff-Beimengungen zurückgeführt werden.

H. WITTE, Darmstadt: Einfluß von Brillouin-Zonen auf physikalisch-chemische Eigenschaften von Legierungen.

Die Legierungssysteme $\text{MgCu}_2/\text{MgZn}_2$ und $\text{MgNi}_2/\text{MgZn}_2$ wurden auf ihre magnetische Suszeptibilität und ihre Wasserstoff-Löslichkeit hin untersucht, um den Zusammenhang zwischen dem Zustand des Elektronengases und den Eigenschaften der Legierungen zu studieren. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß sowohl die magnetischen Eigenschaften als auch die Wasserstoff-Löslichkeit in beiden Systemen mit der Auffüllung der Brillouin-Zonen in Abhängigkeit von der Valenzelektronenkonzentration zusammenhängen. Die beträchtlich größere Löslichkeit des Wasserstoffs im System Mg-Ni-Zn ist – ebenso wie die magnetischen Erscheinungen – auf das nicht aufgefüllte 3d-Band des Nickels zurückzuführen. D. [VB 309]

Rundschau

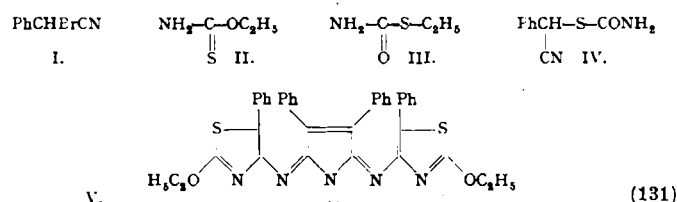
Die Affinität von Kationen zu Wofatit KS hat *R. Wickold* in empirischen, relativen Zahlen für 20 Kationen festgelegt. Dabei treten auffällige Differenzen zwischen Li^+ und K^+ und Na^+ sowie zwischen Zn^{2+} und Cd^{2+} auf. Die Sonderstellung des Cd^{2+} läßt sich durch Komplexbildung $\text{H}_2(\text{CdCl}_4)$ mit 0,5 n HCl als Eluiermittel deuten und ausnutzen, um Zn^{2+} von Cd^{2+} zu trennen, da das Cd^{2+} als komplexes Anion die Säule passiert. Auch Li^+ , Na^+ , K^+ lassen sich in der Säule trennen: $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ mit 0,1 n HCl, $\text{Na}^+ - \text{Li}^+$ mit 0,05 n HCl, $\text{K}^+ - \text{Na}^+ - \text{Li}^+$ mit 0,1 n HCl. Die $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ -Trennung ist auch mit 0,1 n HClO_4 möglich. — (Z. Analyt. Chem. 132, 401/10 [1951]). — W. (170)

Polyelektrolyte zerfallen bei Auflösen in Polykationen und einfache Anionen. R. M. Fuoss und D. Edelson erhielten durch Zugabe von Butylbromid zu Polyvinylpyridin in Äthanol (95proz.) einen Polyelektrolyten, der als Poly-4-vinyl-N-n-butylpyridinium-bromid aufzufassen ist und der teilweise in entspr. Polykationen und Br-Anionen zerfällt. Lösungen von Polyelektrolyten zeigen spez. Trübungen und andere optische Effekte, die vom Lösungsmittel abhängig sind. — (J. Polymer. Sci. 6, 767/74 [1951]). — W. (169)

