

kundigen Argumente dem Verstand der hiesigen Bewohner noch nicht einleuchten konnten.“¹³⁾

Haenke bleibt aber bei der Chemie allein nicht stehen, sondern weist immer wieder darauf hin, daß zum Reichtum eines Landes auch ein geeignetes und geordnetes Verkehrsnetz gehört und daß die spanischen Kolonien endlich auch durch den Bau einer eigenen Handelsflotte mit heimischen Materialien, heimischen Kräften und gewissenhaften Verwaltern der Ausbeutung durch das Mutterland entgegenarbeiten sollten. Er verlangt mit Nachdruck von der Regierung ausreichende Kapitalien zur Ausbildung des Bergbaues, der Landwirtschaft und Verwertung von seinen Lieblingen, den „kostbaren Erden und Salzen“. In einer

¹³⁾ Aus einem unveröffentlichten Manuskript des Jahres 1796!, derzeit im Britischen Museum; die Übersetzung ins Deutsche ist bereits abgeschlossen.

Kritik¹⁴⁾ des Staatshaushaltes der Jahre 1773—1777 zeigt er die Wege zu einer ausgeglichenen Bilanz durch die Forderung der Einschränkung des Importes von Luxuswaren, der Hebung der Kaufkraft der Bevölkerung, Förderung neuer Industrien, z. B. Zucker, Salpeter, Baumwollpflanzungen und -spinnereien u. a. — Danach ist der Vergleich von *Haenkes* Vorschlägen mit einer Nationalwirtschaft des Staates, wie man sie heute versteht, durchaus gerechtfertigt.

Es ist zu wünschen, daß *Thaddäus Haenke* in der Geschichte der deutschen Chemie und Technik bald jene Anerkennung findet, die er verdient. [A 15.]

¹⁴⁾ Eine eingehende Bearbeitung der verschiedenen wirtschaftlichen Fragen und *Haenkes* Kritik des Staatshaushaltes der spanischen Kolonien wird von *Renée Gickhorn* an geeigneter Stelle veröffentlicht.

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XL.

Methodik und Anwendungsmöglichkeiten von Elektroneninterferenzmessungen

Von Dr. TH. SCHOON

Kaiser Wilhelm-Institut
für physikalische Chemie und
Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Inhalt: II. Anwendungen der Elektroneninterferenzmessungen. — 1. Atomabstandsbestimmung in Molekeln durch Elektronenbeugung am Dampfstrahl. — 2. Allgemeine Strukturuntersuchungen. — 3. Untersuchung dünner Schichten. — 4. Polierte Oberflächen. — 5. Kristallgröße und Gitterdimensionen. Änderungen des Kristallgitters an der Oberfläche. — 6. Brechungseffekt und inneres Potential. — 7. Weitere Anwendungsmöglichkeiten der Elektronenbeugung.

(Fortsetzung von S. 251.)

Ein-gg. 22. Februar 1939

II. Anwendungen der Elektroneninterferenzmessungen.

1. Atomabstandsbestimmung in Molekeln durch Elektronenbeugung am Dampfstrahl.

Die für die Stereochemie ebenso wie für die Aufklärung der Probleme der chemischen Bindung wertvolle direkte interferometrische Messung der Atomabstände in freien Molekeln kann zwar auch mit Röntgenstrahlen durchgeführt werden, jedoch haben sich aus Gründen der Zeitersparnis die Elektroneninterferenzen für diesen Zweck mehr durchgesetzt. Seit den grundlegenden ersten Versuchen von *Wierl* (48) ist ein beträchtliches Material zusammengetragen worden. Auf Einzelheiten soll — da dieses Anwendungsgebiet der Elektronenbeugung für sich allein eine zusammenfassende Darstellung erfordern würde — an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Zusammenfassungen erschienen in den letzten Jahren von *Brockway* (49), *Glassstone* (50) und *Degard* (51). Tab. 7 (S. 261) umfaßt über die bereits 1936 vorliegenden Arbeiten hinaus noch eine Anzahl von Ergebnissen neuerer Untersuchungen (etwa bis Ende 1938).

