

Zeitschrift für angewandte Chemie

43. Jahrgang, S. 1057—1080

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 1091

6. Dezember 1930, Nr. 49

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XV.*) Neue Wege zur Erforschung des inneren Aufbaus kristallisierter anorganischer Verbindungen.

Von Priv.-Doz. Dr. WILHELM JANDER, Würzburg.

Chemisches Institut der Universität Würzburg.

(Eingeg. 4. November 1930.)

Bevor die Strukturanalyse mittels Röntgenstrahlen zur Erforschung der Lagerung der Atome in einer kristallisierenden Substanz ihren Siegeszug antrat, besaßen wir praktisch keinerlei Methoden, um in einem Kristall die Lage der Atome so festzulegen, daß man Ionen, Ionenkomplexe, Einzelmoleküle u. dgl. herauslesen konnte. Die einzige Möglichkeit bestand darin, daß man die Schlüsse, die für die Verbindungen aus dem flüssigen, dampfförmigen oder gelösten Zustand gewonnen waren, auf den festen übertrug. Wenn man z. B. fand, daß in einem Sulfat in wässriger Lösung das SO_4^{2-} -Ion, oder im K_2PtCl_6 das PtCl_6^{2-} -Ion für sich existiert, so glaubte man den gleichen Schluß auch für die kristallisierte Verbindung ziehen zu können. Diese Folgerungen waren auch zum Teil berechtigt und haben sich bewahrheitet. Man wußte dann aber wieder nicht, ob der Kristall von Molekülen oder von Ionen aufgebaut ist, d. h. ob z. B. im K_2PtCl_6 jedem PtCl_6^{2-} zwei ganz bestimmte K-Ionen zugehören, oder ob eine solche Zuordnung nicht statthaft ist, wie wir das jetzt bei allen echten Ionengittern annehmen müssen. Weiter konnte man über Stoffe, die sowohl bei hohen Temperaturen erst schmelzen und verdampfen, als auch in irgendeinem Lösungsmittel ohne Zersetzung unlöslich sind, gar keine Aussagungen machen, die nicht rein hypothetisch waren. Noch nicht einmal die Molekulargröße war bekannt. Es braucht dabei nur an die lange Zeit von der Chemie stiefmütterlich behandelten Silicate erinnert zu werden. Versuche, auf Grund theoretischer, besonders komplex-chemischer Anschauungen den inneren Aufbau dieser wichtigen Stoffklasse zu erklären, mußten fehlschlagen, da man mit viel zuviel hypothetischen Voraussetzungen belastet war. Die Strukturformeln der Silicate, wie sie von Jakob (1) und Wahl (2) aufgestellt wurden, und die auch in einzelne anorganische Lehrbücher Eingang gefunden haben, konnten demnach nicht mit der Wirklichkeit übereinstimmen. [Siehe die zusammenfassende Arbeit von Bragg (3).]

Erst die Röntgenographie hat hier Wandlung geschaffen und durch systematische Untersuchungen ein großes Tatsachenmaterial zusammengetragen. Sie nimmt bekanntlich eine überragende Bedeutung für die Erkennung des kristallisierten Zustandes ein. Aber außer ihr sind mit der Zeit neue Methoden ausgearbeitet worden, welchen zwar nicht die allgemeine Bedeutung zukommt, die aber doch häufig die Röntgenanalyse kontrollieren, ergänzen und erweitern. Wir werden weiter unten einige Beispiele kennenlernen.

Die Wege, die vornehmlich zur Erforschung kristallisierter anorganischer Verbindungen eingeschlagen wurden, können in zwei Hauptgruppen eingeteilt werden.

I. Methoden, die sich die Beugung, Absorption und Reflexion von Strahlen an und in Kristallen zunutzen machen:

*) Beitrag XIV dieser Reihe vgl. diese Ztschr. 43, 800 [1930].

1. die Röntgenanalyse,
2. die Ermittlung des Ultrarotspektrums,
3. die Bestimmung der Röntgenabsorptionskanten.

