

oft die niedrigerwertige Verbindungsstufe viel besser leitend als die höherwertige. Im periodischen System läßt sich eine scharfe Grenze ziehen, oberhalb der sich schlechte Leiter ( $\kappa \approx 10^{-6}$ ), unterhalb der sich gute ( $\kappa \approx 0,5-7,5$ ) befinden. Biltz erklärt dies — allerdings ohne Berücksichtigung von Deformationserscheinungen — mit den in den Vertikalreihen nach unten zunehmenden Bornschen Abstoßungskräften.

Die Leitfähigkeit der festen Salze ist in den letzten Jahren weiter durchforscht worden<sup>36)</sup>. Oft kann man aus der Widerstandsänderung beim Schmelzen einen Schluß darauf ziehen, ob im festen oder geschmolzenen Zustand elektrolytische oder metallische (Elektronen-)Leitfähigkeit vorliegt. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten unterhalb und oberhalb des Schmelzpunkts ist für Metalle 0,21—2,17, für elektrolytische Leiter 1000 bis 10 000 und mehr. Es gibt allerdings auch Ausnahmen, beim regulären Jodsilber ist der Sprung nur 0,89, und zwar ist hier die Leitfähigkeit im geschmolzenen Zustande kleiner; noch krasser ist dieser Ausnahmefall beim Aluminiumchlorid. Bei salzartigen Verbindungen kann durch die bei Stromdurchgang erfolgende Abscheidung von Zersetzungsprodukten und Auftreten von Polarisation in vielen Fällen eine rein elektrolytische Leitfähigkeit festgestellt werden, z. B. bei den Halogensilbersalzen, beim Bleichlorid,  $\alpha$ -Schwefelsilber, Kupfersulfür. Merkwürdigerweise handelt es sich immer um eine einseitige Ionenwanderung; während bei den Pb-Salzen nur die Anionen wandern, liegt bei den anderen Salzen nur Wanderung der Kationen vor. Diese unipolare Leitung, die also dem einen Ion eine bevorzugte Stellung einräumt, ist nach unseren heutigen Anschauungen vom Aufbau der Kristalle schwer verständlich, obwohl nicht zu vergessen ist, daß die röntgenographischen Untersuchungen der Kristalle nur bei niedriger Temperatur ausgeführt worden sind und bei höheren Temperaturen schon unterhalb des Schmelzpunkts ein wesentlich anderes Bild ergeben würden. Nach der Ansicht von Schmidt<sup>37)</sup> liegt unipolare Kationenwanderung bei den Salzen vor, die bei höheren Temperaturen positive Ionen aussenden, Anionenwanderung bei Anionen aussendenden. Metallisch leitende Substanzen senden nur Elektronen aus (z. B. Cadmiumoxyd, Bariumoxyd, Calciumoxyd usw.). Die unipolare Leitung findet bekanntlich neuerdings ausgedehnte Anwendung in dem Kristalldetektor der drahtlosen Telegraphie und Telephonie<sup>38)</sup> ein theoretischer Deutungsversuch seiner Wirkungsweise findet sich bei Reichinstein<sup>39)</sup>. — Über die Leitfähigkeit von Glas siehe Ambronn<sup>40)</sup>, von festen Permutitgemischen siehe Günther-Schulze (loc. cit.), von Salzdämpfen siehe Becker<sup>41)</sup>, Marx<sup>42)</sup>, Schönborn<sup>43)</sup>, Zachmann<sup>44)</sup>. Über die Theorie der Supra-(Ultra-)Leitfähigkeit der Metalle bei sehr niedrigen Temperaturen (bei einer bestimmten

<sup>36)</sup> Benrath, Z. phys. Ch. 94 [1920]; 99 [1921]; Tubandt, Z. anorg. Ch. 110 [1920]; 115, 117 [1921]; Z. Elektroch. 28 [1922]; 29 [1923]; 31 [1925]; Le Blanc, Z. Elektroch. 30 [1924]; 31 [1925]; Frars, Ber. 57, 1693 [1924]; Günther-Schulze (feste Permutitgemische) Z. Elektroch. 25 [1919]; 26 [1920]; 27 [1921].

