

# Versammlungsberichte

## Physikertagung Frankfurt/M.

am 21. April 1951

W. HANLE, O. KOTSCHAK und A. SCHARMANN, Gießen: *Abklingzeiten organischer Leuchtstoffe*<sup>1)</sup>.

Bei Kristallphosphoren (z. B. Zinksulfat) hat man sich schon früher sehr für die Leuchtdauer interessiert. Einerseits spielt die Leuchtdauer für die technische Anwendung dieser Leuchtstoffe eine große Rolle. Andererseits gibt sie wichtige Hinweise für die Deutung des Mechanismus dieses Leuchtens.

Die organischen Stoffe haben erst in jüngster Zeit an Interesse gewonnen. Es liegt dies besonders an ihrer Anwendung als Leuchtstoffe für Szintillationszähler. Die organischen Leuchtstoffe werden teils in reiner fester Form angewandt (wie Anthracen), teils als Mischung in fester Form (wie Naphthalin mit Spuren von Anthracen), teils als Lösungen (wie Anthracen in Benzol), teils als feste Lösungen (wie Anthracen in Polystyrol). Solche Leuchtstoffe lassen sich durch ultraviolettes Licht und energiereiche Strahlung ( $\gamma$ -,  $\beta$ - und  $\alpha$ -Strahlung) anregen. Die  $\gamma$ -Strahlung wirkt durch die von ihr ausgelösten Elektronen. Dabei wird im allgemeinen zunächst die Grundsubstanz angeregt, welche jedoch nicht strahlt, sondern die aufgenommene Energie der in geringerer Menge vorhandenen Substanz zuleitet, welche dann ihrerseits ausstrahlt. Die Abklingzeit dieser Leuchtstoffe ist besonders kurz und daher besitzen die mit solchen Leuchtstoffen ausgestatteten Szintillationszähler ein sehr hohes Auflösungsvermögen. Z. B. beträgt die Abklingzeit von reinem Anthracen bei Anregung mit ultraviolettem Licht  $1,5 \cdot 10^{-8}$  sec. Die Abklingzeit sinkt mit Erniedrigung der Temperatur, genau umgekehrt wie bei Kristallphosphoren. Diese Temperaturabhängigkeit wurde bei einer großen Zahl organischer Leuchtstoffe bei Anregung mit schnellen Elektronen gemessen.

Einige Fluoreszenzstoffe, wie 3-Aminopyren-5,8,10-trisulfosaures Natrium, dissoziieren nach der Anregung in alkalischer

<sup>1)</sup> S. a. diese Ztschr. 63, 337 [1951].

Lösung, ehe sie ihre Anregungsenergie ausstrahlen. Aus dem Abfall der Abklingzeit in alkalischer Lösung kann man auf eine mittlere Dissoziationszeit von  $10^{-8}$  sec schließen. H. [VB 345]

## Physikalisches Kolloquium in Marburg

am 10. Dezember 1951

E. VOGT, Marburg: *Koerzitivkraft und Sättigungsmagnetisierung des Eisens in Abhängigkeit vom Dispersionsgrad, beobachtet am Eisenamalgam* (nach Versuchen von A. Mayer)<sup>1)</sup>.

Eisenamalgame sind kolloidale Lösungen des Eisens in Quecksilber von mehr oder weniger sol- oder gelartiger Beschaffenheit. Sie fallen durch eigenartige ferromagnetische Eigenschaften auf, insbes. durch sehr hohe Koerzitivkraft, die im Sinne der Vorstellungen von L. Néel dem hohen Dispersionsgrad des Eisens zuzuschreiben ist. Es wurde nun festgestellt, daß die hohe Koerzitivkraft erst im Verlaufe eines durch Temperaturerhöhung zu beschleunigenden Alterungsvorgangs entsteht, bei dem ein Maximum von 950 Oe erreicht wird; längeres Altern setzt die Koerzitivkraft wieder herab. Frisch hergestelltes Amalgam zeigt niedrige Koerzitivkraft (nur etwa 20 Oe): es besitzt ferner bei Raumtemperatur anomal niedrige Sättigungsmagnetisierung, die beim Abkühlen auf die Temperatur flüssiger Luft annähernd zum normalen Wert kompakten Eisens ansteigt; die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsmoments ist reversibel. Diese auffälligen Befunde deuten auf einen so hohen Dispersionsgrad des im Hg frisch suspendierten Fe hin, daß die Korngröße (vermutlich  $\sim 30$  Å) noch nicht zur Ausbildung einer so stabilen, spontanen Magnetisierung ausreicht, wie sie im kompakten Eisen vorliegt. Der Übergang von Ferromagnetismus zu Paramagnetismus, kennzeichnend für das Gebiet der Curie-Temperatur, ist bei so kleinen Teilchen zu niedrigen Temperaturen verschoben. V. [VB 347]

<sup>1)</sup> Erscheint ausführlich in Z. Naturforsch.

## Deutsche Gesellschaft für Metallkunde

im September 1951 in Berlin

Die gutbesuchte Tagung (etwa 350 Teilnehmer) stand unter dem Hauptthema „Schmelzen und Erstarren“. Die Diskussionsleitung hatte vorwiegend der 1. Vors. der Gesellschaft Prof. Dr. phil. G. Masing.

An die Tagung schlossen sich die Geschäftsversammlung der Mitglieder der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, ein Festvortrag von Prof. Grotian „Bau des Weltalls“, ein gemeinsamer Ausflug, Firmenbesichtigungen und Stadtrundfahrten an.

F. SAUERWALD, Halle/Saale: *Die Natur der schmelzflüssigen Metalle und Legierungen*.

Vortr. stellte die Beziehungen zwischen schmelzflüssigem und kristallisiertem Zustand der Metalle und Legierungen in den Vordergrund.

Es wurden die charakteristischen Eigenschaften der Flüssigkeiten behandelt, die sie vom Kristall unterscheiden. Schon bei den reinen Metallen bestehen jedoch in Aufbau und Eigenschaften auch Analogien (vielfach ähnlichen Koordinationszahlen gleicher Gruppen von Elementen).

Legierungen, die fest intermetallische Phasen mit besonderen Eigenschaften bilden, die von den Eigenschaften der Komponenten sich besonders weit entfernen, und die man deshalb zweckmäßig als intermetallische Verbindungen zusammenfaßt, weisen auch flüssig meist solche Besonderheiten auf. An neuen Ergebnissen in dieser Richtung wurde die Konzentrationsisotherme der Viskosität von schmelzflüssigen K-Hg-Legierungen mit einem ausgeprägten Maximum nach Messungen mit J. Degenkolbe mitgeteilt.