2. Allgemeine Strukturuntersuchungen.

Meist sind Strukturuntersuchungen mit Elektronenstrahlen in wesentlich kürzerer Zeit durchzuführen als mit Röntgenstrahlen, worauf *Thießen* u. *Schoon* (52) eingehend hinwiesen. Die Strukturen der langkettigen aliphatischen Verbindungen sind insbes. Gegenstand solcher Untersuchungen gewesen. *Rigamonti* (53) bestimmte aus Elektronenbeugungsbildern die Gitterabmessungen und die genaue Lage der Kohlenwasserstoffketten in der Elementarzelle für das Paraffin $C_{31}H_{64}$. *Schoon* (54) führte an einer weiteren Anzahl langkettiger Verbindungen Strukturbestimmungen durch. Zur Strukturuntersuchung von Puzzolanen und Tonen benutzte *Shishacow* (55) die Methode, zur Aufklärung der Struktur von Kaolinit zog *Hendricks* (56) Elektronenaufnahmen heran. Wegen der starken Wechselwirkung der Elektronen mit der Materie sind von außerordentlich kleinen Substanzmengen noch Beugungsbilder zu erhalten und Strukturbestimmungen

durchzuführen. So konnten *Rollier*, *Hendricks* u. *Maxwell* (57) die Kristallstruktur von Polonium ermitteln, trotzdem nur 10^{-7} g zur Verfügung standen. Für die radioaktiven Elemente und Verbindungen ist damit grundsätzlich die Möglichkeit zur Strukturvermessung gezeigt. Ebenfalls wegen der starken Wechselwirkung von Elektronen mit Atomen konnten *Laschkarew* u. *Usyskin* (58) die Lage der H^+ -Ionen im NH_4Cl -Gitter direkt bestimmen. Die Unterschiede, welche in den Intensitäten zwischen Elektronenbeugungsreflexen und Röntgenreflexen bestehen, erlauben in manchen Fällen keine Unterschiede in der Ladungsverteilung zu erkennen. So zeigen *Johnson* u. *James* (59), daß bei ZnO 2 der Valenzelektronen jedes Ionenpaares gleichmäßig im Kristall verteilt sind und die beiden anderen sich in linearer Verteilung zwischen den benachbarten Kernen befinden. Zu allgemeineren Aussagen und zur Entscheidung, ob ein Material kristallin oder glasig ist, kann das Verfahren natürlich auch Verwendung finden. So stellten *Fordham* u. *Tyson* (60) bei der Untersuchung von semipermeablen Membranen fest, daß solche aus Metallcyaniden und -hydroxyden kristallin sind, aus Tannaten dagegen amorph. Silicatmembranen stellen Gemische dar aus amorphem SiO_2 und kristallinen Hydroxyden. In diesem allgemeineren Zusammenhang sollen auch noch Untersuchungen von *Clewell* (61) über das Trocknen von Leinöl erwähnt werden. Das Beugungsbild einer Leinölschicht besteht aus zwei diffusen Ringen, woraus nach völligem Trocknen ein System paralleler Banden entsteht. Man muß sich wohl vorstellen, daß an der Grenzfläche Luft—Öl sich polare Molekeln anhäufen, welche durch das Feld in der Grenzfläche in Parallelstellung und senkrecht zur Oberfläche eingeordnet werden. Ähnliche Feststellungen wurden auch bei Schmiermittelfilmen immer wieder gemacht (62).

