

Um sämtliche elastische Konstanten z. B. von kubischen Kristallen zu bestimmen, wurden bisher auch immer Messungen der Ausbreitungsgeschwindigkeiten von reinen Transversalwellen mitbenutzt, da bekanntlich aus der Messung an reinen Longitudinalwellen nicht alle elastischen Konstanten ermittelt werden können. Mit Hilfe eines Theorems über die Summe der Geschwindigkeitsquadrate der drei in einer beliebigen Richtung sich ausbreitenden Wellen, das speziell bei kubischen Kristallen die Form $\sum_{v=1}^3 v_v^2 = (c_{11} + 2c_{44})/\rho$ annimmt (ρ Dichte des Kristalles) und bei Kristallen geringerer Symmetrie für gewisse Scharen von Ausbreitungsvektoren in analoger Weise gilt, kann man auf die Messung an Transversalwellen ganz verzichten und mit viel höherer Genauigkeit die viel leichter anzuregenden Tripel von Kombinationswellen heranziehen. Bei kubischen Kristallen werden dabei Orientierungsfehler fast ganz vermieden, bei Kristallen geringerer Symmetrie erheblich reduziert.

Die Durchführung der Arbeit wurde durch die Herrn Professor Dr. K. SPANGENBERG von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellten Mittel ermöglicht.

Tübingen, Mineralogisches Institut der Universität

S. HAUSSÜHL

Eingegangen am 2. August 1956

¹⁾ SPANGENBERG, K.: Naturwiss. 43, 394 (1956).

Magnetischer und kalorischer Nachweis von Ordnungs-Umwandlungen in Kupfer-Mangan-Legierungen

Die kupferreichen Kupfer-Mangan-Legierungen, die die Basis einer ganzen Reihe technisch wichtiger Werkstoffe bilden (z. B. Manganin mit etwa 86% Cu, 12% Mn, 2% Ni) gelten allgemein als homogene, umwandlungsfreie Mischkristalle. Man weiß schon seit langem, daß man ihre Eigenschaften, z. B. den elektrischen Widerstand, durch thermische und mechanische Behandlung geringfügig beeinflussen kann, und macht hiervon auch bei der Herstellung von zeitlich beständigen Normalwiderständen Gebrauch¹⁾. Diese Effekte werden jedoch gewöhnlich mit Homogenisierungs- und Erholungsvorgängen, also Abbau von Spannungen aus der vorangegangenen Kaltbearbeitung oder — wie die Verformungsempfindlichkeit der magnetischen Suszeptibilität — mit Änderungen der Elektronenkonfiguration in Verbindung gebracht. Ältere Vermutungen²⁾ über das Auftreten einer Überstrukturphase Cu₃Mn wurden durch fast alle in Frage kommenden Methoden, wie Schlibbilduntersuchungen, röntgenographische und thermische Analyse, Messung des Temperaturverlaufs der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmedehnung nicht bestätigt³⁾.

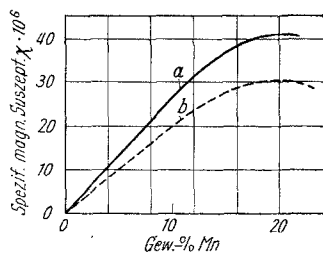


Fig. 1. Änderung der magnetischen Suszeptibilität von Cu-Mn-Legierungen bei verschiedener Wärmebehandlung. a Bei 170° angelassen; b von 500° abgeschreckt

weisen, daß sich die Suszeptibilität der Legierungen nicht nur durch Kaltverformung, sondern praktisch genau so durch schroffes Abschrecken von Temperaturen oberhalb von 400° erniedrigen und durch nachträgliches Anlassen auf tiefere Temperaturen wieder erhöhen läßt. Diese Erscheinung wird schon von etwa 3% Mn an merkbar. Der Unterschied zwischen den Suszeptibilitätswerten angelassener und abgeschreckter Proben wächst mit steigendem Manganzusatz etwa linear an (vgl. Fig. 1), um bei etwa 20 bis 25% Mn einen Höchstwert zu erreichen, von wo aus die Differenzen in dem anschließenden Heterogenitätsgebiet wieder abfallen. Die Wiedererhöhung der erniedrigten Suszeptibilitätswerte durch Anlassen ist zeitabhängig. Die Einstellung des Gleichgewichts erfordert bei 100° einige Tage, bei 200° und darüber nur wenige Minuten.