Andererseits bilden Legierungen, die fest keine besonders ausgezeichneten oder überhaupt keine Mischphasen bilden, flüssig mit mehr oder weniger großer Annäherung ideale Lösungen oder sie zeigen Vorstadien der im Eutektikum zu Tage tretenden Entmischung. Solches Vorstadium ist das Auftreten von Oberflächenaktivität, wie sie an den noch homogenen Schmelzen von Pb-Zn-Legierungen in neuen Messungen der Oberflächenspannung von G. Metzger gefunden wurde. Im einzelnen hängt die Natur der schmelzflüssigen und der kristallisierten Mischphasen natur-

gemäß vom Charakter der in ihnen herrschenden Bindungsverhältnisse ab (O. Kubaschewski).

Vortr. fand am Beispiel der Volumenisothen der Mg-Pb- und Mg-Sn-Legierungen, daß die Volumengestaltung im schmelzflüssigen und kristallisierten Zustand sehr verschieden ist, weil die Bedingungen des flüssigen Zustandes in diesem Falle die besondere Nahordnung des festen Zustandes nicht zu erhalten gestatten. Damit geht Hand in Hand eine Änderung der starken heteropolaren Bindung des festen Zustandes zu mehr metallischer Bindung des flüssigen Zustandes. Der Verbindungscharakter im ganzen bleibt dabei aber erhalten, weil die Gesamtheit der Bindungen, wie die hohe Bildungswärme in beiden Zuständen zeigt, noch stark ist. Es ist aber denkbar, daß in anderen Fällen dies auch anders liegen kann.

O. KNACKE und I. N. STRANSKI, Berlin: *Über die historische Entwicklung und den heutigen Stand der Theorie des Kristallwachstums*.

Die kinetischen Betrachtungen von Kossel, Stranski und Volmer führten zu einem grundsätzlichen physikalischen Verständnis der Gleichgewichtsform, der Keimbildung neuer Phasen und des Kristallwachstums im engeren Sinne. Die kinetische Theorie der Keimbildung neuer Phasen ist für die Tröpfchenbildung in Dämpfen experimentell bestätigt worden und trifft anscheinend auch auf die Kristallkeimbildung in Schmelzen und festen Phasen zu. Die Theorie des Kristallwachstums hat sich vorwiegend an dem System Kristall/Dampf orientiert. Bei Phasenübergängen in kondensierten Systemen treten allerdings wichtige Details der Grenzflächenstruktur hinzu, deren Untersuchung (z. B. bei der Rekristallisation) noch keineswegs abgeschlossen ist. Insbes. finden sich noch widersprechende Ansichten über die Vorgänge des Schmelzens und Erstarrens. Einerseits wird ein spontaner Zusammenbruch des Kristallgitters am Schmelzpunkt infolge der Wärmeschwingungen diskutiert (Lindemann u. a.), andererseits wird unter Heranziehung des Oberflächenschmelzens der Schmelzvorgang stets als eine Auflösung in der fast immer an der Oberfläche gegenwärtigen Schmelze aufgefaßt (Volmer u. a.).

K. LÜCKE, Berlin: *Die Bedeutung der Schraubenversetzung für das Kristallwachstum.*

Nach Frank, Burton und Canbrera bewirken die Schraubenversetzungen, das sind Gitterstörungen, die bei der Untersuchung der plastischen Eigenschaften der Metalle entdeckt wurden, eine große Erleichterung des Kristallwachstums; sind sie vorhanden, so wird die Bildung von Flächenkeimen überflüssig. Diese Keimbildung stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang beim Kristallwachstum dar. Damit erklären sich die gegenüber der Theorie viel zu hohen Werte des Kristallwachstums. Diese Theorie wurde durch interferenzoptische Aufnahmen von Kristalloberflächen durch Griffin direkt bestätigt. Die erhaltenen Figuren stimmten mit den von Frank vorausgesagten überein.

L. GRAF, Stuttgart: *Der Wachstumsmechanismus der Kristalle in technischen Schmelzen.*

An zahlreichen Bildern wurde ein Überblick über eine eigentümliche Schicht- oder Lamellenstruktur auf der Oberfläche gegossener Metalle und Salze gegeben. Die Schicht- oder Lamellendicke beträgt etwa  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  mm, umfaßt also  $10^3$ – $10^4$  Atomschichten. Besonders instruktiv sind Bilder von Salz- und Metaldendriten, die in ihrer Schmelze gewachsen waren und ebenfalls eine ausgeprägte Lamellenstruktur parallel zu den dichtest belegten Netzebenen aufweisen, die als einzige kristallographisch definierte Ebenen an diesen Dendriten auftreten. Die Lamellenstruktur wird als eine Erscheinung grundsätzlicher Natur aufgefaßt, deren Ursache in dem besonderen Wachstumsmechanismus der Kristalle, fern vom Phasengleichgewicht, zu suchen ist. Es wird eine neue Theorie des Kristallwachstums fern vom Phasengleichgewicht entwickelt. Sie führt zu gänzlich anderen Wachstumsformen der Kristalle als die rein energetisch fundierte Wachstumstheorie von Kossel und Stranski, die nur für Kristallisationsvorgänge gültig ist, die sehr nahe am Phasengleichgewicht und damit extrem langsam verlaufen. Für die Erstarrung technischer Schmelzen ist daher nur die kinetische Theorie anwendbar. Sie ermöglicht ein Verständnis der Ausbildung runder, kristallographisch undefinierter Flächen bzw. abgerundeter Dendriten, die somit als kinetische Gleichgewichtsformen aufzufassen sind. Die kinetische Theorie geht von verschiedenen neuen Vorstellungen aus: So wird angenommen, daß der in seiner Schmelze wachsende Keim nicht von ebenen, nieder indizierten Flächen begrenzt ist, sondern vielmehr zunächst in Kugelgestalt wächst, infolge der Grenzflächenkräfte, die an der Grenze zwischen fester und flüssiger Phase auftreten. Erst nach Erreichen einer bestimmten Größe kann der Kristall aus der Kugelform herauswachsen, wobei jedoch nicht das von Kossel und Stranski beschriebene „tangential Flächenwachstum“, sondern das bis jetzt nicht beachtete „vertikale Flächenwachstum“ mit direkter Anlagerung der Atome an die hoch indizierten Netzebenen stattfindet, während die nieder indizierten Ebenen nicht wachsen können. So entsteht je nach der Symmetrie des betreffenden Kristalls aus der Kugel eine Lamelle oder ein Dendrit, während sich auf den Lamellenebenen neue räumliche Keime bilden, die zunächst wieder zur Kugel und dann zur Lamelle auswachsen.

