

mitteleozänen Braunkohle des Geiseltales 4, Nr 22* (1936). — 22. E. VOIGT, Über das Haarkleid einiger Säugetiere aus der mitteleozänen Braunkohle des Geiseltales 4, Nr 22* (1936). — 23. BACHOFEN-ECHT, Das Vorkommen von Federn in der Braunkohle des Geiseltales 4, Nr 22* (1936). Preis der ganzen Nummer (15 Taf., 50 S.) RM 8.50. — 24. E. VOIGT, Weichteile aus Fischen, Amphibien und Reptilien aus der eoänen Braunkohle des Geiseltales 5, Nr 27 (1937). 5 Taf., 30 S. RM 4.—. — 25. E. VOIGT, Ein fossiler Saitenwurm (*Gordius tenuifibrosus* n. sp.) aus der eoänen Braunkohle des Geiseltales 5, Nr 31* (1938). — 26. K. BEURLEN, Crustaceenreste aus der Geiseltalbraunkohle 5, Nr 31* (1938). Preis der ganzen Nummer (3 Taf., 41 S.) RM 5.—. — 27. E. VOIGT, Weichteile an fossilen Insekten aus der eoänen Braunkohle des Geiseltales bei Halle/Saale 6, Nr 34 (1938). 7 Taf., 3 Abb. RM 5.50. — 28. O. KUHN, Die Crocodilier aus dem mittleren Eozän des Geiseltales bei Halle 6, Nr 39 (1938). 12 Taf., 19 S. RM 5.75. — 29. C. KÖCK, Fossile Kryptogamen aus der eoänen Braunkohle des Geiseltales 6, Nr 40 (1939). 9 Taf., 29 S. RM 5.25. — 30. J. WEIGELT, Die Biostratonomie der Geiseltalgrabbungen in den Jahren 1937/38 7, Nr 47* (1939). 5 Taf., 5 Abb. —

31. H. BRENNER, Palaeophysiologische Untersuchungen an der fossilen Muskulatur aus der eoänen Braunkohle des Geiseltales bei Halle/Saale 7, Nr 47* (1939). 4 Taf. — 32. O. KUHN, Die Schlangen (*Boidea*) aus dem Mitteleozän des Geiseltales 7, Nr 47 (1939). 3 Taf. Preis der ganzen Nummer RM 8.75. Die an anderen Stellen veröffentlichten Geiseltalarbeiten entnehme man: 33. J. WEIGELT, 10 Jahre Geologisch-Palaeontologisches Institut. Naturwiss. 93. Halle 1939.

Die mit (*) bezeichneten Hefte und Nummern der *Nova Acta Leopoldina* enthalten außer den angeführten Veröffentlichungen noch weitere Beiträge anderen Inhalts.

Beim Bezug der Hefte gewährt die Kais. Leop. Car. Deutsche Akademie der Naturforscher, Halle (Saale), Friedrichstraße, folgenden Preisnachlaß: Naturforschern, Ärzten und Instituten 20%, Abonnenten der Veröffentlichungen 60%.

Nr. 33 (10 Jahre Geol.-Pal.-Institut) kann auf Wunsch kostenlos vom Geologisch-Palaeontologischen Institut der Universität Halle (Saale), Domstr. 5, angefordert werden.

Kurze Originalmitteilungen.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Beziehung zwischen Triäthylsulfoniumjodid und Triäthylammoniumjodid.

Die Formeln $(C_2H_5)_3S^+ J^-$ und $(C_2H_5)_3N^+ H^-$ legen die Möglichkeit nahe, daß zwischen diesen Verbindungen eine kristallographische Beziehung besteht.

I. Triäthylsulfoniumjodid.

Kristallographische Angaben waren nicht auffindbar. Nur BEILSTEIN gibt an, daß es in rhombischen Blättchen kristallisiert. Das gekaufte Präparat wurde durch langsames Abdunsten kristallisiert. Trotz vieler Versuche waren nur Kristalle erhaltbar, die sehr ungenaue goniometrische Messungen ergaben.

Deshalb wurden zunächst Drehaufnahmen hergestellt. Auf Grund der ersten Aufnahmen wurde die Aufstellung gewählt, die zum Vergleich mit der Ammoniumverbindung geeignet ist. Die große tafelige Fläche wird dabei (100).