II. Methoden, die die Schwingungen und den inneren Platzwechsel der Gitterbestandteile verwerten:

1. vergleichende Schmelzpunktbestimmungen,
2. vergleichende Untersuchungen über den kubischen Ausdehnungskoeffizienten,
3. vergleichende Ermittlungen des Molvolumens,
4. Bestimmungen über die elektrische Leitfähigkeit,
5. Diffusionsmessungen,
6. Untersuchungen über Reaktionen im festen Zustande.

Im Grunde kann man zwar auch einen Teil der ersten Untersuchungsarten auf die zuletzt genannten Eigenschaften zurückführen, aber sie hängen doch so eng miteinander zusammen und sind von der zweiten Art so verschieden, daß wir ohne Zwang eine solche Gruppeneinteilung vornehmen können.

Im nachstehenden sollen nun mit Ausnahme der schon oft behandelten Röntgenanalyse die einzelnen Methoden charakterisiert und besonders ihre Erfolge beleuchtet werden. Dabei wollen wir uns bei den optischen kurz fassen, die anderen dagegen genauer behandeln.

I. Optische Methoden.

Das ultrarote Spektrum hat in den letzten Jahren insbesondere Cl. Schäfer (4) eingehend an Flüssigkeiten, Gasen und Kristallen untersucht. Die Ergebnisse für den Kristall beruhen darauf, daß man aus den Absorptionsbanden im ultravioletten Teil des Spektrums die Eigenfrequenzen einzelner Gitterbestandteile, z. B. der SO_4 -Gruppe oder des H_2O in kristallwasserhaltigen Verbindungen, ablesen und daraus die Struktur dieser (Abstand und gegenseitige Lage der Atome in solchen Gruppen) berechnen kann. Für den Chemiker ist wichtig, daß diese Methode die Röntgenanalyse kontrollieren und erweitern kann. So wurde unter anderem gefunden, daß die SO_4 -Gruppe in den Sulfaten nicht als reguläres Tetraeder, in dessen Mittelpunkt der Schwefel und an dessen Ecken die Sauerstoffe sich befinden, wie es röntgenographisch ermittelt war, vorliegt, sondern daß das Tetraeder verzerrt sein muß. Ähnliches und Entsprechendes gilt auch für die CO_3 - und NO_3 -Gruppe. Diese Ergebnisse gehen schon über die der Röntgenanalyse hinaus.

Weiter ist für den Chemiker wertvoll, daß man bei wasserhaltigen Substanzen unterscheiden kann zwischen denen, die das Wasser als solches, und denen, die es konstitutionell als Hydroxylgruppe gebunden haben. Leider liegt an Hydroxyden noch zu wenig Material vor. Untersuchungen wären hier besonders für die kristallisierten Oxydhydrate wichtig, wie Brucit, Diaspor, Göthit usw., um zu entscheiden, welche zu echten Hydroxyden, welche zu kristallwasserhaltigen Oxyden gehören.

Die Messung der Röntgenabsorptionskanten, die von Stelling (5) ausgebaut wurde, scheint ebenfalls befreuen zu sein, über den inneren Aufbau der Gitter Aufschluß zu geben. Die Methode, die darauf beruht, daß das K-Absorptionsspektrum der leichteren Elemente in deren Verbindungen keine rein additive Atom-eigen-schaft, sondern abhängig von Gittertyp, Wertigkeit und Konstitution ist, gibt uns zwar weniger über die Lage der Atome im Gitter, als vielmehr über die Art der Bindung, z. B. ionogen oder nicht ionogen, Auskunft. Dieses hat selbstverständlich nicht nur für den kristallisierten Zustand, sondern ganz allgemein Interesse. Ein Beispiel möge zeigen, wie wichtig diese Untersuchungen für den Chemiker sind. Bei den komplexen Chloriden findet man ebenso wie bei den einfachen Chloriden mit echtem Ionengitter nur eine einzige Absorptionskante für Chlor, wenn dieses ionogen gebunden ist, wie z. B. im $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, dagegen zwei, sowie ein Teil oder alles Chlor sich im Komplex befindet, wie es im $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ oder im $[Co(NH_3)Cl_5]Cl$ der Fall ist. Eine Ausdehnung auf Doppelchloride und solche Verbindungen, bei denen der Bindungscharakter noch unklar ist, ist natürlich sehr verlockend. Hier wird man aber noch ein größeres Versuchsmaterial abwarten müssen, ehe man eindeutige Schlüsse ziehen kann.

