

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 Verfasser¹⁾, 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

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

des Hafniums in konzentrierten Säuren zu bestimmen und gleichzeitig die Zusammensetzung dieser Phosphate zu ermitteln.

Darstellung und Analyse der Phosphate.

Als Ausgangsmaterial dienten die sorgfältig gereinigten Oxychloride, wobei das verwendete Zirkonoxychlorid etwa 0,4% Hafnium und das Hafniumoxychlorid gegen 0,1% Zirkonium enthielt.

Einer Lösung von 2 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in 1,5 l 6-n-Salzsäure setzten wir tropfenweise unter ständigem Rühren 1,5 l 6-n-HCl zu, die ungefähr 2 g Na_2HPO_4 aufgelöst enthielt. Der fein verteilte Niederschlag wurde durch häufiges Dekantieren gewaschen, filtriert und unterhalb 80° getrocknet. Die getrocknete Substanz wurde sowohl zur Analyse, wie zur Löslichkeitsbestimmung verwendet.

Zur Analyse diente ungefähr 0,1 g. Bei der Erwärmung der Probe auf etwa 120–130° in einem elektrischen Ofen, erlitt sie nur eine geringe Gewichtsabnahme. Wir erhöhten dann die Temperatur sukzessive bis auf 700°, die Gewichtsabnahme, die dabei erfolgte, ist aus der Fig. 1 zu ersehen; jeder Punkt der Kurve bezieht sich auf eine Erwärmungsdauer von etwa acht Stunden. Obgleich die Geschwindigkeit der Wasserabgabe von der mechanischen Beschaffenheit der Substanz abhängt, dürften die Kurven der Fig. 1 den Gang des Wasserverlustes doch in seinen wesentlichsten Zügen richtig wiedergeben. Um eine Gewichtskonstanz zu erzielen, war es jedoch erforderlich, die Substanz bei noch höherer Temperatur eine Zeitlang zu glühen. Die geglühte Substanz haben wir dann mit etwa 3 g Natriumcarbonat geschmolzen und die Schmelze mit natriumcarbonathaltigem warmen Wasser ausgelaugt. Der unlösliche Rückstand wurde wieder mit Natriumcarbonat geschmolzen, und die geschilderte Behandlung wiederholt. Aus den vereinigten Filtraten fällten wir dann die Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat. Der Niederschlag wurde geglüht und als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Den unlöslichen Rückstand der Schmelze haben wir mit Natriumbisulfat geschmolzen und die Schmelze in schwefelsäurehaltigem Wasser aufgelöst. Aus dieser Lösung wurde das Zirkonium als Hydroxyd gefällt, geglüht und als ZrO_2 gewogen. Das Analysenergebnis zeigen die folgenden Zahlen:

	Gef.	Ber. als $\text{ZrO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
ZrO_2	41,6 %	40,91 %
P_2O_5	46,6 %	47,14 %
H_2O	11,9 %	11,95 %
Insgesamt	100,1 %	100,00 %

Ungefähr 0,5 g $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wurden in 400 ccm 6-n-Salzsäure gelöst und der Lösung 400 ccm 6-n-Salzsäure, die 0,35 g NaHPO_4 aufgelöst enthielt, tropfenweise zugesetzt. Der Niederschlag wurde ebenso behandelt wie im Falle des oben besprochenen Zirkonphosphats. Das erhaltene Ergebnis zeigen die folgenden Zahlen:

	Gef.	Ber. als $\text{HfO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
HfO_2	54,2 %	54,18 %
P_2O_5	36,5 %	36,55 %
H_2O	9,4 %	9,27 %
Insgesamt	100,1 %	100,00 %

Die Zahlen sind unter der Voraussetzung berechnet worden, daß der Verbindung die Formel $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ oder $\text{HfO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ zukommt. Aus der guten Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Zahlen müssen wir schließen, daß die Phosphate die genannte Zusammensetzung haben, und daß der Niederschlag vermutlich durch die Vereinigung von je einem ZrO^{++} -Kation mit zwei H_2PO_4^- -Anionen entstanden ist, doch läßt sich

auf Grund der Analyse nicht entscheiden, ob dem Niederschlag die Formel $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ oder $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ zukommt. Berücksichtigen wir jedoch, daß die Zirkonylionen (ZrO^{++}) sehr stabil sind, während Zirkonionen (Zr^{+++}) in wässrigen Lösungen praktisch nicht vorhanden sind, und ferner, daß in einer 6-n-Säure die Dissoziation des H_2PO_4^- sehr stark zurückgedrängt ist, so müssen wir den erstgenannten Fall als den viel wahrscheinlicheren bezeichnen.