Es ergaben sich:

$$a = 15,81 \text{ \AA} \text{ (aus Äquatormessungen)}$$

$$b = 8,69 \text{ \AA} \text{ (aus Äquatormessungen)}$$

$$c = 7,35 \text{ \AA} \text{ (aus Äquatormessungen)}$$

$$a:b:c = 1,831:1:0,846.$$

Bei der Annahme des von BEILSTEIN angegebenen spez. Gew. von 1,56 ergab sich:

$$z = 3,94 \sim 4.$$

Die 3 Flächenzentrierungen wurden direkt bestimmt.

$$[011] = 11,55 \text{ \AA} \text{ } (\sqrt{b^2 + c^2} = 11,65 \text{ \AA})$$

$$[101] = 17,55 \text{ \AA} \text{ } (\sqrt{a^2 + c^2} = 17,44 \text{ \AA})$$

$$[110] = 17,63 \text{ \AA} \text{ } (\sqrt{a^2 + b^2} = 17,84 \text{ \AA})$$

Die Raumzentrierung wurde als nicht vorhanden durch die große Zahl der Indizes ($h+k+l$) ungerade erwiesen.

Auf Grund der Indizierung, die bei den meist sehr guten Filmen einwandfrei durchgeführt werden konnte, ergab sich: die 3 Pinakride sind nur in geraden Ordnungen vorhanden. Das Prisma ($h\ 0\ l$) ist normal, bei ($0\ k\ l$) ist ($k+l$) gerade, bei ($h\ k\ 0$) ist h gerade.

Es kommen daher in der rhombisch pyramidalen Klasse $C_{2v}^9 - P_{na}$, in der rhombisch dipyramidalen Klasse $V_h^{16} - P_{nma}$ in Frage.

Eine Unterscheidung der beiden Gruppen durch Ätzfiguren gelang nicht. Es blieb nur übrig, eine Unterscheidung mit Hilfe des Piezoeffekts zu versuchen. Es trat ein sehr schwacher Piezoeffekt auf, so daß $C_{2v}^9 - P_{na}$ die wahrscheinlichste Raumgruppe ist.

Auf Grund der Röntgenbestimmung wurde nochmals eine ungefähre goniometrische Messung durchgeführt. Es sind die Flächen (101) und (210) vorhanden.

II. Beziehung zu Triäthylammoniumjodid.

Die Strukturbestimmung des Triäthylammoniumjodids wurde von Sr. B. HENDRICKS¹⁾ durchgeführt, zugleich mit dem Chlorid und Bromid. Messungen waren bereits von WAGNER²⁾ ausgeführt, der die Verbindung der dihexagonal oder hexagonal-pyramidalen Klasse zuordnete. HENDRICKS fand:

$$a = 8,78 \text{ \AA}, \quad c = 7,74 \text{ \AA}, \quad z = 2.$$

Von den auf Grund der Laue-Symmetrie (D_{6h}) möglichen 4 Raumgruppen nahm HENDRICKS C_{6v} (genau C_{6v}^4) an als am besten mit den kristallographischen Angaben übereinstimmend. Durch den Nachweis des Piezo-Effekts fand diese Raumgruppe eine weitere Bestätigung.

Zum Vergleich mit der Sulfoniumverbindung muß die orthohexagonale Aufstellung gewählt werden.

Triäthylammoniumjodid Triäthylsulfoniumjodid

$$a = 15,21 \text{ \AA} (= 8,78 \sqrt{3}) \quad a = 15,81 \text{ \AA}$$

$$b = 8,78 \text{ \AA} \quad b = 8,69 \text{ \AA}$$

$$c = 7,74 \text{ \AA} \quad c = 7,35 \text{ \AA}$$

$$a:b:c = 1,732:1:0,870 \quad 1,831:1:0,846$$

$$z = 4 \quad z = 4$$

Wie weit dieser zunächst festgestellten großen Annäherung der Parameter auch die Struktur entspricht, ist noch zu prüfen. Vor allem sollen weitere Untersuchungen auch ergeben, ob beim Ersatz der Äthylgruppen durch andere Gruppen ähnliche Beziehungen bestehen.

München, Mineralogisches Institut der Universität, den 18. Mai 1940. F. MUSSGUG.

¹⁾ Z. Kristallograph. 67, 472—481 (1928).

²⁾ Siehe GROTH, Chem. Kristallogr. 1, 170 u. 192, u. Z. Kristallograph. 43, 176—178.

Der Einfluß von Elektroneninterferenzen auf die Abbildung von Kristallen im Übermikroskop.