Gudden, Ergebn. d. exakt. Naturw. 3, 116 (Berlin 1924, Springer).

<sup>37)</sup> Z. Elektroch. 30, 440 (1924).

<sup>38)</sup> Streintz u. Wesely, Phys. Z. 21, 42 [1920].

<sup>39)</sup> Z. phys. Ch. 95, 457 [1920].

<sup>40)</sup> Phys. Z. 19, 401 [1918].

<sup>41)</sup> Jahrb. d. Rad. u. Elektron. 13, 139 [1916].

<sup>42)</sup> Handb. d. Radiologie, Bd. 4.

<sup>43)</sup> Z. f. Phys. 4, 118 [1921].

<sup>44)</sup> Ann. d. Phys. (4) 74, 461 [1921].

Temperatur verschwindet praktisch der Widerstand der Metalle, ein Magnetfeld gewisser Stärke ruft ihn wieder hervor), muß auf die physikalische Literatur verwiesen werden<sup>45)</sup>.

Über die Anwendung von Leitfähigkeitsmessungen zu titrimetrischen Zwecken siehe die Monographie von Kolthoff „Die konduktometrische Maßanalyse“<sup>46)</sup>. Benutzung von Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen zur Konstitutionsermittlung, siehe Lorenz<sup>47)</sup>, Braley<sup>48)</sup>, Frowein<sup>49)</sup>.

(Schluß folgt.)

## Über die Methodik der Kristallstrukturanalyse mit Röntgenstrahlen.

Von H. MARK, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 10./6. 1925.)

Bei den bis heute vorliegenden Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse war die Wahl der zu untersuchenden Substanzen meist nicht so sehr durch bestimmte chemisch besonders aktuelle Fragestellungen, als vielmehr durch die in der Leistungsfähigkeit der Methode liegenden Möglichkeiten diktiert. Man war nicht in der Lage, die Struktur der am meisten interessierenden Substanzen zu bestimmen, sondern man mußte das machen, was am sichersten möglich war. Dieser Stand der Dinge ist speziell für den, der die Röntgenanalyse bloß anwenden und nicht als Selbstzweck betreiben will, unbefriedigend. Es sind daher vielleicht einige Hinweise von Interesse, woran es eigentlich liegt, daß man sich bisher auf bestimmte einfache Substanzen beschränken mußte, und welche Punkte unserer Kenntnisse einer Förderung bedürfen, um die Strukturanalyse erfolgreich auch auf kompliziertere Verbindungen ausdehnen zu können.

Es hat bei Strukturanalysen mit Röntgenstrahlen anfänglich der Brauch bestanden, daß jeder auf diesem Gebiet arbeitende Forscher sich einer der historisch gewordenen Methoden bediente, ohne auf die anderen vorhandenen Untersuchungsmöglichkeiten allzusehr Rücksicht zu nehmen. Es ist wohl einleuchtend, daß dies nicht das richtige Vorgehen sein kann, vielmehr ist es am Platze, von den Fragestellungen auszugehen und sich für jede einzelne Frage diejenige experimentelle Methode auszusuchen, welche sich zu ihrer Lösung am besten eignet. Es mögen daher im folgenden kurz diejenigen Fragestellungen aufgezählt werden, welche im Laufe einer Strukturbestimmung aufzutreten pflegen und welche von Substanz zu Substanz zwar bezüglich ihrer Schwierigkeiten sehr verschieden sein können, aber doch ihrem Wesen nach ziemlich konstant bleiben.

Die erste Frage bei der Bestimmung einer Gitterstruktur ist die nach der Größe der Basiszelle. Die Basiszelle ist derjenige Bereich des Kristalles, auf dessen Studium man sich bei der Analyse beschränken kann, weil sich definitionsgemäß der ganze Kristall aus ihm durch bloße Parallelverschiebung aufbauen läßt, ohne daß neue, der Basis fremde Momente hinzutreten würden. Um die Größe der Basis zu erfahren, muß man die Länge ihrer Kanten kennen und, wenn triklin oder monoklin Struktur vorliegt, auch die Winkel, welche die Kanten in diesen Zellen miteinander bilden. Die Vermessung der Kanten-

<sup>45)</sup> s. z. B. Gerlach, Wissenschaftl. Fortschrittsberichte Bd. VII (Dresden 1923, Steinkopff); Kretschmann, Ann. d. Phys. (4) 74, 405 [1924].