II. Methoden, die die Schwingungen und den inneren Platzwechsel der Gitterbestandteile verwerten.

1. Vergleichende Bestimmungen des Molvolumens, des kubischen Ausdehnungskoeffizienten und des Schmelzpunktes.

W. Biltz und Klemm (6) konnten bei einfachen kristallisierten Verbindungen, und zwar den Haloiden, zwischen Ionen- und Molekülgitter unterscheiden.

Daß Verbindungen mit typischen Ionengittern, wie $NaCl$, $CaCl_2$ oder $LaCl_3$, einen hohen Schmelzpunkt besitzen, während Verbindungen mit nicht heteropolarem Bau, die in Lösungen nicht ionosieren, wie $SiCl_4$, NF_3 , Cl_2O , bei tiefen Temperaturen schmelzen, war schon länger bekannt. Von Interesse war dabei die Frage, ob der Übergang von Ionen- zu Molekülgitter durch den Schmelzpunkt scharf erkannt werden kann oder nicht. Dabei stellte sich heraus, daß Verbindungen, die zwischen den beiden Grenztypen stehen, nicht ohne weiteres durch den Schmelzpunkt charakterisiert werden können. $AlCl_3$ rechnet z. B. dazu. Es hat ein Ionengitter, trotzdem einen verhältnismäßig tiefen Schmelzpunkt. Das beruht darauf, daß bei den Haloiden allgemein mit Erhöhung der Temperatur die Dissoziation in die Ionen abnimmt. So ist $AlCl_3$ geschmolzen ein Nichtleiter der Elektrizität. Dadurch werden die Übergänge beim Schmelzpunkt weich gefunden.

Anders ist es bei den Methoden, die auf die feste Substanz weiter vom Schmelzpunkt entfernt anwendbar sind; das ist der kubische Ausdehnungskoeffizient α und das Molvolumen der Kristalle. Bei den Chloriden der Hauptgruppen, die im Ionengitter kristallisieren, ist $\alpha \cdot 10^6$ höchstens 132, bei denen mit Molekülgitter etwa 400. Der Übergang ist durchaus sprunghaft. Er liegt in der ersten Horizontale des periodischen Systems bei $BeCl_2$ — BCl_3 , in der zweiten bei $AlCl_3$ — $SiCl_4$, in der dritten bei $ScCl_3$ — $TiCl_4$, in der vierten wahrscheinlich bei $ZrCl_4$ — $NbCl_5$, rückt also mit steigendem Atomgewicht mehr nach rechts. Auch das Molvolumen fester Stoffe, gemessen bei Zimmertemperatur, scheint bei vergleichenden Bestimmungen einen Unterschied zwischen Ionen- und Molekülgitter zu zeigen. Geht man z. B. bei den Chloriden in einer Hauptgruppe des peri-

odischen Systems zu größeren Atomgewichten, so findet sich in der Molvolumenkurve da ein Minimum, wo das Molekülgitter in das Ionengitter umklappt. In der zweiten Gruppe ist das bei $MgCl_2$, in der dritten bei $AlCl_3$, in der vierten bei $ZrCl_4$, also an den gleichen Stellen wie bei dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten. Nur $BeCl_2$ sollte hiernach ein Molekülgitter besitzen, worüber aber noch keine eindeutige Klarheit herrscht.

Diese Befunde bei den drei genannten Eigenschaften können darauf zurückgeführt werden, daß die Kräfte, die den Kristall zusammenhalten, in den Ionengittern sehr groß, in den Molekülgittern dagegen sehr klein sind.