Das elektronenmikroskopische Bild durchstrahlter Objekte gibt, wie schon in den frühesten Arbeiten über diesen Gegenstand zum Ausdruck kommt, im allgemeinen die Massenverteilung des Objektes¹⁾ wieder, wobei die Bildkontraste durch Streuung²⁾ der Elektronen zustande kommen. Nachdem KIRCHNER³⁾ gezeigt hatte, daß beim Durchgang eines Elektronenstrahls durch einen sehr dünnen Kristall die Intensität des ohne Richtungsänderung durchtretenden Primärstrahls bei Änderung der Neigung des Kristalls gegen die Strahlachse beträchtliche Schwankungen aufweist, wurde von BOERSCH⁴⁾ später darauf hingewiesen, daß das Bild im Durchstrahlungselektronenmikroskop nicht eindeutig sei, da man nicht zwischen Dickenstruktur und

Kristallagerungsstruktur unterscheiden könne. Bei der dieser Feststellung zugrunde liegenden Untersuchung war durch verschiedene Ausblendung des vom Objekt ausgehenden Strahlenbündels in der Brennebene des Objektivs das elektronenmikroskopische Bild verändert worden.

Die gleichen Effekte treten auch bei der Objektivoptik mit fester Blende im Übermikroskop auf, wenn Kristalle abgebildet werden und der Winkel, unter dem sie von Elektronen durchstrahlt werden, nur sehr wenig geändert wird. Die Aufnahmen der oberen Reihe von Fig. 1 zeigen, wie die

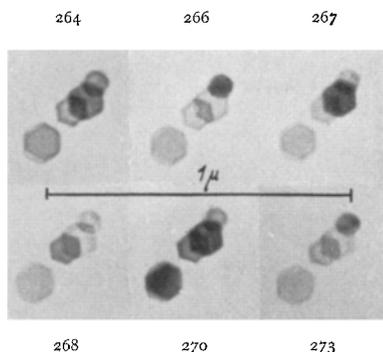


Fig. 1. III 264... 273/40. Chromrauch. Elektronenoptisch 19 000:1. Abbildung 40 000:1.

gleichen Kristalle in aufeinanderfolgenden Aufnahmen, zwischen denen der Einfallswinkel des Strahls sich nur um etwa den Wert 10^{-3} geändert haben konnte, einmal hell und einmal dunkel erscheinen können. Dieser Effekt tritt über einen großen Bereich der Einfallswinkel auf, denn bei einer zugeordneten Stereoaufnahme, bei der das Objekt gegen die in Fig. 1 festgehaltene Lage um 16° gegen die Strahlachse gekippt war, wurden nacheinander die in der unteren Reihe von Fig. 1 wiedergegebenen Bilder gewonnen, die untereinander sich ebenfalls nur durch eine Änderung des Einfallswinkels von etwa 10^{-3} unterscheiden können. Die Erscheinungen lassen sich als Interferenzen am Raumgitter deuten.

Bei dieser Sachlage ist es also bei gewissen Kristallen nicht ohne weiteres möglich, aus der Schwärzung der Photoschicht zuverlässige Rückschlüsse auf die Dicke plättchenförmiger Teilchen zu ziehen. Die Bestimmung der Dicke ist aber wichtig, weil erst mit ihr ein lückenloses quantitatives Bild über alle Abmessungen der übermikroskopischen Objekte gewonnen werden kann. Daher dürfte die in der folgenden Mitteilung⁵⁾ beschriebene übermikroskopisch-stereophotogrammetrische Bestimmung der Teilchendicke besonders wichtig sein.

Berlin-Siemensstadt, Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A.G., den 21. Mai 1940. B. v. BORRIES. E. RUSKA.

¹⁾ M. KNOLL u. E. RUSKA, Z. Physik 78, 318 (1932) — B. v. BORRIES u. E. RUSKA, Z. Physik 93, 187 (1933).

²⁾ E. RUSKA, Z. Physik 87, 580 (1934).

³⁾ F. KIRCHNER, Ann. Physik 13, 38 (1932).

⁴⁾ H. BOERSCH, Ann. Physik (5) 26, 631 (1936).

⁵⁾ W. EITEL u. E. GOTTHARDT, Naturwiss. 28, H. 23 (1940).

Über die stereophotogrammetrische Dickenmessung kleinster Kristalle nach übermikroskopischen Aufnahmen¹⁾.

Bei der übermikroskopischen Untersuchung von Kaolinen und Tonen war die Notwendigkeit deutlich geworden, durch Messung der Dicke der in diesen sich findenden tafelförmigen Kristalle des Kaolinites Zahlenwerte zur Bestimmung der Volumina und Mengen der einzelnen Größenfraktionen zu erhalten. Die röntgenographische Methode konnte für diesen Zweck nicht ausreichen, da sie nur *mittlere* Werte ergeben kann, hier aber die *individuelle* Dicke der Kristalle zu bestimmen ist. Als geeignetes Verfahren bot sich die stereo-

skopische Aufnahme und deren Auswertung nach photogrammetrischen Ansätzen; es wurde dabei das von E. RUSKA²⁾ im Prinzip angegebene und von M. v. ARDENNE³⁾ erstmals verwirklichte Verfahren der Aufnahme benutzt.