<sup>46)</sup> Verlag Steinkopff, Dresden 1923.

<sup>47)</sup> Z. anorg. Ch. 95, 340 [1916].

<sup>48)</sup> J. Am. Chem. Soc. 42, 1770 [1920].

<sup>49)</sup> Z. anorg. Ch. 110, 107 [1920].

länge erfolgt am besten mit Hilfe der Polany'schen Methode der Schichtliniendiagramme. Dreht man nämlich einen kleinen Kristallsplitter vor einem parallelen monochromatischen Röntgenstrahl, so erhält man ein Diagramm

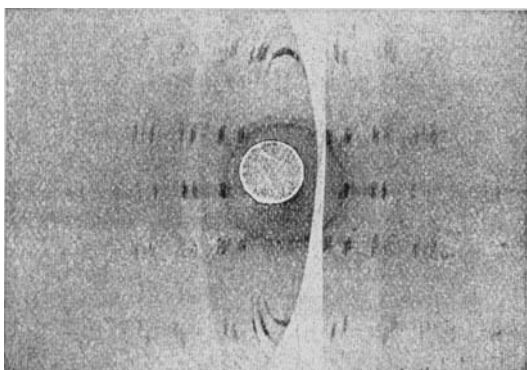


Fig. 1.

ähnlich dem in Fig. 1 wiedergegebenen<sup>1)</sup>. Die Interferenzmaxima sind alle auf geraden Linien angeordnet, und der Abstand dieser Linien hängt in einfachster Weise mit der Kantenlänge der Basiszellen in der Drehrichtung zusammen. Es gilt nämlich die Beziehung:

$$J = \frac{\lambda}{\sin \mu}$$

wobei  $J$  den gewünschten Atomabstand auf der Drehachse,  $\lambda$  die verwendete Wellenlänge und  $\mu$  den Abstand der Schichtlinien im Winkelmaß mißt. Mit Schichtliniendiagrammen in den drei Achsenrichtungen ist es auf diese Weise möglich, durch drei voneinander unabhängige Messungen die drei Kantenlängen der Basis gesondert zu bestimmen. Wenn das kristallographische Achsenverhältnis aus makroskopischen Beobachtungen bekannt ist, hat man für die direkt röntgenometrisch gemessenen Achsenlängen eine unabhängige Kontrolle zur Verfügung. Diese Art, die Größe der Basiszellen zu vermessen, ist zwar sehr einfach und sicher, hat aber noch den Nachteil, daß die Meßgenauigkeit verhältnismäßig gering ist. Denn, wie man aus der Fig. 1 leicht entnehmen kann, ist es zwar ohne weiteres möglich, den fraglichen Schichtlinienabstand bis auf etwa 5–10% zu vermessen, nicht aber genauer. Man hat also in dieser Beziehung die Methode zu ergänzen, was am einfachsten dadurch geschehen kann, daß man diejenigen Flächen, auf welchen die vermessenen Kantenlängen senkrecht stehen, in einer Spektralkamera zur Reflexion bringt. Man erhält dann je nach der speziellen Art der Ausführung ein Siegbahn'sches oder ein Seemann'sches Spektraldiagramm, wie eines in Fig. 2

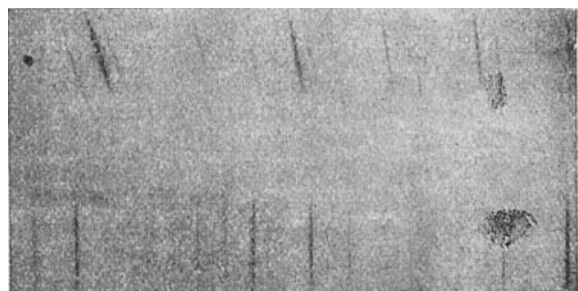


Fig. 2.