Die Löslichkeit der Phosphate in Salzsäure.

Ungefähr 0,1 g Substanz schüttelten wir drei Tage lang in einem Thermostaten bei 20°. Dann ließen wir die Lösung mehrere Tage hindurch stehen und filtrierten sie danach durch ein Glasfilter. 100 ccm der klaren Lösung wurden eingedampft, und der Rückstand geglüht und gewogen.

Löslichkeit des Zirkonphosphats.

Konzentration der Salzsäure	Gewicht der geglühten Substanz (Gelöst in 100 cm ³)	Mol $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ per 1 l Lösung
10,00 n	0,0061 g	0,00023
6,01 n	0,0033 g	0,00012

Löslichkeit des Hafniumphosphats.

Konzentration der Salzsäure	Gewicht der geglühten Substanz (Gelöst in 100 cm ³)	Mol $\text{HfO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ per 1 l Lösung
10,48 n	0,0046	0,00013
10,21 n	0,0043	0,00012
5,94 n	0,0031	0,00009

Wir ersehen aus den angeführten Zahlen, daß das Hafniumphosphat weniger löslich ist als das Zirkonphosphat. In 6-n-Säure ist das Verhältnis der molekularen Lös-

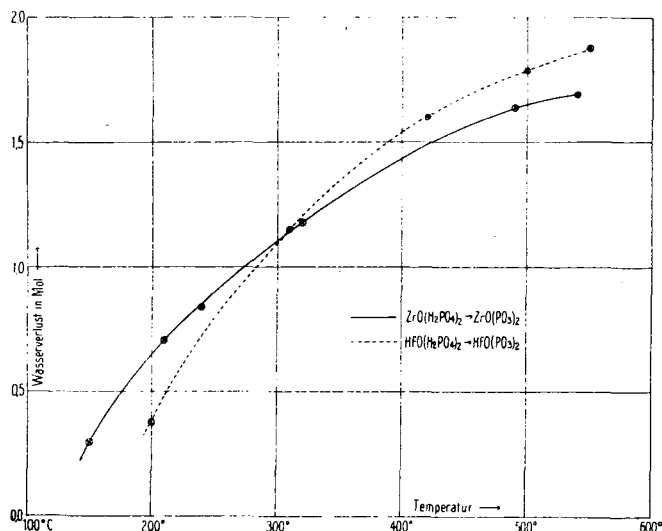


Fig. 1.

lichkeiten 1 : 4, in 10-n-Säure 1 : 9. Bei der Trennung des Hafniums vom Zirkon durch fraktionierte Fällung ihrer Phosphate ist es demnach erwünscht, aus sehr konzentrierter Säure zu fällen. De Boer und van Arkel²⁾ haben gefunden, daß das Zirkonphosphat in Flußsäure leicht löslich ist und daß aus solchen Lösungen durch Natronlauge Zirkoniumhydroxyd gefällt werden kann, womit eine einfache Methode gewonnen worden ist, das Phosphat in Lösung zu bringen und die Zirkon-Hafniumfraktionierung fortzusetzen.

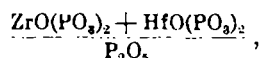
Über die analytische Bestimmung des Zirkons und Hafniums.