Diese Tatsachen sagen aber nichts darüber aus, wie in den Verbindungen mit Molekülgitter die Atome innerhalb des Moleküls gebunden sind. Man kann Ionen- oder Atombindung, oder anders ausgedrückt, heteropolare und homöopolare Bindung annehmen. Man darf nie übersehen, daß Molekülgitter und Atombindung etwas ganz verschiedenes ist. Diese Frage betrifft das Molekül nicht allein im Kristall, sondern ganz allgemein und soll daher hier nur kurz gestreift werden. Man kann ihr durch gittertheoretische Berechnungen auf Grund des Born-Haber-schen Kreisprozesses nähern kommen, wie es zuerst von Grimm und Sommerfeld (7), dann eingehend von Rabenowitsch und Thilo (8) durchgeführt wurde. Dabei ergab sich, daß im allgemeinen diejenigen Haloide, die im Molekülgitter auftreten, auch Atombindung zu besitzen scheinen. Nur bei $TiCl_4$ sollte nach den Rechnungen von Rabenowitsch und Thilo Ionenbindung auftreten, während es bestimmt im Molekülgitter kristallisiert. Fraglich liegen die Verhältnisse beim $BeCl_2$ und BCl_3 !).

Wie man sieht, haben die drei Methoden der vergleichenden Bestimmungen des Schmelzpunkts, des kubischen Ausdehnungskoeffizienten und des Molvolumens recht gute Erfolge gehabt. Mehr, als hier kurz angeführt, wird aber aus ihnen nicht herauszuholen sein, wonit ihnen für die Ermittlung des inneren Aufbaus fester Stoffe eine Grenze gezogen ist.

2. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, der Diffusion und der Reaktionen im festen Zustande.

Von diesen Methoden, deren Bearbeitung noch lange nicht abgeschlossen ist, kann man mehr erwarten, besonders wenn sie gemeinsam angewandt werden. Sie beruhen sämtlich auf dem Vermögen der Gitterbestandteile, inneren Platzwechsel auszuführen. Damit sind aber gewisse Einschränkungen verknüpft, denn der innere Platzwechsel, der erst dann einsetzen kann, wenn die Schwingungen der Atome, Ionen oder Atomkomplexe um ihre Ruhelage so groß geworden sind, daß diese von Gitterpunkt zu Gitterpunkt hinüberwechseln können, ist erst von einem bestimmten Temperaturintervall an überhaupt bemerkbar, das bei anorganischen Salzen häufig bei 0,57 der absoluten Schmelztemperatur liegt. Demnach können in den meisten Fällen bei Zimmertemperatur kaum Untersuchungen stattfinden, und es muß bei Temperaturen gemessen werden, bei denen schon stärkere Deformationen des inneren Aufbaus eingetreten sein können und das Kristallgitter nicht mehr so starr ist. Das hat zwar

!) Es sei außerdem auf die zusammenfassenden Vorträge über die Arten der Bindung von Sommerfeld, Grimm, Hund, Sidgwick, Debye, Goldschmidt, v. Hevesy, Sponer, v. Halban, Scheibe, Fajans und Stelling, Zeitschr. Elektrochem. 34, 426—522 [1928], verwiesen.

manche Nachteile, aber auch mindestens ebensoviel Vorteile. Lernt man doch damit Übergänge kennen, die durch die Röntgenanalyse nicht mehr gefaßt werden. Weiter besteht die Möglichkeit, quantitativ die Kräfte zu ermitteln, die die einzelnen Bestandteile im Kristall festhalten.