wiedergegeben ist. Die Interferenzen erscheinen hier als scharfe schmale Linien, aus denen die Ver-

messung des Netzebenenabstandes mit großer Genauigkeit erfolgen kann. Die Identitätsperioden auf den Achsen lassen sich also beiläufig, die Netzebenenabstände senkrecht hierzu sehr genau festlegen. Da aber die Identitätsperiode immer nur ein ganzzahliges Vielfaches des Netzebenenabstandes sein kann, ergeben sich aus der Kombination der Resultate auch die Achsenlängen der Basiszelle mit einer Genauigkeit von etwa 0,1%.

Mit Hilfe der gefundenen Achsenlängen berechnet man nun das Volumen ( $V$ ) der Basis und aus ihm nach der Gleichung:

$$n = \frac{V \cdot s \cdot L}{M}$$

( $s$  = Dichte;  $L$  = Loschmidt'sche Zahl)

die Zahl ( $n$ ) der in der Basiszelle enthaltenen Molekeln vom Molekulargewicht ( $M$ ). Eine Kontrolle für die Richtigkeit und für die Genauigkeit der gefundenen Zahlen hat man dadurch, daß hierbei scharf eine kleine ganze Zahl herauskommen muß. Die nächste Frage ist die, ob der Elementarkörper einfach ist, oder ob er in den Flächenmitten oder in der Raummitte zentriert ist; das letztere trifft, wie die Erfahrung lehrt, sehr häufig zu. Das Vorgehen hierbei<sup>2)</sup> ist am besten folgendes: Man stellt ein Schichtliniendiagramm um eine Flächendiagonale her, deren Zentrierung man prüfen will, und muß naturgemäß im Falle nicht vorhandener Zentrierung eine doppelt so große Identitätsperiode vermessen, als im Falle vorhandener Zentrierung. Für eine Entscheidung dieser Frage genügt meist die nicht sehr große Genauigkeit einfacher Schichtliniendiagramme, da es sich nur darum handelt, zu entscheiden, ob die ganze oder die halbe Identitätsperiode auf der diagonalen Richtung vorliegt. Gleichzeitig aber bilden diese Vermessungen eine Kontrolle der aufgefundenen Basiszelle, denn die Flächen- oder Raumdiagonalen hängen ja mit den Kantenlängen durch den pythagoräischen Lehrsatz zusammen.

Die Frage nach der Größe und nach den Zentrierungen der Basiszelle läßt sich also mit Hilfe genügend vieler Aufnahmen unter Verwendung der beiden geschilderten Methoden mit hinreichender Sicherheit und auch mit großer Genauigkeit feststellen. Für die Schichtliniendiagramme braucht man hierbei nur sehr kleine, gut ausgebildete Kriställchen, welche möglichst deutlich gewachsene Kanten und Flächen besitzen sollen, damit man sie im Goniometer oder im Mikroskop genau in einer gewünschten Richtung auf der Drehachse justieren kann. Für die Herstellung der Drehspektrogramme benötigt man hingegen Kristalle, deren Flächen wenigstens 4 mm im Quadrat betragen sollen, wenn man nicht an Genauigkeit verlieren will.

Theoretisch stützen sich die für die Verwertung der Meßergebnisse notwendigen Formeln auf die geometrische Interferenz- und Kristallstrukturtheorie, sind also wohl als gut fundiert zu betrachten.

Die nächste Frage im Verlauf einer Strukturbestimmung ist die nach sämtlichen Symmetrieelementen der Basiszelle oder, kristallographisch ausgedrückt, die nach der Raumgruppe des vorliegenden Kristallgitters. Die Kenntnis dieser Symmetrie ist deshalb wichtig, weil man aus der Gesamtsymmetrie der Basis und aus der Zahl der in ihr enthaltenen Molekeln auf die mindeste Eigensymmetrie der einzelnen Molekel rückschließen kann, und weil außerdem durch die spezielle Art der vorhandenen Symmetrieelemente die gegenseitige Lage in der Basis