Elne verteilungs-chromatographische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts von Polypeptiden beruht darauf, daß Substitutions-Produkte der Peptide im Verteilungschromatogramm distinkte Banden zeigen, deren Zahl von der Anzahl substituierbarer Gruppen plus dem unveränderten Peptid abhängt, wenn nur so viel Reagens verwendet wird, daß nicht alle Gruppen vollständig substituiert werden. Es ist jedoch meist schwierig, die teilsubstituierten Peptide vollständig zu trennen. In der Verteilungs-Kurve befindet sich das am wenigsten substituierte Peptid dem unveränderten am nächsten und so fort. Das vollsubstituierte hat den niedrigsten K-Wert. Vorausgesetzt, daß das *Beersche* Gesetz befolgt wird, was genügend der Fall ist, erlaubt die Auswertung der Verteilungs-Kurve gravimetrisch und spektrophotometrisch eine Berechnung des Molekulargewichtes. Zur Kennzeichnung freier Amino-Gruppen werden die gelbgefärbten Dinitrophenyl-Derivate mit Dinitro-fluorbenzol (*Sanger*, *Biochemic. J.* 39, 507 [1945]) hergestellt und ihre Absorption bei 350 m μ gemessen. Enthält das Peptid zwei Amino-Gruppen, sind vier Maxima in der Verteilungskurve möglich, das unsubstituierte, zwei monosubstituierte und das disubstituierte Polypeptid, bei drei Amino-Gruppen erscheinen neben dem nicht veränderten Ausgangsmaterial zwei Serien sich überschneidender Banden und die scharfe des vollsubstituierten Peptids, diese jedoch nur in geringer Menge, wenn ein Unterschuß Reagens verwendet wurde. Mit dieser Methode wurde das Molekular-Gewicht des Gramicidin S zu 1300 bestimmt, es ist also ein Dekapeptid (MQ 1142), während die Röntgenanalyse und die quantitative Eiweißanalyse keinen Schluß zwischen dem Penta- und Dekapeptid zuließ, (*J. Amer. Chem. Soc.* 73, 1887 [1951]). —J. (257)

Explosion bei der Verwendung von N-Halogenimiden zur Halogenierung organischer Verbindungen. Über eine Explosion mit tödlichem Ausgang bei der Chlorierung von Xylol mit 1,3-Dichlor-5,5-dimethyl-hydantoin berichtet *R. H. Martin*. Man muß sich stets bewußt sein, daß manche Reaktionen der N-halogenierten Imide auch in Abwesenheit von Peroxyd äußerst heftig verlaufen können, z. B. N-Chlor-succinimid + Benzylamin oder aliphatischen Alkoholen; N-Brom-succinimid + Hydrazinhydrat, Diallylsulfid, Anilin; 3-Nitro-N-brom-phthalimid + Tetrahydrofurfuryl-alkohol. Mit dem letzteren Reagens wird zuweilen eine plötzliche starke Brom-Entwicklung beobachtet. Mit Peroxyden muß selbstverständlich äußerst vorsichtig umgegangen werden. Besonders gefährlich ist das in *Org. Syntheses* 21, 432 [1941] empfohlene Umkristallisieren von Benzoylperoxyd aus Chloroform. Bei Verwendung dieser Reagentien sollte jede mögliche Vorsichtsmaßnahme beachtet und ergriffen werden und die Reaktionen sollten nur in dem unbedingt erforderlichen Maßstab ausgeführt werden. (*Nature* [London] 168, 32 [1951]). — Vor Jahren ereignete sich auch in einer chemischen Fabrik ein tödlicher Unfall beim Arbeiten mit Chlorharnstoff. — J. (186)

Die Reaktion zwischen α -Brombenzylcyanid (I) und Äthylthiocarbamat (II) untersuchten *W. Davies* und *J. A. Mac Laren*. In alkoholischer Lösung liefert (I) mit (II) das Äthylthiocarbamat (III), Diphenylmaleinsäuredinitril und etwas NH_4Br . In benzolischer Lösung entsteht aus (I) und (II) das α -Carbamyl-thiobenzylcyanid (IV) (Fp $105-106^\circ$, Ausbeute 56%). In Gegenwart von Na-acetat in benzolischer Lösung reagieren (I) und (II) zu 2,5-Di-(-2-äthoxy-5-phenyl-4-thiazolyl-imino)-3,4-diphenylpyrrolin (V) einem prächtigen roten Pigment, dessen Struktur durch Säureabbau bewiesen wird. Hydrolyse mit HBr in Essigsäure ergibt neben Äthyl- und Ammoniumbromid, Diphenylmaleinimid und 2,4-Dioxy-5-phenyl-thiazol letztere im Verhältnis 1:2. (*J. Chem. Soc. [London] 1951, 1434*). —C.



Die Entalkylierung von Benzol-Homologen geschieht nach L. Berg, E. O. Kindschy, W. S. Reveal und H. A. Sauer wirksam durch mit wasserfreiem HF aktiviertes Al_2O_3 , am günstigsten bei 500° und einer Raumgeschwindigkeit von 0,5 l/l. Benzol ist das Endprodukt der Entalkylierung von allen Verbindungen, die zwei oder mehr C-Atome in jeder Seitenkette