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit fester Salze hat zunächst den Zweck, ihre Größe und Art, Ionen oder Elektronen, festzustellen. Damit können wir schon bei Anwesenheit von Ionenleitung Auskunft geben, daß wir es mit irgendeinem Ionengitter zu tun haben. Das soll aber nicht bedeuten, daß bei Elektronenleitung ein Nichtionengitter vorliegt. So leitet z. B. BaO elektronisch, obwohl es sicher ein Ionengitter besitzt. Elektronenleitung bedeutet nur, daß die Ablösearbeit eines Elektrons kleiner ist als die eines Ions. Überführungsversuche lehren uns weiter, welches der Gitterbestandteile fester oder lockerer im Gefüge gebunden ist als das andere. Dabei haben die eingehenden Untersuchungen besonders von T u b a n d t (9) ergeben, daß in sehr vielen Fällen die Salze unipolare Leitung zeigen, daß also die Ablösearbeit beim Kation und Anion ganz verschieden im gleichen Salz ist. Die Ablösearbeit selbst läßt sich aus dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit der Einzelionen berechnen, denn es ist

$$k = Ce^{-\frac{a}{T}}$$

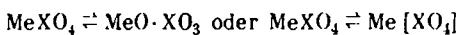
(C und a Konstanten, k spezifische Leitfähigkeit). a ist nun gleich q/R , wobei q die eben genannte Arbeit bedeutet. Die Kenntnis von q ist natürlich für den kristallisierten Zustand besonders wichtig, wenn es sich um vergleichende Messungen handelt.

Außerdem läßt sich bei Doppelsalzen das eine oder andere Mal schließen, ob sich ein Komplex im Kristall befindet. So ist PbBr, ein reiner Anionenleiter. In dem Doppelsalz AgBr · 2PbBr, hat aber Brom völlig seine Beweglichkeit verloren, so daß es in irgendeinen Komplex eingegangen sein muß. Wie dieser aussieht, läßt sich aber durch Leitfähigkeitsmessungen nicht allein entscheiden.

Weiter kommt man, wenn man Diffusions- und Leitfähigkeitsversuche gemeinschaftlich unternimmt, ein Verfahren, das in neuester Zeit im hiesigen Institut ausgearbeitet und zunächst an sauerstoffhaltigen Salzen entwickelt wurde (10). Der Grundgedanke dabei ist folgender: In einem sauerstoffhaltigen Salz, z. B. im BaSO₄, schwingen bestimmte Gitterbestandteile für sich und können bei genügend hoher Temperatur Platzwechsel ausführen. Diejenigen Atom- oder Ionenkomplexe, die gemeinsam springen, müssen auch in sich besonders fest gekoppelt sein. Das kann nun bei Verbindungen obiger Zusammensetzung entweder das Metallion und der Säurerest [I] oder das Metallion, das Sauerstoffion und das Ion des säurebildenden Elements [II] oder das Basenoxyd und das Säureoxyd [III] oder das ganze Molekül [IV] sein. Damit dürften wohl alle theoretischen Möglichkeiten erschöpft sein. Wenn wir zwischen den vier Arten der inneren Diffusion unterscheiden können, besitzen wir sofort eine Entscheidung, zu welchem Gittertyp wir die Verbindung zu rechnen haben. Bei Fall [I] ist es ein Ionengitter. Bei [II] zwar auch, aber der Sauerstoff ist nicht mehr ohne weiteres einem bestimmten Element zuzuweisen, wie das bei [I] ist. Ein solches Gitter wurde von Davey und Steele (11) Mischionengitter genannt und röntgenographisch am Tricalciumaluminat gefunden. Bei [III] muß die Anordnung der Sauerstoffe so sein, daß wir

formelmäßig Me^{II}O · XO₃ oder entsprechend zu schreiben hätten und wir von einem Doppeloxyd reden können. Wir wollen deshalb auch diese Art Doppeloxydgitter nennen. Bei Fall [IV] haben wir es mit einem Molekülgitter zu tun.