<sup>1)</sup> Das Bild ist einer Arbeit von K. Weissenberg und dem Verf. entnommen.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. H. Mark und K. Weissenberg, Z. f. Physik. 16, 1 [1923].

geregelt ist. Die Fig. 3 stellt z. B. die Symmetrie einer digonalen Drehachse und einer digonalen Schraubenachse einander gegenüber. Man sieht, daß die gegenseitige Lage der Gitterpunkte in den beiden Fällen voneinander wesentlich verschieden ist. Die Aufsuchung der Raumgruppe hat eine möglichst vollständige Kenntnis der reflektierenden Netzebenen zur Voraussetzung. Wie man nämlich aus Fig. 3 sehen kann, ist bei Anwesenheit einer digonalen Drehachse der Netzebenenabstand gleich der Identitätsperiode, bei Anwesenheit einer digonalen Schraubenachse ist der Netzebenenabstand aber gleich der halben Identitätsperiode. Dies hat im ersten Falle das Auftreten der ersten Ordnung der fraglichen Netzebene, im letzteren Falle das Fehlen dieser Reflexion zur Folge. Für jede einzelne Netzebenenart hat man also festzustellen, ob irgendwelche Ordnungen in der Reflexion fehlen, und kann daraus dann einen Schluß auf das Vorhandensein von Schrauben- oder Drehachsen ziehen. Die Gesamtheit aller Symmetrieelemente wird daher aus einer möglichst vollständigen Systematik der vorhandenen Aus-

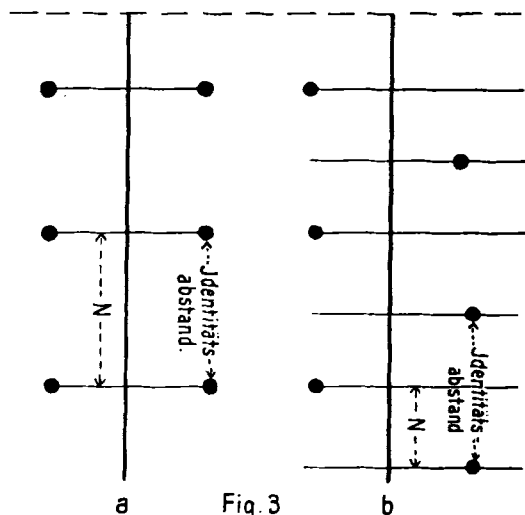


Fig. 3  
N = Netzebenenabstand  
a = digonale Drehachse  
b = digonale Schraubenachse

lösungen bestimmt werden können. Um eine solche Systematik zu erhalten, muß man möglichst viele Netzebenen zur Reflexion bringen und dann prüfen, ob die Interferenzen in allen Ordnungen auftreten oder ob gewisse und welche Auslösungen stattfinden. Hierzu wird man wieder am besten Schichtliniendiagramme oder Schiebelsche Spektraldiagramme verwenden, welche den Vorzug haben, daß oft sehr viele Netzebenen zur Reflexion gelangen, so daß man schon in drei bis vier Diagrammen über 100 Reflexionen beobachten kann. Häufig ist es bei Raumgruppenbestimmungen der Fall, daß das Auftreten oder Fehlen irgendeiner bestimmten Reflexion für die Raumgruppe besonders charakteristisch ist, daß man daher entscheiden muß, ob diese Reflexion wirklich völlig ausgelöscht ist, oder ob sie nicht zwar schwach, aber doch mit immerhin merklicher Intensität auftritt. Für die Entscheidung derartiger Fragen empfiehlt es sich in einer präzise gearbeiteten Kamera zunächst eine starke Reflexion, deren Vorhandensein man sicher kennt, am Leuchtschirm einzustellen und dann mit Hilfe der Kristalljustierungsvorrichtung die gewünschte Ebene zur Reflexion zu bringen. Dadurch, daß man den Kristall während der Aufnahme nur um einen ganz geringen Winkelbereich bewegt, erreicht man außerordentlich hohe effektive Belichtungszeiten und kann in einem sehr weiten Intensitätsbereich das Auftreten oder

Fehlen der fraglichen Reflexion prüfen. Bei diesem zweiten Schritt einer Strukturbestimmung verwendet man also neben der Lage der Interferenzmaxima noch die größten Intensitätseffekte, nämlich die Frage des Vorhandenseins oder Fehlens einer Reflexion, beides Feststellungen, welche bei genügender experimenteller Sorgfalt mit Sicherheit gemacht werden können.