Da der Strahlengang des Übermikroskops anders verläuft als der lichtoptischer Geräte, können die bisherigen Formeln nicht ohne weiteres auf die hier vorliegende Aufgabe übertragen werden. Es wurden daher zunächst an einem hierfür besonders geeignet erscheinenden Objekt einige Voruntersuchungen durchgeführt. Sie erbrachten den Nachweis, daß die Formeln, die zur Bestimmung der Meßpunkte aus den Bildpaaren entwickelt worden waren, eine in erster Näherung richtige Darstellung der räumlichen Lageverhältnisse verbürgen.

Zur Vermessung lag eine Fraktion von Schnaittenbacher Kaolin vor, welche recht gleichmäßig ausgebildete Kaolinitkristalle von $0,1-1 \mu$ Durchmesser enthielt; eine der stereoskopischen Aufnahmen ist in Fig. 1 wiedergegeben. Bei der Betrachtung im schwach vergrößernden Spiegelstereoskop erkennt man die meist glatte oder schwach chagrinerte Oberfläche der Kristalle. Durch Parallaxenmessungen mit verschiedenen Hilfsmitteln gelang es sodann, eine Reihe von Tiefenmessungen zu ermitteln. Die Ergebnisse der Tiefenmessungen, die sich im wesentlichen auf den Abstand sich überschneidender Kanten verschiedener Kristalle beziehen, sind in Fig. 1 eingetragen. Die Genauigkeit der Zahlenwerte wird weniger durch die der stereophotogrammetrischen Messung bestimmt, als vielmehr durch die Kantenschärfe des Objekts. Die hierdurch verursachte Unbestimmtheit des Raummodells kann zu Meßfehlern bis zu 20μ geführt haben. An Stellen dieser Bilder, an denen die Kantenschärfe gut war, gestattete das Verfahren jedoch die Erreichung einer Genauigkeit von etwa $\pm 5 \mu$.

Da aus den Bildern nicht zu entnehmen ist, ob sich die Kristalle unmittelbar berühren, stellen die gemessenen Abstände von $20-100 \mu$ nur obere Grenzwerte für die Kristalldicke dar. Für die unmittelbare Dickenmessung wäre die deutlichere Sichtbarmachung der Kristallflächen durch Adsorption von Metallkolloiden zu erwägen.

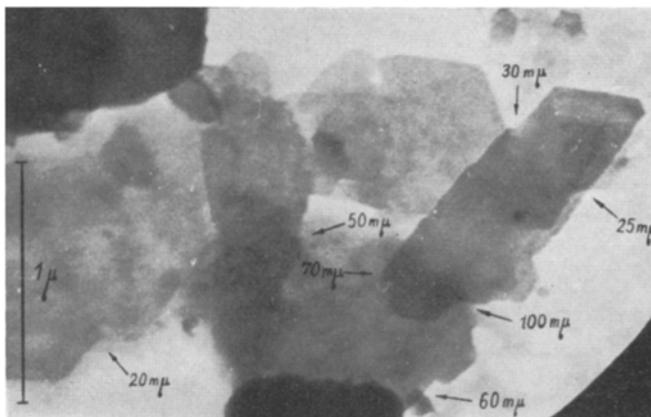


Fig. 1. III 456/40. Schnaittenbacher Kaolin. Elektronenoptisch 19 000:1, Abbildung 32 000:1. Aufnahme v. BORRIES.

Als Ergebnis der Messungen, über welche an anderer Stelle noch ausführlicher zu berichten ist, kann festgestellt werden, daß das photogrammetrische Verfahren, das in anderen Zweigen der wissenschaftlichen Photographie sich bewährt hat, auch für die übermikroskopische Methode sehr geeignet erscheint.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung; Berlin, Institut für Photogrammetrie an der Technischen Hochschule; Berlin-Siemensstadt, Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A.-G., den 21. Mai 1940. W. EITEL. E. GOTTHARDT.

¹⁾ Diskussionsbemerkung von W. EITEL im Kolloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für Phys. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem, am 16. April 1940.

²⁾ E. RUSKA, DRP. 659092 vom 12. XII. 1934.

³⁾ M. v. ARDENNE, Z. Physik 115, 339 (1940).