So einfach, wie es eben dargestellt ist, liegen die Verhältnisse aber nicht. Vielmehr kann man bei Temperaturen nahe beim Schmelzpunkt eine scharfe Trennung zwischen den einzelnen Gittertypen nicht mehr vornehmen. Zum Beispiel: Eine Verbindung von der Zusammensetzung Me^{II}XO₄ möge ein Mischionengitter besitzen, in dem also alle Atome für sich Schwingungen ausführen. Bei Erhöhung der Temperatur werden diese so groß, daß die Sauerstoffe zum Teil in die Kraftfelder von Me und X geraten und von diesen eine Zeitlang eingefangen werden können. Das heißt, daß es dann zu gemeinsamen Schwingungen von bestimmten Gruppen, etwa MeO und XO₃ oder XO₄⁻ kommt. Dann löst sich der Sauerstoff wieder ab und schwingt für sich. So stellt sich ein Gleichgewicht ein, das wir formelmäßig



schreiben können. Solche Gleichgewichte zu erfassen, wäre natürlich für die Erkennung der Kräfte, die im Kristallgitter auftreten, von sehr hohem Wert. Leider aber sind dafür die bisher angewandten Methoden zu roh. Es liegen zwar schon manche Andeutungen vor, daß Gleichgewichte vorkommen, der feste Beweis steht aber noch aus.

Wie man aus der obigen Einteilung erkennt, schwingen und werden Platzwechsel ausführen bei den Ionengittern [I und II] Ionen, bei dem Doppeloxyd- und Molekülgitter neutrale Teile. Damit ist uns auch sofort der Weg vorgeschrieben. Man untersucht zuerst, ob bei einer bestimmten Temperatur Bestandteile eines Salzes inneren Platzwechsel zeigen. Das kann durch Bestimmung der Fremddiffusion geschehen, indem man einfach zwei Pastillen verschiedener, aber sehr ähnlicher und isomorpher Zusammensetzung, z. B. BaWO₄ und SrWO₄ oder BaWO₄ und BaMoO₄, aufeinanderlegt, auf die Untersuchungstemperatur erhitzt und nach längerer Zeit mikroanalytisch prüft, wie weit die eine Verbindung in die andere eingedrungen ist. Auf diese Weise läßt sich sogar bei sehr kleinen Diffusionskoeffizienten die Größenordnung dieser berechnen. Dann mißt man die elektrische Leitfähigkeit bei der gleichen Temperatur und stellt fest, ob es sich um Elektronen- oder Ionenleitung handelt. Findet man gar keine oder reine Elektronenleitung bei einer Verbindung, die innere Diffusion zeigt, so ist der Schluß völlig eindeutig, daß der Platzwechsel durch keine Ionen durchgeführt wird. Dann bleibt nur noch Beweglichkeit der Einzeloxide, MeO und XO₃, oder ganzer Moleküle übrig. Das letztere können wir aber gewöhnlich ausschließen, da sie erst ganz kurz unterhalb des Schmelzpunktes zu erwarten ist, denn so großen Stücken, wie die Moleküle bei den sauerstoffhaltigen Salzen es sind, wird das Gitter einen sehr hohen Widerstand entgegensetzen. Wir werden demnach im allgemeinen bei den genannten Befunden auf ein Doppeloxydgitter schließen können. Außerdem gibt es bestimmte Reaktionen im festen Zustande, die ganz scharf ein Doppeloxydgitter erkennen lassen (siehe weiter unten).

Wird bei der Leitfähigkeitsbestimmung Ionen- oder gemischte Leitung (Ionen + Elektronen) gefunden, so besteht der Kristall aus einem Ionen- oder aus einem Mischionengitter. Eine Entscheidung darüber läßt sich treffen, wenn genaue Überführungsversuche angestellt

werden können. Da bei den sauerstoffhaltigen Salzen, die bisher zur Untersuchung gelangten, die Leitfähigkeiten sehr klein sind, waren solche Versuche noch nicht ausführbar. Man konnte nur aus der Kenntnis der allgemeinen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindungen die eine oder andere Art als die wahrscheinlichereinstellen. Wenn man z. B. bei der Verbindung BaWO_4 Ionenleitung findet, so wird man kaum annehmen wollen, daß ein sechsfach positiv geladenes Wolframion auftritt, sondern vielmehr nur Ba^{2+} - und WO_4^{2-} -Ionen. Oder wenn der Spinell, MgAl_2O_4 , Ionenleitung zeigt, so wird man lieber an Mg^{2+} , Al^{3+} - und O^{2-} -Ionen denken, als an Al^{3+} und MgO_4^{6-} , wie man aus der Struktur bei Zimmertemperatur herauslesen müßte.