Die theoretischen Voraussetzungen, welche diesem Schritt zugrunde liegen, sind wiederum nur die Anwendbarkeit der Interferenz- und der Kristallstrukturtheorie. Nach alledem kann man wohl sagen, daß auch dieser zweite Schritt in den meisten Fällen mit beträchtlicher Sicherheit getan werden kann, wenn die präparativen Voraussetzungen in Form gut ausgebildeter Kristalle hinreichend erfüllt sind.

Wenn sämtliche Atomschwerpunkte in dem zu untersuchenden Stoff in Punktlagen ohne Freiheitsgrad sich befinden, also im Gitter völlig festliegen, ist damit die Aufklärung der Struktur beendet, und dies war auch in der Tat bei den anfänglich untersuchten einfachen Substanzen sehr häufig der Fall. Jetzt aber, wo man daran gehen muß, auch kompliziertere Gitter zu studieren, trifft man fast immer auf Fälle, in welchen zwar durch die bisher geschilderten Schritte der Untersuchung die Eigensymmetrie und die gegenseitige Lage der Molekeln im Gitter bestimmbar sind, wo aber die absoluten Entfernungen der einzelnen Atome in der Molekel noch nicht festliegen. Diese kann man finden, wenn man die Intensität der Beugungsmaxima quantitativ diskutiert, denn der gesamte Beugungseffekt eines aus mehreren Atomarten bestehenden Kristallgitters läßt sich ja auffassen als die Überlagerung der von den einzelnen, einfachen Gittern herrührenden Effekte. Diese Überlagerung erfolgt dann mit einem Phasenunterschied der Lichtwellen, welcher unmittelbar mit der Entfernung der verschiedenen Atome voneinander zusammenhängt, also eine Berechnung dieser Entfernungen aus den Intensitäten gestattet. Hier allerdings treten neue, sehr wesentliche Schwierigkeiten auf. Einmal ist die Messung von Röntgenintensitäten nur mit verhältnismäßig beschränkter Genauigkeit möglich, und die Fehlerquellen, welche man dabei zu berücksichtigen hat, sind sehr zahlreich und unübersichtlich. Die stärkste von ihnen läßt sich allerdings überwinden, wenn man zur Aufnahme der Diagramme nicht direkt das der Antikathode entstammende Röntgenlicht verwendet, sondern dieses Licht zunächst einmal an einer Kristallfläche spiegeln läßt und auf diese Art ein völlig paralleles monochromatisches Strahlenbündel als Primärstrahl erzeugt, dessen Beugungseffekte nun nicht mehr durch das Vorhandensein des kontinuierlichen Röntgenlichts von den verschiedensten Wellenlängen in ihrer Intensität gefälscht sind. Auch die Verwendung der ionometrischen Methode zur Registrierung des Beugungsbildes an Stelle der üblichen photographischen gestattet eine wesentliche Erhöhung der Meßgenauigkeit der Intensitäten zu erreichen. Von experimenteller Seite sind also die Grundlagen zu einer genaueren Vermessung der Intensitäten durchaus vorhanden und der hemmende Punkt liegt hier hauptsächlich auf theoretischem Gebiet: nämlich in unserer unvollkommenen Kenntnis des physikalischen Vorganges bei der Reflexion von Röntgenstrahlen.