Wir haben es demnach innerhalb des Mischkristallgebietes auf der Kupferseite mit zwei verschiedenen Zuständen bzw. Existenzbereichen unterschiedlicher magnetischer Eigenschaften zu tun, die durch eine bei etwa 300° liegende Temperaturgrenze getrennt sind. In Analogie zu einer ganzen Reihe anderer Systeme mit ebenfalls stark magnetischen Eigen-

schaftsänderungen bei sicher nachgewiesenen Ordnungsphasen (wie z. B. bei Ni₃Mn, Au₄Mn u. a.) wiesen diese Befunde schon auf einen Ordnungsvorgang hin.

Ein weiterer Beleg konnte durch Nachweis der mit der Zustandsänderung verknüpften Übergangsenergie erbracht werden. Die mit einer empfindlichen Doppel-Differentialapparat durchgeführte Bestimmung des Temperaturganges der wahren spezifischen Wärme lieferte Kurven, die eine weitgehende Ähnlichkeit mit den von SYKES⁴⁾ an Gold-Kupfer-Legierungen bei der Bildung und Zerstörung des röntgenographisch gesicherten Ordnungszustandes Au₃Cu gewonnenen aufweisen. So tritt, wie Fig. 2 zeigt, für Kupfer-Manganproben im angelassenen Zustand ein deutliches Maximum bei etwa 270° C auf, das durch die Auflösung eines geordneten Zustandes zu erklären ist; nimmt man dagegen die Kurve bei abgeschreckten Proben mit steigender Temperatur auf, so erhält man ein ausgeprägtes Minimum bei etwa 170°, das durch die Bildung der Ordnung zustande kommt. Ein Unterschied zwischen den vorliegenden Kurven und denen der Gold-Kupfer-Legierungen findet sich darin, daß an Stelle der dort in der $c_p(T)$ -Kurve der abgeschreckten Legierungen auftretenden zwei Minima, die nach SYKES der getrennten Bildung der Nah- und Fernordnung der Atome entsprechen, hier bei den Cu-Mn-Legierungen nur ein Minimum deutlich merkbar ist. Dieses

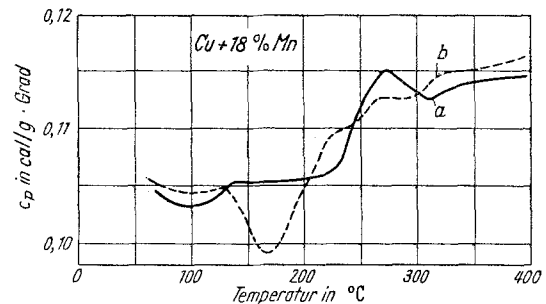


Fig. 2. Temperaturgang der wahren spezifischen Wärme einer Cu-Mn-Legierung mit 18% Mn in verschiedenen Zuständen. a Bei 170° angelassen; b von 500° abgeschreckt

Ergebnis kann als ein wesentlicher Hinweis für das ausschließliche Auftreten einer bloßen Nahordnung, d. h. einer gesetzmäßigen Anordnung der Atome nur in kleinsten Gitterbereichen angesehen werden. Auch die geringe relative Höhe des Maximums der $c_p(T)$ -Kurve der Kupfer-Mangan-Legierungen im Vergleich zu den sonst bei der Zerstörung von Überstrukturphasen auftretenden weist auf einen geringeren Energieumsatz und damit ebenfalls auf das alleinige Bestehen einer Nahordnung hin.