Das Auftreten eines Niederschlags beim Zusatz von Phosphat zu einer wasserstoffsuperoxydhaltigen stark

²⁾ Z. anorg. Chem. 144, 190 [1925].

saueren Lösung zeigt die Gegenwart von Zirkonium oder Hafnium an, da allein diese Phosphate unter genannten Bedingungen unlöslich sind³⁾. Eine nicht geringere Rolle spielt das Phosphat des Zirkons in der quantitativen Analyse⁴⁾, insbesondere in der Analyse von Gesteinen. Lundell und Knowles⁵⁾, welche den quantitativen Nachweis des Zirkons als Phosphat sehr sorgfältig untersucht haben, empfehlen das Phosphat aus einer 20 Gewichtsprozent Schwefelsäure enthaltenden Lösung zu fällen, wobei 200 ccm Lösung ungefähr 0,1 g ZrO_2 enthalten sollen. Unter der Annahme, daß die Löslichkeit des Phosphats in Schwefelsäure nicht wesentlich verschieden ist von der in einer äquivalenten Salzsäurelösung, geht aus unseren Zahlen hervor, daß 200 ccm 20%ige Schwefelsäure über 6 mg Zirkonphosphat zu lösen vermögen. Um diesen sehr bedeutenden Verlust zu umgehen, muß man das Zirkon mit einem großen Phosphatüberschuß fällen. In der Tat finden Lundell und Knowles bei einer Fällung mit einem 10fachen Überschuß aus einer 2-n-Schwefelsäure einen ZrO_2 Verlust von 0,0003 g und aus einer warmen 4-n-Schwefelsäure, sogar bei der Anwendung eines 100fachen Phosphatüberschusses, einen Verlust von 0,0026 g entsprechend einem Fehler von 14%. Trotz der geringen Löslichkeit des Zirkonphosphats in konzentrierten Säuren ist es demnach erforderlich, mit einem großen Phosphatüberschusse und womöglich in der Kälte zu fällen.

Ganz analog dem Zirkon kann auch das Hafnium als Phosphat bestimmt werden; liegt ein Gemisch der beiden Elemente vor, so ergibt sich aus dem Verhältnis



oder aus dem der Phosphate und der Oxyde, die Zusammensetzung des Gemisches.

Kopenhagen, Juli 1925.

Institut für theoretische Physik der Universität.
[A. 135.]

Antike Gläser, ihre Zusammensetzung und Färbung.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN.

Nach Analysen von Frä. GERTRUD KOTYGA.

(Institut für chemische Technologie der Techn. Hochschule
Breslau.)

(Eingeg. 19./5. 1925.)

Bei Studien über die chemische Gewerbstätigkeit im Altertum ist mir aufgefallen, daß die Angaben der antiken und frühmittelalterlichen Schriftsteller über die Glasherstellung nicht nur ungenau, sondern direkt unzutreffend sind. Bei der Glaserzeugung gehen die schriftlichen Aufzeichnungen leider nur bis ungefähr zum Beginn unserer Zeitrechnung zurück, obwohl die Kunst Glas herzustellen, sicher 3000 Jahre älter ist. Über den Beginn der Glasherstellung wissen wir also nichts. Durch die Aus-

grabungen in den letzten Jahrzehnten, namentlich durch Flinders Petrie haben wir aber auch über die Verhältnisse der Glaserzeugung im alten Ägypten soviel Aufschluß erhalten, daß wir über die ägyptische Glastechnik zur Zeit vor 3500 Jahren ziemlich sichere Angaben machen können. Auch die nachstehenden Mitteilungen werden einen Beitrag hierzu bringen.