3. Untersuchung dünner Schichten.

Die spezifische Bedeutung der Elektroneninterferenzen zur Untersuchung dünner Schichten sollen nur einige Beispiele beleuchten. *Finch* u. *Williams* (63) versuchten, den Einfluß des Unterlagemetalls auf Kristallitgröße und

Orientierung elektrolytischer Ni-Überzüge gleichzeitig mit dem Mikroskop und durch Elektronenbeugung festzustellen. Das Elektroneninterferenzbild ergab, daß Kristallgröße und Anordnung der Ni-Schicht nur durch die Ab-

scheidungsbedingungen bestimmt wird und nicht durch die Kristallitanordnung der Unterlage, während die mikroskopische Untersuchung einen Einfluß der Unterlage vorgetäuscht hatte. Die Orientierung dünnster Oxydschichten auf Cu-Einkristallen konnten Thießen u. Schützu (88) feststellen. Quarrel (64) erhält an dünnen Metallfilmen, die durch Aufdampfen, durch elektrische oder chemische Abscheidung erzeugt werden, außer den Elektronenbeugungsreflexen des normalen, kubisch flächenzentrierten Gitters noch verbreiterte Ringe, die so zu deuten sind, daß die zuerst abgeschiedene Atomschicht nicht kubisch flächenzentriert, sondern in hexagonal dichtester Packung aufwächst. An sehr dünnen elektrolytisch erzeugten Silberschichten wird sogar das hexagonale Gitter rein erhalten, während bei Co noch eine kubische instabile Struktur auftritt. Bei dünnen Filmen scheinen danach häufig abnorme Gitterstrukturen auftreten zu können, die durch Elektronenbeugungsbilder leicht zu charakterisieren sind. Es wäre möglich, daß solche anomalen Strukturen durch den Eintritt von Gasen in das Gitter und dadurch entstehende Aufweitung des Gitterverbandes, vielleicht auch durch Oxydbildung zu erklären sind, welche Auffassung nach den Befunden über das Auftreten von Extraringen bei der Elektronenbeugung an in Sauerstoff erhitzten Goldfolien nicht abwegig erscheint (65). Bei diesen Versuchen konnte weiterhin festgestellt werden, daß eine Rekristallisation der Goldfolien allein durch Heizen bis 550° nicht zu erreichen war, während in Gegenwart von Sauerstoff starke Rekristallisation eintrat.

4. Polierte Oberflächen.

Mehrere Jahre hindurch hat man sich um die Gültigkeit der Beilbyschen Theorie (66) gestritten, welche besagt, daß durch den Poliervorgang die obersten Atomschichten eines polierten Stoffes in einen quasiflüssigen Zustand übergeführt werden. Dies bedeutet, daß die mechanische Bearbeitung die kristalline Struktur in den Oberflächenbereichen gänzlich zerstört und eine glasartige Schicht schafft. Thomson (67), French (68) und Raether (69) fanden, daß eine polierte Oberfläche tatsächlich ein Elektronenbeugungsbild ergab, welches ähnlich den Interferenzen von Röntgenstrahlen an Gläsern und Flüssigkeiten nur aus Halos bestand. Kirchner (70) konnte jedoch zeigen, daß eine jede glatte, polykristalline Oberfläche ein solches verwachsenes Beugungsbild liefert, daß also ein Beweis für die glasige Struktur der Oberfläche durch die bisherigen Elektronenbeugungsversuche nicht erbracht war. Auf etwas anderem Wege gelang jedoch kürzlich dieser Beweis. Cochrane (71) brachte eine dünne Goldschicht auf eine Cu-Unterlage und polierte die vergoldete Fläche. Nach dem Weglösen des Basismetalls zeigte die Goldfolie bei der Durchstrahlung mit Elektronen das gleiche verwachsene Beugungsbild wie in Reflexion. Sehr ähnliche Interferenzbilder liefern z. B. dünne Schichten von amorphem Al_2O_3 . Die Goldfolie rekristallisierte jedoch schnell; es ist anzunehmen, daß die Rekristallisation erst durch den Ablösevorgang eingeleitet und möglicherweise durch die Elektronenbestrahlung beschleunigt wurde. Auch Plessing (72) konnte diese Befunde in vollem Ausmaß bestätigen, so daß jetzt wohl kein Zweifel mehr besteht, daß der Poliervorgang bei Metallen tatsächlich die Erzeugung einer außerordentlich stark verformten, glasartigen Oberflächenschicht bewirkt. Diese Ergebnisse sichern die Messungen von Hopkins (73) und Lees (74), welche durch vorsichtiges Abtragen der polierten Schicht feststellten, daß die „Beilby-Schicht“ eine Dicke bis zu 20–30 Å aufweist, daß aber darunter noch eine geringer verformte, jedoch stark orientierte Zwischenschicht folgt und erst etwa 500 Å unter der Oberfläche wieder das Beugungsbild des ungestörten Metalls auftritt. Nichtmetalle zeigen oft anderes Verhalten. Finch

Tabelle 7.