Wenn eine elektrische Welle über ein Atom hinwegstreicht, so werden die im Atom vorhandenen Elektronen zum Mitschwingen angeregt werden. Maßgebend für die Intensität der von den Atomen ausgehenden Beugungseffekte werden die Amplituden sein, mit welchen dieses Mitschwingen erfolgt. Um die tatsächlich zu erwartenden Verhältnisse hier überblicken zu können, ist es zweck-

mäßig, von einem möglichst einfachen Fall auszugehen und dann langsam die Annäherung an das nach der Bohrschen Theorie zu erwartende tatsächliche Atommodell durchzuführen. Wenn ein ruhendes Elektron, auf welches keine Kräfte wirken, einer elektrischen Welle ausgesetzt wird, so beginnt es im Takte dieser Welle Schwingungen auszuführen, deren Amplitude einfach proportional der Amplitude der einfallenden Welle gesetzt werden kann. Sind mehrere ruhende und freie Elektronen vorhanden, so addieren sich die von ihnen ausgehenden Wellen nach dem Interferenzprinzip und die Entfernung der Elektronen voneinander hat einen wesentlichen Einfluß auf die Art der entstehenden Beugungsfigur: es äußert sich die Elektronenkonfiguration dann im Beugungsbild merklich, wenn die Abstände der Elektronen voneinander gegen die verwendeten Wellenlängen nicht zu klein sind. Die erste zu überwindende Schwierigkeit ist nun die, daß man nicht weiß, wie die Elektronen in den einzelnen Atomen liegen und man vielmehr annehmen muß, daß sie im Atom sicher nicht ruhen, sondern Bewegungen ausführen, also zu verschiedenen Zeiten an ganz verschiedenen Stellen von der einfallenden Welle getroffen werden. Nur bei schweren Atomen kann man erwarten, daß die Hauptmenge der vorhandenen Elektronen sich sehr nahe um den Atomkern gepackt befindet, daß sie also wie ein punktförmiges Beugungszentrum wirken werden. Trotzdem hat man bisher fast in allen Fällen — mangels einer besseren Möglichkeit den wirklichen Verhältnissen gerecht zu werden — das Beugungsvermögen des Atoms so angesetzt, als ob seine sämtlichen Elektronen in einem festen Punkt vereinigt wären und dort dauernd ruhen würden. Aber die Elektronen eines Atoms sind nicht nur dauernd bewegt, sondern sie führen diese Bewegung unter dem Einfluß derartiger Bindungskräfte aus, daß sie in periodischer Weise Bahnen durchlaufen, d. h. sie sind nicht frei, sondern sie sind gebunden und die Art ihrer Bindung ist durch ganz bestimmte Eigenfrequenzen gegeben. Wenn nun die Eigenfrequenzen der gebundenen Elektronen in der Nähe der Frequenz der verwendeten Wellen liegen, dann kann es zu Resonanzerscheinungen kommen, welche ebenfalls die Intensitätsverhältnisse der Beugungsbilder beeinflussen. Die Voraussetzung, daß die Elektronen eines Atoms so beugen, als ob sie frei wären, und alle in einem festen Punkte ruhen, ist also sicher nicht erfüllt: die Elektronen führen Eigenschwingungen aus und bewegen sich demgemäß dauernd um den Atomkern herum.

Diesen Schwierigkeiten, welche im Wesen des einzelnen isolierten Atoms begründet sind, gesellt sich noch eine andere hinzu, die von der Interferenz am Raumgitter, also vom Zusammenwirken vieler Atome herrührt. Wenn man nämlich das Zustandekommen von Beugungserscheinungen an einem Raumgitter näher studiert — wie dies insbesondere von Ewald und Darwin gemacht wurde — kommt man zu anderen Ergebnissen für die Intensität der reflektierten Strahlung, als wenn man der ursprünglichen einfachen Laueschen Betrachtungsweise folgt. Wenn auch diese tiefergehenden neueren Überlegungen als eine genauere Durchführung der ersten Theorie anzusehen sind und ihnen daher auf alle Fälle der Vorzug gebührt, so enthalten sie doch auch Idealisierungen über die Wirkung der Atome beim Beugungsvorgang, indem ein Atom als aus einer positiven und einer negativen Ladung bestehend angenommen wird, während es natürlich aus sehr vielen positiven und sehr vielen negativen Ladungen besteht. Also auch die durch die Gitterstruktur hinzukommende Schwierigkeit wurzelt in der Unmöglichkeit, die tatsächliche Struktur des Atoms in den Rechnungen gebührend zum Ausdruck bringen zu können.