Anders ist es bei Doppelhaloiden. Während wir nämlich bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen für Diffusionsversuche den Sauerstoff nicht ersetzen können, um eine andere Substanz, die der ersten ähnlich und isomorph ist, zu bilden, kann das ohne weiteres bei den Haloiden geschehen. In dem Salz K_2PtCl_6 können wir z. B. alle drei Elemente durch andere, K durch Rb, Pt durch Pd, Cl durch Br, austauschen, um eine andere isomorphe Verbindung zu erhalten, mit der wir dann die Diffusionskoeffizienten der drei ermitteln und damit erkennen können, ob in dem Doppelhaloid komplexe oder Einzelionen springen. Hier läßt sich also zwischen Ionengitter und Mischionengitter unterscheiden.

Kennt man die Größe der Ionenleitfähigkeit und die Überführungszahl der Einzelionen, so läßt sich nach

$$D = \frac{RT}{N} B$$

(D = Diffusionskoeffizient, N = Loschmidt'sche Zahl, B = Geschwindigkeit unter der Wirkung der Kraft gleich 1) der Diffusionskoeffizient berechnen (12). Dieser muß dem Koeffizienten der Fremddiffusion ähnlich sein, wenn letzterer aus der Diffusion möglichst gleichgebauter Ionen ermittelt wird. Damit besitzen wir ein Mittel, um Diffusion und Leitfähigkeit zu vergleichen und gegenseitig zu kontrollieren.

Die Untersuchungen, die zunächst an Wolframat und Molybdaten zweiwertiger Elemente, Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Cd, Ni, Mn, vorgenommen wurden, zeigten, daß die Erdalkaliverbindungen, BaWO_4 , BaMoO_4 , SrWO_4 , SrMoO_4 , CaWO_4 und CaMoO_4 , Diffusion von Ionen besitzen. Sie müssen deshalb in einem Ionengitter kristallisieren. Dagegen diffundieren in den Verbindungen MgWO_4 , MgMoO_4 , ZnWO_4 , ZnMoO_4 , NiWO_4 und MnWO_4 , die Einzeloxyde MeO und XO_3 . Hier haben wir es demnach mit einem Doppeloxydgitter zu tun. Selbstverständlich gilt das nur für die Untersuchungstemperatur von 600 bis 1000°. Von Interesse dürfte noch sein, daß die beiden Arten sich auch durch eine verschiedene Kristallform auszeichnen. Die Erdalkaliverbindungen kristallisieren tetragonal, die anderen monoklin.

Beim CdWO_4 konnte keine eindeutige Entscheidung getroffen werden. Es sieht so aus, als ob hier Gleichgewichte, wie sie oben geschildert wurden, auftreten. Da aber noch Ungewißheit herrscht, soll darauf nicht näher eingegangen werden.

Neuerdings wurden außerdem einige vorläufige Untersuchungen an Doppelhaloiden angestellt (13), und zwar wurden solche Verbindungen gewählt, die einen schwach komplexen Charakter tragen, wie K_2BaCl_4 und K_2SrBr_4 , K_2SnCl_4 und K_2PbBr_4 , Na_2CdCl_4 und Na_2ZnBr_4 . Bei diesen Salzen diffundieren in der Hauptsache als Anionen nur die Halogene für sich. Diffusion von Kom-

plexen wie $[\text{BaCl}_4]^-$ oder $[\text{ZnBr}_4]^-$ konnte nicht gefunden werden. Das heißt, daß hier die Atome für sich allein schwingen und wir es daher mit einem Mischionengitter zu tun haben. Möglich wären auch noch Gleichgewichtszustände.