Ergebnisse von Elektroneninterferenzversuchen an Gasen und Dämpfen.

Bindung	Verbindung	Abstand (Winkel)	Autor
Na—Cl	NaCl	2,51	(5)
Na—Br	NaBr	2,64	(5)
Na—J	NaJ	2,90	(5)
K—Cl	KCl	2,79	(5)
K—Br	KBr	2,94	(5)
K—J	KJ	3,23	(5)
Rb—Cl	RbCl	2,89	(5)
Rb—Br	RbBr	3,06	(5)
Rb—J	RbJ	3,26	(5)
Cs—Cl	CsCl	3,06	(5)
Cs—Br	CsBr	3,14	(5)
Cs—J	CsJ	3,41	(5)
Zn—J	ZnJ	$2,423 \pm 0,02$	(8)
Cd—J	CdJ	$2,506 \pm 0,02$	(8)
As—Br	AsBr ₃	2,51	(4)
As—J	AsJ ₃	2,31	(4)
Sb—Br	SbBr ₃	2,47	(4)
Sb—J	SbJ ₃	2,70	(4)
Ge—Br	GeBr ₄	2,32	(6)
Ge—J	GeJ ₄	2,48	(4)
Sn—J	SnJ ₄	2,65	(4)
Mo—Cl	MoCl ₅	$2,27 \pm 0,02$	(11)
W—Cl	WCl ₆	$2,26 \pm 0,02$	(11)
Fe—C	Fe(NO) ₂ (CO) ₂	$1,84 \pm 0,02$	(1)
Fe—N	Fe(NO) ₂ (CO) ₂	$1,77 \pm 0,02$	(1)
Co—C	Co(NO) ₂ (CO) ₂	$1,88 \pm 0,02$	(1)
Co—N	Co(NO) ₂ (CO) ₂	$1,76 \pm 0,02$	(1)
N—O	Fe(NO) ₂ (CO) ₂	$1,12 \pm 0,03$	(1)
	CO(NO) ₂ (CO) ₂	$1,10 \pm 0,04$	(1)
Cr—C	Cr(CO) ₆	$1,92 \pm 0,04$	(8)
Mo—C	Mo(CO) ₆	$2,08 \pm 0,04$	(8)
W—C	W(CO) ₆	$2,06 \pm 0,04$	(8)
S—S	S ₂ Cl ₂	$2,04 \pm 0,05$	(14)
S—Cl	S ₂ Cl ₂	$1,98 \pm 0,05$	(14)
S (Valenzwinkel)	S ₂ Cl ₂	$105^\circ \pm 5^\circ$	(14)
Se—O	SeO ₂	$1,61 \pm 0,03$	(10)
P—Cl	POCl ₃	2,10	(6)
		2,25	
P—Cl	Thiophosphorylchlorid	$2,01 \pm 0,02$	(2)
P—S	Thiophosphorylchlorid	$1,94 \pm 0,02$	(2)
Cl P Cl (Valenzwinkel)	Thiophosphorylchlorid	$107^\circ \pm 3^\circ$	(2)
P—F	F ₂	$1,45 \pm 0,05$	(7)
Cl—Cl	PCl ₅	3,08	(6)
Br—Br	GeBr ₄	3,79	(6)
Cl—Cl	C ₂ Cl ₄	3,11	(13)
Ortho-Stellung	o-C ₆ H ₄ Cl ₂	3,15	(13)
	1, 2, 4, 5, C ₆ H ₄ Cl ₂	3,20	(13)
Meta-Stellung	C ₆ Cl ₆	5,39	(13)
	1, 3, 5 C ₆ H ₃ Cl ₃	5,38	(13)
	m-C ₆ H ₄ Cl ₂	5,35	(13)
	1, 2, 4, 5 C ₆ H ₄ Cl ₂	5,37	(13)
Para-Stellung	C ₆ Cl ₆	6,22	(13)
	p-C ₆ H ₄ Cl ₂	6,18	(13)
	1, 2, 4, 5 C ₆ H ₄ Cl ₂	6,25	(13)
C—Cl	C ₆ Cl ₆	1,70	(13)
	1, 3, 5 C ₆ H ₃ Cl ₃	1,69	(13)
	m-C ₆ H ₄ Cl ₂	1,69	(13)
	p-C ₆ H ₄ Cl ₂	1,69	(13)
	o-C ₆ H ₄ Cl ₂	1,71	(13)
	C ₆ H ₅ Cl	1,69	(13)
	1, 2, 4, 5 C ₆ H ₄ Cl ₂	1,72	(13)
	CCl ₄	1,77	(14)
C—H	Äthylenoxyd	$1,05 \pm 0,07$	(14)
C—C	Keten	$1,35 \pm 0,02$	(2)
	Äthylenoxyd	$1,56 \pm 0,05$	(14)
	Paraldehyd	$1,52 \pm 0,05$	(14)
	Acetaldehyd	$1,51 \pm 0,05$	(14)
	Methylsterivate von Si, Ge, Sn u. a.	$1,55 \pm 0,02$	(12)
C—O	Methylsterivate von Si, Ge, Sn u. a.	$1,42 \pm 0,02$	(12)
	Äthylenoxyd	$1,45 \pm 0,05$	(14)
	Paraldehyd	$1,41 \pm 0,05$	(14)
	Acetaldehyd	$1,20 \pm 0,05$	(14)
	Keten	$1,17 \pm 0,02$	(2)
	Fe(NO) ₂ (CO) ₂	$1,15 \pm 0,03$	(1)
	Co(NO) ₂ (CO) ₂	$1,14 \pm 0,03$	(1)
C—Si	Si-Tetramethyl	$1,93 \pm 0,03$	(12)
C—Ge	Ge-Tetramethyl	$1,98 \pm 0,02$	(12)
C—Sn	Sn-Tetramethyl	$2,18 \pm 0,02$	(12)
C—Pb	Pb-Tetramethyl	$2,29 \pm 0,05$	(12)
C—N	N-Trimethyl	$1,47 \pm 0,02$	(12)
C—N O (Valenzwinkel)	N-Trimethyl	$108^\circ \pm 4^\circ$	(12)
C—P	Trimethylphosphin	$1,98 \pm 0,02$	(15)
C—P (Valenzwinkel)	Trimethylphosphin	$90^\circ \pm 5^\circ$	(15)
C—As	Trimethylarsin	$1,87 \pm 0,02$	(15)
C—As (Valenzwinkel)	Trimethylarsin	$100^\circ \pm 4^\circ$	(15)
C—S	S-Dimethyl	$1,82 \pm 0,03$	(12)
S (Valenzwinkel)	S-Dimethyl	$100^\circ \pm 110^\circ$	(12)
C—Hg	Hg-Dimethyl	$2,20 \pm 0,10$	(12)