Auf Grund der Höchstwerte der magnetischen und kalorischen Effekte bei etwa 20 bis 25% Mn hätte man demnach in den kupferreichen Kupfer-Mangan-Legierungen eine der Zusammensetzung Cu₄Mn oder Cu₃Mn entsprechende Atomordnung in kleinen inkohärenten Gitterbereichen anzunehmen. Eine andere Deutungsmöglichkeit wäre das Auftreten eines geordneten Zustandes der Spinorientierung. Welche von diesen beiden Deutungen zutrifft, dürfte durch Vergleich der an verschiedenen Legierungssystemen auftretenden Anomalien zu entscheiden sein. Untersuchungen darüber, die sich auf ähnliche Erscheinungen auf der Silberseite des Systems Silber-Mangan sowie bei α-Messing- und Neusilberlegierungen beziehen, sind gemeinsam mit W. RAUB (Schwäbisch-Gmünd) im Gange.

Institut Berlin der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Berlin-Charlottenburg

A. KUSSMANN und H. J. WOLLENBERGER

Eingegangen am 28. Juli 1956

¹⁾ SCHULZE, A.: Metallische Werkstoffe der Elektrotechnik. Berlin 1950.

²⁾ VALENTINER, S., u. G. BECKER: Z. Physik 80, 735 (1933).

³⁾ Vgl. SATO, T.: J. Phys. Soc. Japan 5, 287 (1950).

⁴⁾ SYKES, C., u. F. JONES: J. Inst. Metals 59, 257 (1936).

Mischbarkeit im System Rutil-Zinnstein

Die beiden Oxyde (TiO₂ und SnO₂) sind ditetragonal-dipyramidal (Raumgruppe D_{2d}¹⁴) und gehören zum gleichen C4-Strukturtyp¹⁾. Die Ionenradien von Ti⁴⁺ (0,64 Å) und von Sn⁴⁺ (0,74 Å) (nach V. M. GOLDSCHMIDT) unterscheiden sich um 15,6% (zu Ti⁴⁺). Da man die breite Mischbarkeit normalerweise lediglich bis 15% iger Differenz der Ionenradien erwarten

kann, hat man bei Erzeugung der Mischkristalle (Ti, Sn) O₂ mit gewissen Schwierigkeiten zu rechnen. Die chemischen Analysen²⁾ zeigen, daß höhere Beimengungen als von 1,40% SnO₂ im natürlichen Rutil nicht bekannt sind. Ähnlich erreicht im natürlichen Zinnstein der höchste beobachtete TiO₂-Gehalt nur 5,46%.

In Arbeiten von LIETZ und NADOP^{3), 4)}, die dieses System bei ziemlich niedrigen Temperaturen (bis 1000°C) untersucht hatten, wurde nur eine sehr begrenzte Mischbarkeit der beiden Dioxyde gefunden. Dagegen hat SCHUSTERIUS⁵⁾ bei hohen Temperaturen festgestellt, daß die beiden Oxyde, die im Rutilgitter kristallisieren, eine kontinuierliche Mischbarkeit haben. Zu gleichen Ergebnissen führte die spätere Untersuchung⁶⁾ von Präparaten, die bei 1350 bis 1550°C gebrannt wurden.

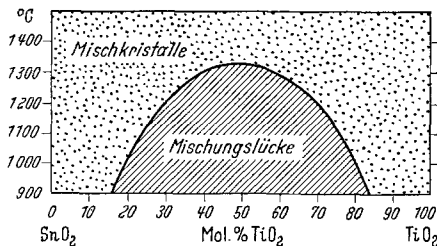


Fig. 1. Bildung der Mischkristalle im System Rutil-Zinnstein bei hohen Temperaturen

Um den Temperaturbereich zwischen beiden Untersuchungsreihen zu erfassen und die scheinbaren Widersprüche zu klären, habe ich dieses System bei Temperaturen von 900° bis 1450°C erneut röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 zusammengefaßt. Das Zweiphasengebiet (Mischungslücke) verschwindet erst bei 1350°C vollkommen. Bei den tieferen Brenntemperaturen nehmen die Ausmaße der Mischungslücke rasch zu. Über 1350°C gibt es eine vollkommene Mischbarkeit der beiden Oxyde mit geradliniger Veränderung der Gitterkonstanten (*a* und *c*). Solche Präparate zeigen bei Zimmertemperatur jahrelang keine Entmischungsvorgänge.