Nach den Angaben von Kisa¹⁾ ist das älteste uns bekannte Stück Glas eine grünlich-schwarze Perle aus der ersten Dynastie, um 3300 v. Chr., die sich auf einem Kästchen im Ashmolean-Museum in Oxford befindet. Diese Angabe ist jetzt überholt, denn die Berliner Museen besitzen aus Flinders Petries Ausgrabungen aus einem Hockergrabe bei Neggade (Theben) eine Glasperle, von $9 \times 5,5$ mm, von schwach grünlicher Farbe aus der Zeit von 3500 v. Chr., an der es Rathgen²⁾ gelungen ist, an einem Splitterchen qualitativ die Bestandteile des Glases nachzuweisen. Diese Perle dürfte also zurzeit wohl das älteste Glasstück sein, das wir kennen. Es sind aber aus den letzten zwei Jahrtausenden vor unserer Zeitrechnung auch noch andere sicher datierte ägyptische Glasgegenstände bekannt. So besitzt das Berliner Museum noch ein Stäbchen in Millefioritechnik mit dem Namenszuge des Königs Amenemhat III. (um 1830 v. Chr.) in blauer Farbe auf weißem Grunde. Sicher datiert ist auch eine Collierperle im Britischen Museum mit dem Namenszuge der Königin Hatusa, Schwester von Thutmes III. in vertiefter Schrift (um 1530 v. Chr.). Von Thutmes III. ist weiter das älteste Hohlgefäß, ein kleines Kännchen, erhalten, welches nicht geblasen, sondern wie alle Glasgefäße fast bis zu Beginn unserer Zeitrechnung über einem Tonkern hergestellt ist. Dann folgen die sicher datierten Glasgegenstände und Bruchstücke aus den Ausgrabungen von Flinders Petrie in Tell el Amarna³⁾, die aus der Zeit des Königs Akenaten um 1400 v. Chr. stammen, wovon ein großer Teil in dem Berliner Museum aufbewahrt wird und von denen wir, dank dem gütigen Entgegenkommen der Direktion der ägyptischen Abteilung, eine Anzahl Stücke verschiedener Färbung haben untersuchen können.

Diese ältesten Gläser sind, wie fast alle bis zu Beginn unserer Zeitrechnung in der Hauptsache undurchsichtig opak und gefärbt. In diesen älteren Gläsern tritt mit Vorliebe an Farben hell- oder dunkelblau auf, daneben aber auch schon gelb, rot, weiß, schwarz, grün, violett. Unter den uns zur Verfügung stehenden Bruchstücken der Tell el Amarna-Gläser fanden sich aber nicht nur einfarbige Stücke, sondern auch Gefäßteile, bei welchen in blauer Grundmasse weiße, gelbe und graue äußerst zarte Fäden eingelagert waren. Besonders soll hervorgehoben werden, daß auch schon in diesem Funde durchsichtige farblose, auch gelb und rosa gefärbte Glasstückchen auftreten. Unter den Bruchstücken waren durchbohrte Perlen, Gefäßfragmente, geschliffene Stäbchen, Henkelchen, gewalzte Plättchen usw. Diese ägyptischen Glasstücke haben in den verflossenen 3400 Jahren außerordentlich wenig durch Verwitterung gelitten (im Gegensatz zu den später auch noch untersuchten römischen und rheinischen Gläsern aus dem Anfang unserer Zeitrechnung).

Dieser hohe Stand der ägyptischen Glastechnik in so frühen Zeiten beweist, daß die Kunst, Glas herzustellen, jedenfalls eine ägyptische Erfindung ist, und daß die Phönizier diese Kunst von den Ägyptern übernommen haben, und nicht umgekehrt, auch sind es in den ältesten Zeiten zweifellos ägyptische Glaserzeugnisse, welche die Phönizier bis nach dem Norden Europas und in das Innere

³⁾ G. H. Bailey, J. Chem. Soc. Trans. 49, 481 [1886]; A. A. Noyes, W. C. Bray und E. B. Spear, J. Amer. Chem. Soc. 30, 516 [1908]; W. Biltz und Mecklenburg, Z. ang. Ch. 25, 2110 [1908]. Man findet in der Literatur die Angabe, daß das Wismutphosphat in konzentrierten Säuren schwerlöslich ist, wir fanden jedoch, daß in 6-n-HCl, die Wismutoxychlorid aufgelöst enthält, kein Niederschlag beim Zusatz von Natriumphosphat entsteht; am ehesten kann der erwähnte Nachweis durch die Gegenwart von Niob gestört werden.

⁴⁾ G. H. Bailey, J. Chem. Soc. Trans. 49, 481 [1886]; W. F. Hillebrandt, U. S. Geol. Survey Bul. 176, 75 [1900].

⁵⁾ J. Amer. Chem. Soc. 41, 1801 [1919]. Vgl. auch Nicollardot und Reglade (C. R. 16, 348 [1919]).

¹⁾ Glas im Altertum, 1908, Bd. I.

²⁾ Sprechsaal, 1913, 98.

³⁾ F. Petrie, Tell el Amarna, London 1894.