- (1) L. O. Brockway u. J. S. Anderson, Trans. Faraday Soc. **33**, 1233 [1937].
 (2) J. F. Beach u. D. P. Stevenson, J. chem. Physics **6**, 75 [1938]. — (3) O. Hassel u. L. C. Strömmer, Z. physik. Chem. Abt. B **28**, 406 [1938]. — (4) O. Hassel u. Sandilo, ebenda **41**, 75 [1938]. — (5) L. R. Maxwell, S. B. Hendricks u. F. M. Mosley, Physic. Rev. **27**, 52, 908 [1937]. — (6) M. Ronaudi, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **206**, 51 [1938].
 (7) L. O. Brockway, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1309 [1938]. — (8) L. O. Brockway, R. G. Evans u. M. W. Lister, Trans. Faraday Soc. **34**, 1350 [1938]. — (9) H. D. Springall u. L. O. Brockway, J. Amer. chem. Soc. **60**, 906 [1938]. — (10) K. J. Palmer u. N. Elliot, ebenda **60**, 1349 [1938]. — (11) R. G. Evans u. W. M. Lister, Trans. Faraday Soc. **34**, 1358 [1938]. — (12) L. C. Brockway u. R. O. Jenkins, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2086 [1936]. — (13) L. O. Brockway u. K. J. Palmer, ebenda **59**, 2181 [1937]. — (14) P. G. Ackermann u. J. E. Mayer, J. chem. Physics **4**, 377 [1936].