Zusammenfassend kann man sagen, daß bei Temperaturen über 1350°C Rutil und Zinnstein eine isomorphe Reihe darstellen.

Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg

N. N. PADUROW

Eingegangen am 19. Juli 1956

¹⁾ EWALD, P. P., u. C. HERMANN: Strukturbericht 1, 158 (1931).
²⁾ HINTZE, CARL: Handbuch der Mineralogie, I/2, S. 1622 u. 1715. Leipzig: Veit & Comp. 1915.

³⁾ LIETZ, J., u. G. NADOP: Naturwiss. 42, 389 (1955).

⁴⁾ NADOP, GERD: Hamburger Beitr. ang. Mineral. u. Kristallphysik, 1. Folge 1956, 239.

⁵⁾ SCHUSTERIUS, CARL: Z. techn. Physik 16, 640 (1935).

⁶⁾ PADUROW, N. N., u. C. SCHUSTERIUS: Ber. dtsh. keram. Ges. 31, 391 (1954).

Die Verteilbarkeit schwer wasserlöslicher Alkyleniminobenzochinone in mit Wasser mischbaren physikalisch-chemischen Systemen

Die in neuerer Zeit dargestellten¹⁾ Kondensationsprodukte des Benzochinons mit zwei Molen Äthylenimin und deren Alkoxyderivate waren am Yoshidatumor der Ratte sehr wirksam²⁾. Die perorale und direkte Applikation bei menschlichen Tumoren ergab praktisch keinen therapeutischen Effekt³⁾. Offenbar sind diese Präparate zu schwer wasserlöslich. Es galt darum, die Aufgabe zu lösen, unter welchen Bedingungen diese praktisch wasserunlöslichen Alkyleniminobenzochinone in mit Wasser mischbaren Systemen verteilt werden können. Uns beschäftigte dabei das zytostatisch besonders³⁾ wirksame Alkoxyderivat: Cytostaticum E 39 (Farbenfabriken Bayer-Leverkusen) [I].

Zur Herstellung von physikalisch-chemischen Systemen, die eine molekular-disperse Verteilbarkeit dieser Stoffe auch in stärkeren Wasserverdünnungen erlauben, mußten Körper mit hohem Dipolmoment geeignet sein, wie z. B. ungiftige ein- und mehrwertige Alkohole, Polyglykole und deren Derivate, Glykoläther u. a. Für die Versuche wurden jeweils Stammlösungen des Präparates (0,5 bis 1%ige Lösungen in Glykolen usw.) angefertigt, diese in bestimmten Verhältnissen mit Wasser gemischt und die Zeit bis zur Ausflockung gestoppt. Tabelle 1 zeigt das Ergebnis einiger Ansätze.

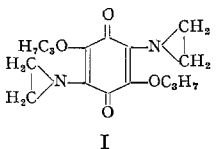


Tabelle 1. Dauer der Zeit bis zur Ausflockung nach dem Verdünnen mit Wasser (in Sekunden) bei verschiedenen Mischungen und Verdünnungen

Stammlösung ^{a)} und Prop. gl. ^{b)} + But. gl. ^{c)}		Verdünnungsverhältnisse		
		1:4	1:6	1:10
0g	10g	33 sec	39 sec	60 sec
2	8	43	75	169
4	6	36	95	145
6	4	28	40	80
8	2	20	45	70
10	0	19	38	58
Mischung I		25	55	90
Mischung II		22	49	80
Mischung III		45	105	180
1%ige Äthylalkohol-Stammlösung		4	15	35

a) Stammlösung 1%ig aus 0,1 g E 39; b) 1-2-Propylenglykol; c) 1-3-Butylenglykol. — Mischung I: Stammlösung 0,1%ig aus 0,1 g E 39 und 5 ml Äthanol + 5 ml 1,2-Propylenglykol; II: dieselbe Stammlösung und 5 ml Äthanol + 5 ml 1,3-Butylenglykol; III: dieselbe Stammlösung und 1 ml Isopropanol + 3 ml 1,3-Butylenglykol + 6 ml Polyglykol 300.