O. SCHAABER, Schorndorf/Württbg.: *Neuere Entwicklung auf dem Stranggußgebiet.*

Die neueren Entwicklungen sind mehr technischer als grundsätzlicher Art. Bemerkenswert sind besonders: das gleichzeitige Gießen von 12 Leichtmetallsträngen bei VLW/Hannover und die neue, nach dem Junghans-Prinzip arbeitende Anlage bei Scovill (Waterbury/USA), auf der Messingbarren mit einem Seitenverhältnis von 10:1 bei einer größten Seitenlänge von über 600 mm gegossen werden. Arbeiten grundsätzlicher Natur waren notwendig, um das Stranggießen von Stahl zur Betriebsreife zu bringen. Die Schwierigkeiten liegen weniger in der Höhe der abzuführenden Wärmemenge (1,26:1 gegenüber Cu; 1,95:1 gegenüber Al) als in der erheblich niedrigeren Temperaturleitfähigkeit (Fe: 0,021 m<sup>2</sup>/h; Cu: 0,264 m<sup>2</sup>/h; Al: 0,238 m<sup>2</sup>/h, jeweils am Schmelzpunkt), der höheren Gießtemperatur sowie der Notwendigkeit, wegen des geringeren Einheitspreises schneller gießen zu müssen. Die Aufgabe ist trotzdem weitgehend als gelöst zu betrachten. USA: Babcock u. Wilcox, Beaver Falls: 1 Versuchsanlage, bis Dez. 1950 600 t gegossen; Rossi bei Allegheny Ludlum: 2 Versuchsanlagen. Österreich: Böhrer, Kapfenberg: 1 Versuchsanlage. Deutschland: Junghans: 2 Versuchsanlagen in Schorndorf, bisher über 1900 t; 1 Großversuchsanlage im Hüttenwerk Huckingen mit bisher 1000 t; 2 weitere Großanlagen befinden sich in Montage.

E. SCHEIL, Stuttgart: *Kristallisation eutektischer Schmelzen.*

Die normale eutektische Kristallisation wird als stationärer Prozeß einer gekoppelten Kristallisation der beiden Kristallarten angesehen. Die Kopplung wird dadurch bewirkt, daß die Diffu-

sionswege bei einer einheitlichen Kristallisationsfront am kleinsten sind. Bei der anormalen eutektischen Kristallisation liegt die Konzentration des eutektischen Punktes außerhalb des Bereiches der eutektischen Kristallisation. Es wird gezeigt, daß durch Zusatz von Natrium zu Al-Si- und Ag-Si-Legierungen die Kristallisation des Siliciums zu tieferen Temperaturen verlagert wird, und ein veredeltetes Eutektikum entsteht durch gekoppelte Kristallisation. Da der Kopplungsbereich verschoben ist, so beobachtet man primäre Al- bzw. Ag-Dendriten. Bei Nickel-Kohlenstoff-Legierungen wird die Unterkühlung der Graphitkristallisation durch Überhitzen der Schmelze erreicht. Bei der Unterkühlung beobachtet man primäre Nickel-Dendriten. Die Haltepunktskurve bleibt hier aber nicht auf dem Unterkühlungsbereich stehen, sondern steigt fast auf die Temperatur des eutektischen Punktes an. Im Gegensatz zu den beiden anderen Legierungen zeigen sich einige Gesetzmäßigkeiten in der Unterkühlbarkeit von Kristallarten.

J. SCHATZ, Frankfurt/Main: *Silber-Silicium-Legierungen mit feinkörnigen Guß- und Rekristallisationsgefügen.*

Legierungen des Silbers mit einigen % Silicium wurden schon als korrosionsbeständiges Hartsilber für den Bau chemischer Apparaturen verwandt. Silicium scheidet sich in verhältnismäßig groben Nadeln und Platten aus, die den Legierungen ungünstige mechanische Eigenschaften verleihen. Es wurde versucht, die Kristalltracht des Siliciums durch Zulegieren kleiner Mengen dritter Metalle zu verändern. Bis zu 0,2% Na waren ohne jeden Einfluß. Ebenso sämtliche Unedelmetalle und Edelmetalle, die mit Silber Mischkristalle in erheblichem Umfang bilden. Dagegen ergaben geringe Mengen P und As eine beträchtliche Kornverfeinerung des Siliciums. Bei P reichen ca. 0,03–0,05%, um das Gefüge äußerst feinkörnig zu machen. Ein Eisengehalt des Siliciums stört die Kornverfeinerung. Durch Glühen werden die kleinen Silicium-Nadeln der Gußstücke in rundliche Kristallite umgewandelt. Härte und Festigkeit, der mit P behandelten Legierungen steigen bis zu 3% Si beträchtlich an. Oberhalb 3% fallen die Werte wieder ab, weil Silicium primär auskristallisiert. Mit P behandelte Ag-Si-Legierungen können bis zu 50% gewalzt werden. Weniger ausgeprägt wirkt Arsen. Die Korrosionsbeständigkeit von Silber-Silicium-Legierungen gegen siedende konz. Essigsäuren wird durch P-Behandlung nicht beeinträchtigt. Die neuen Legierungen werden für den Bau chemischer Apparate verwandt, insbes. wo eine Härte erforderlich ist, die wesentlich über der des Feinsilbers liegt.

A. WITTMOSER, Gelsenkirchen: *Kugelgraphit.*

Trotz jahrzehntelanger Forschungsarbeiten konnte bis heute keine befriedigende Klärung der Kristallisation des Graphits im üblichen Grauguß erzielt werden, da eine einwandfreie Entscheidung über die Frage der direkten (aus der Schmelze) bzw. indirekten (über den Zementitzerfall) Bildung des Graphits noch offen blieb. An eigenen mikroskopischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß durch die Magnesium-Behandlung das Primärgefüge des Gußeisens grundsätzlich verändert wird. Im normalen eutektischen Grauguß, der nur eine schwache Seigerungsstruktur besitzt, ist der Graphit unregelmäßig verteilt. Das gleiche Gußeisen besitzt nach der Magnesium-Behandlung eine ausgeprägte Primärstruktur mit sehr deutlichen Seigerungszone. Dabei ist der Graphit überwiegend in den zentralen Bereichen der durch die Seigerungszone deutlich werdenden, im allgem. globularen Mischkristalle angeordnet. Besonders Übergangsgefüge lassen diesen Umschlag deutlich erkennen. Daraus wird abgeleitet: Durch die Magnesium-Behandlung (oder die mit einem anderen kugelgraphit-bildenden Zusatz) wird die Bildungsmöglichkeit für den Graphit, durch Zerstörung der seine Kristallisation begünstigenden Keime, weitgehend eingeschränkt. Dadurch wird bei gewisser Unterkühlung der Schmelze der Existenzbereich des Mischkristalls so weit nach rechts verschoben, daß sich die behandelte Legierung (im Fall erfolgreicher Behandlung) völlig im Mischkristallgebiet befindet. Bei Abkühlung einer erfolgreich behandelten Schmelze scheiden sich dann überwiegend stark an Kohlenstoff übersättigte Mischkristalle aus, in denen sich dann bei weiterer Temperaturabnahme die Graphitspärolithen bilden.