Die Methoden der Leitfähigkeits- und Diffusionsmessung zur Ermittlung des inneren Aufbaus kristallisierter Verbindungen können teilweise kontrolliert werden durch bestimmte Reaktionen im festen Zustande. Hier liegen Untersuchungen aus dem hiesigen Institut an Wolframat und Molybdaten von Zn, Cd, Mg und Mn vor (14). Sie wurden deshalb angestellt, um den Befund eines Doppeloxydgitters, das bisher noch nicht aufgefunden wurde, zu stützen. Das Prinzip dieser Reaktionen ist folgendes: MgO und ZnWO_4 z. B. reagieren im festen Zustand unter Bildung von ZnO und MgWO_4 miteinander. Legt man eine Pastille von MgO auf eine solche von ZnWO_4 , erhitzt sie mehrere Tage auf etwa 850°, so kann man aus dem gegenseitigen Durchdringen die Art der Reaktion und Diffusion feststellen. Es konnte dabei ermittelt werden, daß MgO mit den Wolframaten des Zn, Cd und Mn, sowie mit Zinkmolybdat in der Weise reagiert, daß das WO_3 von einem Molekül zum MgO überspringt, nicht daß der Sauerstoff des Mg mit WO_4^{2-} oder MoO_4^{2-} seinen Platz vertauscht, ein Befund, der schon von Hedvall (15) an anderen Systemen sehr wahrscheinlich gemacht werden konnte. Für den inneren Aufbau ist aber wichtiger die Art der Diffusion. Diese geht ebenfalls so vor sich, daß das WO_3 bzw. MoO_3 durch das Reaktionsprodukt von Gitterpunkt zu Gitterpunkt springt. Das steht in schönster Übereinstimmung zu den oben gemachten Angaben, daß diese Verbindungen ein Doppeloxydgitter besitzen.

So sehen wir, daß nicht nur optische Methoden, sondern auch die Untersuchungsarten, die sich mit den Schwingungen und dem inneren Platzwechsel der Gitterbestandteile beschäftigen, uns in die Erkenntnis des kristallisierten Zustandes weiter eindringen lassen, daß diese besonders die röntgenographischen Strukturanalysen erweitern können, und daß wir die Kräfte, die einen Kristall zusammenhalten, näher kennenlernen.

[A. 151.]

Literaturregister:

1. Jakob, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 106, 229 [1919]; Helv. chim. Acta 3, 669 [1920].
2. Wahl, Ztschr. Krystallogr. Mineral. 66, 33 u. 173 [1927].
3. Bragg, ebenda 74, 237 [1930]. Siehe auch Náray-Szabó, Ztschr. physikal. Chem. B, 9, 356 [1930].
4. Cl. Schäfer u. Matossi, Das ultrarote Spektrum, Berlin 1930.
5. Stelling, Ztschr. Elektrochem. 36, 605 [1930].
6. W. Biltz u. W. Klemm, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 267 u. 295 [1926]. W. Klemm, Ztschr. Elektrochem. 34, 523 [1928]. Siehe auch den Bericht Klemms über die Fortschritte der anorganischen Chemie, Ztschr. angew. Chem. 42, 474 [1929].
7. Grimm u. Sommerfeld, Ztschr. Physik 36, 36 [1926].
8. Rabinowitsch u. Thilo, Ztschr. physikal. Chem. B 6, 284 [1929]. Periodisches System, Stuttgart 1930. Siehe auch W. Klemm, Ztschr. Elektrochem. 36, 704 [1930].
9. Tübandt u. Mitarbeiter, Ztschr. anorgan. allg. Chem., ab Band 110.
10. W. Jander, ebenda 192, 286 u. 295 [1930].
11. Steele u. Davey, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2283 [1929]; Ztschr. Krystallogr. Mineral. 73, 17 [1930].
12. Tübandt, Reinhold, Jost, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 177, 253 [1928].
13. W. Jander, unveröffentlicht.
14. W. Jander, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 190, 397 [1930].
15. I. A. Hedvall, Ztschr. anorgan. allg. Chem., ab Band 122.