Bei bestimmten Mischungsverhältnissen von Glykolen, aber auch von Glykolen, Polyglykolen und einwertigen Alkoholen kann eine Zunahme der Beständigkeit der Wasserverdünnungen erreicht werden. Grundsätzlich ist offenbar die Wasserverdünnung der Gemische von Glykolen untereinander oder von Glykolen, Polyglykolen und einwertigen Alkoholen immer stabiler als die der Ausgangssubstanzen selbst. Die Stabilität der Wasserverdünnungen von glykolischen, nicht aber von einwertig-alkoholischen Stammlösungen ließ sich so weit steigern, daß damit erst auch die therapeutische Anwendung bei tumorkranken Menschen³⁾ in Form von intravenösen, intrapleuralen, intraperitonealen und intratumoralen Gaben möglich und vor allem aussichtsreich wurde.

Die Lösungstension einzelner Glykole und Polyglykole ist unterschiedlich gut, teilweise sogar schlecht. Dann kommt es selbst bei 1%igen Lösungen im Laufe von Wochen oder Monaten zu Alterungserscheinungen wie bei Lösungen von Molekolkolloiden. Die klaren, braunroten Lösungen trüben sich und bilden Bodensatz. Diese Erscheinung ist auch beobachtbar, wenn an Stelle der Glykole und Polyglykole oder zusammen mit diesen und allein bestimmte Glykoläther, aliphatische und alizyklische Säureamide als Lösungsvermittler für Alkyleniminobenzochinone bzw. Alkyleniminohydrochinone⁴⁾ benutzt werden. Entscheidend ist dabei offenbar die Lösungstension.

Laboratorien des Städtischen Krankenhauses, Bielefeld, und Außenstelle der Gesellschaft zur Bekämpfung der Krebskrankheiten (Leitender Chefarzt: Prof. Dr. H. J. WOLF)

NORBERT GERLICH

Eingegangen am 6. August 1956

¹⁾ PETERSEN, S., W. GAUSS u. E. URBSCHAT: Angew. Chem. 67, 217 (1955).

²⁾ DOMAGK, G.: Z. inn. Med. 9, 982 (1954). — Verh. dtsh. Ges. inn. Med. 1954. — DOMAGK, G., S. PETERSEN u. W. GAUSS: Z. Krebsforsch. 59, 617 (1954).

³⁾ WOLF, H. J., u. N. GERLICH: Dtsch. med. Wschr. 1956, 806.

⁴⁾ DBP, Bayer-Leverkusen, Erf.: N. GERLICH u. H. J. WOLF.

Zur Photo-Isomerisierung der Provitamine D

Im vergangenen Jahr sind von zwei Arbeitskreisen, erstmalig von VELLUZ¹⁾ und anschließend — dabei zum Teil auf den neuartigen Ergebnissen von VELLUZ aufbauend — von HAVINGA²⁾, neue Schemata für die Vorgänge bei der UV-Strahlung der Provitamine D³⁾ aufgestellt worden. VELLUZ' großes Verdienst ist es, gefunden zu haben, daß für eine Vitamin D-Bildung nicht nur die UV-Isomerisierung sondern auch eine Thermo-Isomerisierung erforderlich ist. Und zwar gelingt es, wenn sämtliche Vorgänge und Manipulationen der Bestrahlung und Aufarbeitung unterhalb Zimmertemperatur durchgeführt werden, ein neues Photo-Isomerisierungsprodukt, nämlich das Praecaliferol (II) in guter Ausbeute zu isolieren. Die Struktur des Praecaliferols konnte von VELLUZ als die eines 6,7-cis-Tachysterins angegeben und später von HAVINGA durch Jod-Isomerisierung zum 6,7-trans-Tachysterin bestätigt werden.

Die interessanteste Eigenschaft des Praecaliferols ist nun die, daß es sich nach VELLUZ bei mildem Erwärmen (~60°) glatt zu etwa 85% in Vitamin D (III) umlagert und daß auch