Hierfür sprechen neben den gezeigten Gefügeausbildungen auch in der Literatur veröffentlichte Abkühlungskurven sowie die erhebliche Lunkerneigung des neuen Gußeisen-Typs.

H. KOSTRON, Hannover-Linden: *Gase in Aluminium.*

Nur Wasserstoff wird von geschmolzenem und festem Aluminium und seinen Legierungen echt gelöst. Es kann als gesichert gelten, daß bei den praktisch in Frage kommenden Temperaturen, sich ein reversibles Gleichgewicht zwischen Wasserstoff im Alu-

minium und in der Atmosphäre einstellt. Die aufgenommene Gasmenge hängt von der absoluten Temperatur  $T$  ab:  $e^{-\frac{Q}{RT}}$

und ist der Quadratwurzel des Partialdruckes des molekularen Wasserstoffs in der Atmosphäre proportional, ein Beweis dafür, daß der Wasserstoff nur atomar in Lösung geht. Die Gleichgewichtskurven gegenüber molekularem Wasserstoff haben nur insofern praktische Bedeutung, als sie den Entwicklungsdruck des Wasserstoffs aus der Lösung in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur anzugeben gestatten; dieser Entwicklungsdruck ist für die Bildung von Blasen und Poren entscheidend.

Der Wasserstoff stammt i. allgem. aus dem Wasserdampf der Atmosphäre, der durch Aluminium reduziert wird. Die Oberfläche des Aluminiums ist von einer Adsorptionsschicht von dem aus dieser Reaktion stammenden Wasserstoff bedeckt, die u. U. das Vielfache der gelösten Gasmenge enthalten kann. Deshalb gelingt es i. allgem. nicht, den in festem Aluminium gelösten Wasserstoff mit einiger Sicherheit zu bestimmen. Die Bildung gewisser Arten von Blasen und Poren ist die einzige Wirkung, die bisher mit Sicherheit dem Wasserstoff-Gehalt des Aluminiums zugeschrieben werden kann. Da aber im ungestörten Kristall eine Bildung von Blasenkeimen wegen der Wirkung der Oberflächenspannung unwahrscheinlich ist, wird entscheidend für die Blasenanfälligkeit festen Aluminiums stets das Vorhandensein freier innerer Oberflächen sein.

R. WEISER, Schleiden/Eifel: *Das Feldelektronen-Mikroskop*<sup>1)</sup>.

E. W. Müllers Feldelektronenmikroskop wird in Zukunft vermutlich wertvoll sein für die indirekte Beobachtung der Adsorption bei der Aufdampfung von Metallschichten und das Studium katalytischer Reaktionen.

E. W. MÜLLER und M. DRECHSLER, Berlin-Dahlem: *Beobachtungen metallischer Oberflächen mit dem Feldelektronenmikroskop*.

Bei der Feldemission zeigen unter sonst gleichen Bedingungen einzelne Flächen eines von Verunreinigungen befreiten Metalleinkristalles unterschiedliche Emissions-Stromdichten. Die wellenmechanische Formel für die Stromdichten bei kalter Emission nach *Bethe* und *Sommerfeld* wurde erweitert, wobei im Gegensatz zu *Bethe* die atomare Rauigkeit der Oberfläche berücksichtigt wurde.

In einer Spezialröhre mit drei Feldelektronenmikroskopen sind relative Schichtdicken von auf Metallen adsorbierten Schichten bei einem Bedeckungsgrad von  $1/3000-1/1$  einer monoatomaren Schichtdicke von uns gemessen worden. Mittels derartiger Schichtdickenmessungen und Berechnungen der Bahnen der im inhomogenen Feld aufgedampften Atome könnte die Polarisierbarkeit einzelner neutraler Atome bestimmt werden.

An Hand eines Filmes und von experimentellen Demonstrationen mit dem Feldelektronenmikroskop konnten weitere Möglichkeiten der Untersuchung metallischer Oberflächen mit dem Feldelektronenmikroskop behandelt werden.

F. ERDMANN-JESNITZER, Freiberg: *Oberflächenzustand von Kupfer im Temperaturbereich von 550–900°*.

Die Schichtdickenangabe von  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  mm – Oberflächenschmelzschicht – auf fester Kupfer-Unterlage bei etwa 0,7 abs. Schmelztemperatur konnte weder lichtoptisch mittels Interferenzmessung für monochromatisches Licht noch röntgenographisch bestätigt werden. Vortr. hielt es auch für wenig wahrscheinlich, daß sich eine Vorschmelzung etwa 383° C unterhalb des wirklichen Schmelzpunktes für Kupfer, d. h. über einige 1000 Elementarzellen tief ins Kristallinnere erstreckt.

Das von *Lichtenecker* beschriebene, gut reproduzierbare Auftreten von Spektralfarben erwies sich, falls man vergleichsweise auch mit sauerstofffreier Glühatmosfera arbeitet, als ein sekundärer Effekt zufolge eingetretener Oxydation. Das sog. nasse Aussehen für  $t > 760^\circ$  C läßt sich sogar für schwach oxydierte Proben durch Spiegelung von Tageslicht bei Raumtemperatur unter bestimmten Reflektionswinkeln deutlich und bleibend feststellen. Für RT ist dies nur bei ebenen Flächen gut erkennbar.

Trotzdem aber ist festzuhalten, daß auch alle Versuchsergebnisse darauf hinweisen, daß sich bei Kupfer für 760° C eine mit steigender Temperatur recht spontan einsetzende Oberflächenaktivität ergibt. Dies würde belegt durch: 1) Die Neigung von vielkristallinem Kupfer zum Verdampfen im schwachen Vakuum. 2) Die Verringerung der Streuung der Meßwerte für die Schichtdicke nach der Oxydation und dem Überschreiten einer Temperatur von 760° C. 3) Gesteigerte Neigung zur Oxydation ab etwa

760° C. 4) Zusammenkleben oder Verschweißen von planen Kupferflächen unter Druck nach Überschreiten einer Temperatur von etwa 760° bis 765° C.

Z. Zt. laufen Untersuchungen zur Klärung des Einflusses des Sauerstoffes und die der Spurenelemente auf die Oberflächenaktivität für Kupfer bei höheren Temperaturen.

H. FISCHER, Heidenheim: *Zur Deutung der Ätzfiguren beim Ätzen und chemischen Polieren von Aluminium* (nach Versuchen von A. Politycki und L. Koch).

Abweichend von der molekularen Theorie des Kristallwachstums von J. N. Stranski wird beim Ätzen von Aluminium in wäßriger Salzsäure nicht die Oktaederfläche, sondern die Würfelfläche entwickelt. *Mahl* und *Stranski*<sup>2)</sup> haben dies auf eine monomolekulare Oxydhaut zurückgeführt.