Alles dies führt dazu, daß man in komplizierteren Fällen, und diese sind es, welche mehr und mehr das Material für die experimentellen Arbeiten liefern und welche insbesondere fast alle der organischen Chemie entstammenden Fälle betreffen, meist nicht bis zu einer eindeutigen Lokalisierung der Atomschwerpunkte gelangt und daher genötigt ist, die Untersuchung schon vorher abubrechen und sich mit den aus den beiden anderen Schritten ergebenden Aussagen zu begnügen. Hierbei kann man sehr häufig, besonders dann, wenn man die neue von K. Weissenberg stammende Methode zur Beurteilung der Zusammengehörigkeit im Gitter benutzt, zu Aussagen gelangen, welche bereits viel für den Chemiker Interessantes enthalten und insbesondere quantitative Angaben darüber gestatten, wie oft die chemische Bruttoformel in der im Kristall als geometrisch zusammengehörig erkennbaren Gruppe enthalten ist. Aber trotz dieser Möglichkeiten, gewisse Aussagen bereits aus der Bestimmung der Raumgruppe machen zu können, bleiben die Ergebnisse für den Chemiker unvollständig, solange die absoluten Abmessungen der Atomdistanzen im Molekül und damit eine quantitative räumliche Strukturformel fehlt.

Wenn man sich angesichts dieser heute bestehenden Unzulänglichkeiten die Frage vorlegt, welche Voraussetzungen erfüllt werden müssen, um die für den Chemiker notwendige Vertiefung der Aussagen zu liefern, so kommt man auf zwei Hauptpunkte. Der erste ist ein chemisch-präparativer, nämlich die Herstellung großer wohl ausgebildeter Kristalle von den zu untersuchenden Substanzen, damit eine einwandfreie kristallographisch-optische Voruntersuchung und eine präzise Intensitätsmessung der Röntgenreflexe möglich ist. Die zweite ungelöste Frage ist eine rein physikalische: Wie kommen die Röntgeninterferenzintensitäten an einem Gitter, welches aus Bohrschen Atomen besteht, zustande?

Neben der weiteren systematischen Erforschung der mit den heutigen Mitteln zugänglichen Strukturen ist wohl die Lösung dieser beiden Fragen für die Förderung der Anwendbarkeit der Röntgenanalyse auf chemische Strukturfragen die wichtigste Aufgabe. [A. 93.]

## Über die Phosphate des Zirkons und Hafniums.

Von GEORG v. HEVESY und KENJIRO KIMURA.

(Eingeg. (12./8. 1925.)

Infolge der Schwerlöslichkeit des Zirkonphosphats in konzentrierten Mineralsäuren kommt dieser Verbindung sowohl in der analytischen wie in der präparativen Chemie des Zirkoniums eine große Bedeutung zu. Bis zur Entdeckung des Hafniums galt das Zirkonphosphat als das schwerstlösliche aller Phosphate. Kurz nach der Entdeckung des erstgenannten Elementes fanden jedoch Coster und einer der Verfasser<sup>1)</sup>, daß das Phosphat des Hafniums noch unlöslicher ist als das des Zirkons. Sie setzten einer Lösung von Zirkonnitrat in konzentrierter Salpetersäure Natriumphosphat zu und erhielten acht sukzessive Phosphatfraktionen, die nach Beimengen von Tantaloxyd als Vergleichssubstanz einer röntgenspektroskopischen Untersuchung unterworfen wurden. Es zeigte sich eine beträchtliche Anreicherung des Hafniumphosphats in der ersten Fraktion und eine entsprechende Verarmung des Hafniums in den letzten Fraktionen. Nachdem wir in den Besitz von größeren Mengen reinen Hafniums gelangt sind, schien es uns von Interesse zu sein, die Löslichkeit der Phosphate des Zirkons und

<sup>1)</sup> G. v. Hevesy, Ber. d. d. chem. Ges. 56, 1503 [1923]; D. Coster, Chem. News. 127, 65 [1923].