Wie elektronenmikroskopisch nachgewiesen wurde werden abweichend von den Ergebnissen in Salzsäure in wäßrigen Lösungen von Jodwasserstoffsäure reproduzierbare Kubo-Oktaeder gebildet, wie sie nach der molekularen Theorie für den Abbau des reinen oxydfreien Metalls gefordert werden. In Flußsäure entstehen sehr feine unregelmäßige Ätzfiguren. Beim sog. „chemischen Polieren“, z. B. in einem Gemisch von konz. Schwefelsäure mit konz. Phosphorsäure und einem Zusatz von Salpetersäure (vgl. DRP 804054), entwickeln sich überhaupt keine Ätzfiguren mehr. Eine definiert vorgeätzte Oberfläche wird vollständig eingeebnet.

Den Habitus der Abbauförmungen scheinen Korrosionsstromdichte und Natur des Anions im Angriffsmittel zu bestimmen. Bei niedrigen Korrosionsstromdichten dominiert offenbar der Anioneneinfluß, wie die Wirkung der Jod- und Fluor-Ionen beweist. Hohe Korrosionsstromdichten ( $10^{-2}$  oder  $10^{-1}$  A/cm<sup>2</sup>) beeinflussen den Abbau mit großer Wahrscheinlichkeit durch sekundäre Bildung poröser Deckschichten.

Die Deutung eines würfelförmigen Abbaus nach *Mahl* und *Stranski* erscheint elektrochemisch möglich, wenn man mit *Overbeek*<sup>3)</sup> annimmt, daß die Metalloberfläche in der *Helmholtz*-Doppelschicht unmittelbar mit den Wassermolekeln in Kontakt steht. Das sehr unedle Aluminium wird sich jedoch mit den Wassermolekeln zu einer monomolekularen Oxydhaut umsetzen. Andererseits wird die Oxydhaut in dem sauren Milieu sogleich abgebaut. Sie entsteht aber rasch wieder mit der Ausbildung einer neuen Doppelschicht. Die stark deformierbaren Jod-Ionen können in die *Helmholtz*-Doppelschicht eindringen und die Wassermolekeln ganz oder teilweise verdrängen. Damit entfällt in Jodwasserstoffsäure der Mechanismus einer Bildung der monomolekularen Oxydhaut.

Beim chemischen Polieren entstehen poröse Deckschichten, durch welche Aluminium nur statistisch an zufällig vorhandenen Schichtporen in Lösung gehen kann, so daß sich keine Ätzfiguren herausbilden. Die Verhältnisse ähneln denen des anodischen Polierens, für das *Hoar* und *Mowat*<sup>4)</sup> eine entspr. Deutung gegeben haben.

G. KRÖNCKE, Duisburg: *Einfluß der chemischen Umgebung auf die plastische Deformation*.

Unter „*Rehbinder*-Effekt“ wird heute allgemein die Erhöhung der Fließgeschwindigkeit von Metallen unter der Einwirkung einer oberflächenaktiven Lösung verstanden. Auf Grund ihrer experimentellen Ergebnisse gelangen *Andrade* sowie *Harper* und *Cottrell* zu der Auffassung, daß dieser Effekt einer Einwirkung des umgebenden Mediums auf die Oxydhäute der verwendeten Metalle zuzuschreiben ist. Demgegenüber wurde im Göttinger Institut f. Metallkunde von W. Klingenberg der *Rehbinder*-Effekt auch an Au-Draht nachgewiesen. Außerdem wurden Ergebnisse von P. *Rehbinder* an Zn-Draht und Zn-Einkristallen quantitativ bestätigt. Eine von *Rehbinder* angegebene anomale Erhöhung des elektrischen Widerstandes von Sn-Einkristallen bei der Dehnung in einer oberflächenaktiven Lösung konnte nicht reproduziert werden.

W. HOFMANN, H.-J. HUSMANN und R. KOPPE, Braunschweig: *Die Preßschweißung von Aluminium und Kupfer als Selbstlötung*.

Die Widerstandstumpfschweißung von Aluminium mit Kupfer wurde schon früher angewandt. Hierzu bekannt ist ferner das Cupal, ein im Walzverfahren hergestellter Verbundwerkstoff zwischen Aluminium und Kupfer. Versuche der Vortr., Stäbe von Aluminium und Kupfer in geheizten Formen durch Zusammenpressen zu verschweißen, brachten zunächst keinen Erfolg. Die trennenden und unerwünschten Oxydschichten blieben unverseht. Eine einwandfreie Verschweißung ergab sich erst, als das Ende des Kupferstabes kegelig ausgebildet und in das flachkegelig

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 62, 582 [1950], 63, 32, 127 [1951].

<sup>2)</sup> Z. physik. Chem. (B) 51, 319 [1942]; 52, 257 [1943].

<sup>3)</sup> J. Th. G. Overbeek, Trans. Faraday Soc. 47, 410 [1951].

<sup>4)</sup> T. P. Hoar u. J. A. S. Mowat, Nature [London] 163, 64 [1950].

ausgebohrte Aluminiumende hineingetrieben wurde. Bei einer Temperatur zwischen dem Schmelzpunkt des Aluminiums und demjenigen des Eutektikums Aluminium-Kupfer (548° C) trat hierbei Eutektikum aus der Trennfuge aus. Die Dicke dieser Zwischenschicht wurde in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Zur Verschweißung großer Querschnitte von Aluminium- (100×15 mm<sup>2</sup>) mit Kupferschienen (80×10 mm<sup>2</sup>) wurde das Kupfer meißelförmig hergerichtet; das Aluminiumende konnte unbearbeitet bleiben. Der Vorschub wurde niedriger gewählt als in den vorherigen Versuchen. Es entstand dadurch reichlich Eutektikum, das die Oxyde mit herauspülte. Die besten dieser Schweißverbindungen konnten um 180° gebogen werden. Bei der Zugprobe rissen diese jedoch nicht im Verbund. Bei Biegebeanspruchung wirkt sich die Einbettung des keilförmigen Kupferendes im Aluminium günstig aus. Elektrische Leitfähigkeit und Zugfestigkeit des bei der Verschweißung entstandenen ausgepreßten Eutektikums wurden an daraus hergestellten Stäben ermittelt. Das Verbindungsverfahren wird man technologisch als Verschweißung (Keilschweißung) bezeichnen, da kein Zusatzwerkstoff erforderlich ist. Metallkundlich stellt das neue Verfahren eine Hartlötung dar. Man kann diese eine Art als Selbstlötung auffassen, da das Lot (Eutektikum Al-Al<sub>2</sub>Cu) nicht zugeführt, sondern erst durch die Berührung im Verlauf der Verschweißung der beiden Metalle (Al und Cu) gebildet wird.

W. HOFMANN und J. RUGE, Braunschweig: *Neuere Ergebnisse für die Kalt-Preßschweißung von Metallen.*

Nach 1945 wurden im Laboratorium der General Electric Ltd. Versuche über das Kalt-Preßschweißen von Metallen, vornehmlich von Aluminium mit Aluminium und Aluminium mit Kupfer vorgenommen<sup>5</sup>).

Versuche der Vortr. bestätigten die Ergebnisse. Die für einwandfreie Verschweißung notwendigen Mindestdrucke betragen:

Aluminium mit Aluminium (weich)	15 kg/mm <sup>2</sup>
Aluminium mit Aluminium (hart)	20 kg/mm <sup>2</sup>
Pantal mit Pantal	32 kg/mm <sup>2</sup>
Kupfer mit Kupfer	48 kg/mm <sup>2</sup>

Die Werte gelten für überlappt geschweißte Bleche von 4 mm Dicke bei einer Stempelfläche von 40 mm<sup>2</sup>. Der Preßdruck ist auf diese Fläche bezogen.

Bei der Güteprüfung der Verschweißung durch Zerreißen von Schweißverbindungen Kupfer-Aluminium wurden Teile aus der Aluminiumprobe herausgerissen und blieben auf der Kupferprobe haften. Die Festigkeit des Verbundes übertraf also stellenweise diejenige des Einzelwerkstoffes. Die Beobachtung unter dem Mikroskop zeigte bei guten Verbindungen, beispielsweise von Aluminium mit Aluminium oder Kupfer mit Kupfer, keinerlei Trennlinien mehr. Demnach handelt es sich um eine echte Verschweißung. Eine solche tritt offenbar ein, wenn sich die beiden Oberflächen infolge starker Verformung soweit einander nähern, daß die trennende Schicht die Dicke einer normalen Korngrenze aufweist. Eine Diffusion technischen Ausmaßes ist bei diesem Vorgang offenbar nicht erforderlich. Eine Verschweißung von Aluminium mit Aluminium bei -150° C ergab gleiche Festigkeiten wie bei Raumtemperatur. Wird der Preßvorgang sehr langsam vorgenommen, so erhält man die gleiche Festigkeit wie bei schlagartiger Verformung. Bei höheren Temperaturen tritt eine Verschweißung bereits unter geringen Verformungsgraden und niedrigeren Drucken ein.

Schließlich gelang die „Kalt-Preßschweißung“ auch an Stahl, und zwar sowohl an Armco-Eisen als auch an 18/8-Chromnickelstahl. Die Scherfestigkeit einer Verbindung von Chromnickelstahl mit solemem betrug 15 kg/mm<sup>2</sup>. Sie steigt bei erhöhter Temperatur (200°) auf 24 kg/mm<sup>2</sup>. Die Kaltverfestigung wird bei dieser Temperatur noch nicht wieder rückgängig gemacht. Die notwendige Dickenabnahme beträgt für Stahl etwa 85 % der Ausgangsdicke, der Preßdruck etwa 75 kg/mm<sup>2</sup> bei Armco-Eisen und etwa 250 kg/mm<sup>2</sup> bei 18/8-Chromnickelstahl. Grundsätzlich dürfte die Kalt-Preßschweißung auf jedes Metall mit genügendem Formänderungsvermögen anwendbar sein.

K. LÜCKE, Göttingen: *Einfluß von „deformations bands“ auf die Verfestigung von Reinstaluminium.*

Im Gegensatz zu technischem Aluminium wird bei Zugversuchen an Reinstaluminium-Einkristallen eine starke Orientierungsabhängigkeit der Schubspannung-Dehnungs-Kurve gefunden. Die Schubspannung verläuft dabei anfänglich linear mit der Abgleitung, dann kommt ein steilerer Anstieg, und schließlich verläuft die Kurve wieder linear und parallel zum ersten Teil. Im Gebiet des steileren Anstieges wurde gleichzeitig röntgenographisch und mikroskopisch das Auftreten von „deformations bands“ beobachtet.

<sup>5</sup> S. a. unter Widerstandsschweißung der Leichtmetalle, F. Erdmann-Jesnitzer: Werkstoff u. Schweißung, 1952: Bd. 2, demnächst, Akademie-Verlag, Berlin NW 7.

G. LUCAS, Göttingen: *Fließen von Aluminium unter konstanter Last.*

Bei Fließversuchen an Aluminiumwendeln unter konstanter Last wurde für die plastische Auslenkung  $x$  das häufig beobachtete Zeitgesetz

$$x = \text{const} \cdot t^a \quad (t = \text{Fließdauer, } 0 < a < 1)$$

gefunden. Darüber hinaus wurde durch plötzliche Änderungen der Temperatur die Aktivierungsenergie des Fließens in Abhängigkeit von der Gesamtverformung ermittelt. Es ergab sich im Verlaufe der Verformung ein starker Anstieg der Aktivierungsenergie von etwa 18000 cal/Mol auf 36000 cal/Mol. Die Ergebnisse wurden theoretisch quantitativ von Lucas zu deuten versucht.

E. RAUB, Schwäbisch-Gmünd: *Legierungen von Au, Ag und Cu mit den Metallen der vierten Nebengruppe sowie Gold-Mangan-Legierungen.*

Von den Legierungen der Metalle der 1. Nebengruppe des periodischen Systems mit den Metallen der 4. Nebengruppe weisen nur Silber und Titan im flüssigen Zustande keine bzw. eine nur beschränkte Mischbarkeit und das Fehlen intermetallischer Verbindungen auf. Gold bildet mit den Metallen der 4. Nebengruppe Verbindungen mit besonders hoher Bildungswärme, und die Schmelztemperaturen der Silber und Kupfer enthaltenden Verbindungen liegen wesentlich tiefer. Die Struktur der in diesen Systemen teilweise in größerer Zahl auftretenden Verbindungen ist nur z. T. geklärt. Beschränkte Mischkristallbildung mit stark temperaturabhängiger Sättigungsgrenze liegt nur in den Systemen Gold-Titan, Gold-Zirkonium und Kupfer-Titan auf der Gold- bzw. Kupfer-Seite vor. In den übrigen Systemen ist nachweisliche Mischkristallbildung im festen Zustand nicht vorhanden.

Das System Gold-Mangan nimmt nach dem bisher als richtig angenommenen Zustandsdiagramm mit einigen anderen Systemen insofern eine Sonderstellung ein, als unter einer Schmelzkurve, in der Minima und Maxima nebeneinander auftreten, ein zusammenhängendes Mischkristallgebiet angenommen wird. Die thermodynamische Behandlung derartiger Zustandsdiagramme bietet Schwierigkeiten. Durch eine erneute eingehende Untersuchung der Gold-Mangan-Legierungen konnte gezeigt werden, daß die Minima der Schmelzkurve durch zwei Eutektikas bewirkt werden. Die heterogenen Zustandsfelder unter jedem Schmelzpunktminimum sind zwar teilweise schmal, aber doch eindeutig festzulegen. Durch röntgenographische Hochtemperaturaufnahmen wurde die Existenz einer kubisch raumzentrierten  $\beta$ -Phase unter dem Maximum der Schmelzkurve sicher gestellt.

Im festen Zustande sind Reaktionen bei den Zusammensetzungen Au<sub>2</sub>Mn, Au<sub>2</sub>Mn, AuMn, AuMn<sub>2</sub> vorhanden.

G. MASING, Göttingen: *Chemische Resistenz und Raumgitter.*

Am Beispiel der Verbindungen Ca<sub>2</sub>Mg und AgMg wurde gezeigt, daß die Gestalt des Raumgitters von entscheidendem Einfluß auf ihre Resistenz ist. Cu<sub>2</sub>Mg ist eine Laves-Phase, AgMg hat ein Cäsium-chlorid-Gitter. Die Resistenz der zweiten Verbindung wird elektrolytisch untersucht. Es stellt sich heraus, daß ihr Potential auf die Konzentration der Ag-Ionen im Elektrolyten etwa nach der Formel von W. Nernst reagiert.

W. GROTIAN, Potsdam: *Der Bau des Weltalls.*

Die Sonne ist eine kugelförmige Massenanhäufung vom 330000-fachen der Erdmasse. Ihre Leuchtkraft rührt her von Kernumwandlungsprozessen, die sich im Innern abspielen (Umwandlung von H in He). In Atomzahlen ausgedrückt besteht die Sonne zu 84 % aus H, zu 15 % aus He, der Rest von 1 % entfällt auf die übrigen Elemente. Das System der Planeten reicht bis zu Entfernungen, die das von der Sonne ausgehende Licht in 5 1/2 h durchmißt. Der uns am nächsten stehende Fixstern Centauri ist 4,3 Lichtjahre entfernt. Vortr. ging sodann auf die Spiralnebel genauer ein.

Erdmann-Jesnitzer

[VB 348]

## Chemisches Kolloquium an der Humboldt-Universität Berlin

am 18. Januar 1952

K. TÄUFEL, Potsdam-Rehbrücke: *Zur Chromatographie der Saccharide mit bes. Berücksichtigung von Nektarsäften und Honig.*

Unter Hinweis auf die ausgeprägte Umsatzbereitschaft der Mono- und Oligosaccharide (Austausch der Sauerstoff- und Wasserstoff-Atome gegen die Isotopen, Isomerisierungen, Abbaureaktionen, Reversionserscheinungen, Wechselwirkung („Mailard-Reaktion“) zwischen reduzierenden Zuckerarten und Aminosäuren und die sich daraus ergebenden ernährungsphysiologischen Konsequenzen) wird abgeleitet, daß in den Lebensmitteln mit einer wesentlich größeren Vielfalt an Zuckerarten zu rechnen ist,

als sie bisher zugrunde gelegt wurde. Damit sind die Voraussetzungen für die herangezogene indirekte Untersuchungsmethodik nicht erfüllt, und die Ergebnisse der Analyse werden unsicher. Diese Folgerungen werden an Hand einer eingehenden papierchromatographischen Untersuchung (qual. und quant.), verknüpft mit einer differenzierenden, reduktometrischen Bestimmung der Saccharide, am Beispiel der Nektarsäfte und des Bienenhonigs experimentell bestätigt.

Im Chromatogramm von vier Nektarsäften (Boretseh, Kürbis, Linde, Schneebeere) treten — entgegen der bisherigen Annahme von Glucose, Fructose und Saccharose als ausschließliche konstituierende Saccharide — mindestens sieben weitere Zuckerarten in schwankender Menge und Verteilung auf, die sich durch ihre  $R_F$ -Werte und durch ihr Verhalten gegenüber Anilinhydrophthalat bzw. Resorcin-Trichloressigsäure unterscheiden lassen. Im sog. Honigtau findet sich zusätzlich die Melezitose. Bei unter definierten Bedingungen gewonnenen Fütterungshonigen (einmal mit Glucose, zum andern mit Saccharose) sind im Saccharose-Fütterungshonig Glucose, Fructose und Saccharose, im Glucose-Fütterungshonig Glucose und Fructose nachweisbar. Synthetische Vorgänge vollziehen sich nach den

Chromatogrammen bei der Honigbereitung durch die Biene nicht, wohl aber eine Epimerisierung von Glucose zu Fructose; sie macht beim Glucose-Honig mehr als 7,5, beim Saccharose-Honig mehr als 2,5% aus.

Im Einklang mit der Verschiedenartigkeit der Honigtracht und den Veränderungen bei der Honigbildung werden in 12 untersuchten Honigarten bekannter Herkunft zusätzlich zu den bisher bekannten Sacchariden (Glucose, Fructose, Saccharose und Melezitose (in Honigtau-honigen)) chromatographisch und analytisch mindestens vier weitere, bisher nicht berücksichtigte Zuckerarten nachgewiesen. Die bei der seitherigen indirekten Honiganalyse regelmäßig sich ergebende Saccharose (bei 12 geprüften Honigproben 0,7–5,6%) ist nur in 3 Proben tatsächlich vorhanden.

Die experimentellen Ergebnisse werden in der Richtung der Entwicklung einer zuverlässigen Honiganalytik ausgewertet. Es wird grundsätzlich auf die theoretische und praktische (z. B. Reversion bei der Stärkehydrolyse und Ausbeute an Glucose) Bedeutung dieser Erfahrungen verwiesen und abgeleitet, daß die zukünftige Lebensmittelchemie zur Meisterung ihrer Forschungsaufgaben sich zwangsläufig chemisch-physiologischer Fragestellungen bedienen muß.

T. [VB 346]

## Rundschau

**Natriumtartrat-dihydrat als Urtiter bei der titrimetrischen Bestimmung des Wassers** nach *Karl Fischer* empfehlen *J. D. Neuss* und Mitarbb. Es ist leicht in 100% Reinheit mit dem theoretischen Wassergehalt herzustellen, unbegrenzt haltbar, auch bei extremer Feuchtigkeit, und reagiert schnell und quantitativ mit der Pyridin-Jod-Schwefeldioxyd-Lösung. Im Methanol-Medium erhält man einen scharfen Endpunkt. Der Wassergehalt des Salzes kann unabhängig durch den Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 150°/3 h bestimmt werden. (Analyt. Chemistry 23, 1332 [1951]). —J. (346)

**8-8'-Dimethyl-naphthidin als Indikator bei der Redox-Titration von Zink** mit Ferrocyand wird von *R. Belcher* und Mitarbb. vorgeschlagen. Es ist empfindlicher als Naphthidin: der Endpunkt kann auch bei 0,001 n Titrier-Lösungen noch exakt innerhalb eines Tropfens am Farbumschlag graugrün-purpur bestimmt werden. Der absolute Analysen-Fehler wird zu  $\pm 0,02\%$  maximal angegeben. Die Indikator-Lösung ist eine 1proz. Lösung des Dimethyl-naphthidins (*Fries u. Lohmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2922 [1921]) in Eisessig. Einige Tropfen des Indikators werden zu der zu untersuchenden Zink-Lösung gegeben, dann überschüssige eingestellte Ferrocyand-Lösung und schließlich der Überschuß mit einer Zink-Lösung bekannten Gehaltes zurücktitriert. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 1520). —J. (333)

**Lithiummetastannat,  $\text{LiSnO}_3$** , konnten *F. Hund* und *G. Lang* durch Reaktion im festen Zustand oder Schmelzen von  $\text{SnO}_2$  mit geringem Überschuß von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zwischen 650 bis 1250° C in Degussit-Tiegel erhalten. Nach Herauslösen überschüssigen Alkalis mit Essigsäure fiel es meist als weißes, nicht hygroskopisches, heiß in konz. Säuren lösliches Kristallpulver an. Gleichfalls erhaltene, stark lichtbrechende, kleine, blättchenförmige Kriställchen von hexagonalem Habitus wurden kristallographisch untersucht. (Naturwiss. 38, 502 [1951]). —Bo. (324)

**1-Amino-4-(p-aminophenyl)-naphthalin zur Absecheidung des Wolframs** und zu seiner quantitativen Trennung vom Molybdän empfehlen *R. Belcher* und *A. J. Nutten*. Beide Metalle werden in neutraler Lösung vollständig gefällt; die Niederschläge unterscheiden sich aber in ihrer Löslichkeit in Salzsäure. In 0,7 n-HCl fällt nur Wolfram, während Molybdän vollständig in Lösung bleibt. Auch in 1n-Säure sind die Resultate noch gut, während bei schwächeren Säure-Konzentrationen Molybdän leicht mitgefällt wird. Zur quantitativen Analyse wird empfohlen, mit Einwaagen zwischen 7 und 15 mg Wolfram und in höchstens 100 ml Lösung zu arbeiten. Von der 1proz. Lösung des Reagens werden 20 ml zugegeben und die Mischung mit Salzsäure auf 0,7 Normalität angesäuert. Der Niederschlag wird  $\frac{1}{2}$  bis 1 h stehen gelassen, eine Filter-Tablette zugesetzt, abgesaugt und verascht; Auswaage:  $\text{WO}_3$ . Der absolute Analysen-Fehler beträgt maximal  $-0,2\%$ . (J. Chem. Soc. [London] 1951, 1516). —J. (332)

**Große Quarz-Kristalle<sup>1)</sup>** züchten *C. S. Brown* und Mitarbb.: Ein zylindrischer Stahl-Autoklav mit 5 cm Innenbohrung und von 25 cm Länge wird mit einer wäßrigen Sodalösung und Quarz-Sand beschickt. Vom Deckel hängt der Impfkristall, der parallel zur Fläche 0001 (Schlußfläche des hexagonalen Prismas, an

<sup>1)</sup> Vgl. a. diese Ztschr. 61, 157 [1949]; 62, 542 [1950].

natürlichen Kristallen nur sehr selten ausgebildet) geschnitten ist, herab. Das Rohr wird elektrisch geheizt, so daß in ihm bei einer Temperatur von 300 bis 400° ein Temperatur-Gradient von 40° auf seine ganze Länge herrscht. Der Druck beträgt 1000 bis 2000 Atü, der Zuwachs an jeder 0001-Fläche 0,35–0,5 mm/Tag. Die Qualität des erhaltenen Quarzes ist die des besten brasilianischen, völlig frei von Blasen, Einschlüssen oder Verzwilligungen. In 2–4 Wochen erhält man Kristalle von ca. 15 g Gewicht und einer Höhe von 16 mm längs der C-Achse. Diese Kristalle sind wegen ihrer wohlausgebildeten 0001-Fläche sehr geeignet für die ökonomische Herstellung von Oszillator-Platten. Bei Verwendung von entsprechend großen Autoklaven und großen Impfplatten (ca. 3 cm<sup>2</sup>) lassen sich binnen einem Monat bis zu 80 g schwere Quarz-Kristalle züchten. (Nature [London] 167, 940 [1951]). J — (334)

**Die Papierchromatographie anorganischer Kationen** gelingt *W. A. Reeves* und *T. B. Crumpler* in Form ihrer 8-Oxychinolin-Komplexe. Zunächst fällt man diese in saurem oder alkalischem Milieu aus der zu untersuchenden Lösung aus und erreicht dadurch bereits eine Gruppentrennung und Anreicherung. Die Komplexe werden auf Filtrierpapier aufgetragen und mit 12 n Salzsäure-n-Butanol 1:4 chromatographiert. Auf diese Weise wurden die Kationen der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammon-Gruppe getrennt. Die Identifizierung geschieht durch Entwickeln mit Oxin oder Dithizon und Betrachtung der Fluoreszenz unter der UV-Lampe, unter der sich die einzelnen Komplexe spezifisch unterscheiden. Die  $R_F$ -Werte, die in der Tabelle zusammengestellt sind, sind sehr gut reproduzierbar. Mengen von 10  $\gamma$  der einzelnen Kationen können noch aufgefunden werden.

Metall	$R_F$ -Wert	8-Oxychinolin		Diphenylthiocarbazon
		Tageslicht	UV-Licht	Tageslicht
Ag	0,00	Ø	Ø	Ø
Al	0,03	gelb	gelb	rot
Ni	0,04	gelb	rot	rot
Co	0,19	gelb	rot	purpur
Cu	0,40	gelb	rot	grün
Bi	0,51	gelb	rot	orange
Zn	0,78	gelb	gelb	grün
Cd	0,83	gelb	gelb	braun
Hg	0,84	gelb	gelb	rot
Fe	0,93	schwarz	purpur	grün

*D. E. Laskowski* und *W. C. McCrone* trennen die Oxin-Komplexe durch direkte Papierchromatographie mit Methanol auf mit 8-Oxychinolin getränktem Filtrierpapier und erhalten ebenfalls brauchbare Trennungen. (Analyt. Chemistry 23, 1576; 1579 [1951]). —J. (344)

**Bildung und Verhalten der Molybdänkieselsäure in wäßriger Lösung** untersuchte *C. Ferrari*. Außer einigen organischen Säuren und Salzsäure stören auch Schwefel-, Salpeter- und Perchlorsäure, die Bildung der Molybdänkieselsäure (MKS), während ihre Salze weit weniger wirksam sind. Die Säuremenge muß einen bestimmten Grenzwert übersteigen und der Säurezusatz muß vor dem