u. Wilman (75), die eine große Zahl von Kristallen untersuchten, fanden, daß viele Edelsteine und Halbedelsteine nach dem Polieren ausgezeichnete Beugungsbilder liefern, welche sich von denen des Einkristalls in keiner Weise unterscheiden. Andere Kristalle, wie Spinell, brauner Beryll und Orthoklas zeigen die *Beilby*-Schicht in normaler Ausbildung, meist allerdings etwas schwächer ausgeprägt als bei Metallen. Die Verfasser nehmen an, daß bei den meisten Edelsteinen eine sofortige Rekristallisation der amorphen Schicht erfolgt.

5. Kristallitgröße und Gitterdimensionen. Änderungen des Kristallgitters an der Oberfläche.

Genau wie bei Röntgeninterferenzen ist es möglich, aus der Halbwertsbreite der Elektroneninterferenzen die Größe der kohärent streuenden Bereiche — die meist mit der Größe der Primärkristallite identisch gesetzt wird — zu ermitteln. Dies läßt sich jedoch nur durchführen, wenn die Kristallite so dünn sind, daß sie tatsächlich ganz durchstrahlt werden. *D. Beischer* (76) versuchte eine Teilchengrößenbestimmung an Rauchsedimenten, welche allerdings keine gute Übereinstimmung mit der parallel laufenden Teilchengrößenbestimmung mittels Röntgenstrahlen ergab. Die Dimensionen der Oberflächenrauigkeiten von geätzten Einkristallen berechnete *v. Laue* (77) nach Versuchen *G. P. Thomson*s. Wegen der Schwierigkeit, den Durchmesser des Primärstrahls zu messen, sind solche Teilchengrößenbestimmungen bisher eigentlich nur qualitativ gelungen. Vielleicht kann die für Röntgenstrahlen entwickelte Methodik zur Teilchengrößenbestimmung unter Bezug auf die Linienbreite von Eichsubstanzen, welche von *Jones* (78) angegeben wurde, auch auf Elektronenstrahlen ausgedehnt werden.

Tabelle 8. Werte des inneren Potentials aus der Beugung langsamer Elektronen.

Substanz	Φ_0 (V)	Autor
Al	+17 ± 3	<i>E. Rupp</i> (1)
Fe	+14,5 ± 1	<i>E. Rupp</i> (2)
.....	+13,3 ± 1	<i>E. Rupp</i> u. <i>E. Schmid</i> (3)
Ni	+18	<i>L. H. Darwin</i> u. <i>C. J. Germer</i> (4)
.....	+18,6	<i>L. Rosenfeld</i> u. <i>E. E. Witmer</i> (5)
.....	+16 ± 3	<i>E. Rupp</i> (1)
.....	+16,5 ± 1	<i>E. Rupp</i> (2)
Cu	+14 ± 3	<i>E. Rupp</i> (1)
.....	+25	<i>H. E. Farnsworth</i> (6)
.....	+12,8 ± 1	<i>E. Rupp</i> (2)
Zr	+10,2 ± 1	<i>E. Rupp</i> (2)
Mo	+13,5 ± 1	<i>E. Rupp</i> (2)
Hg	+14 ± 3	<i>E. Rupp</i> (1)
Au	+14 ± 3	<i>E. Rupp</i> (1)
Pb	+11 ± 3	<i>E. Rupp</i> (1)
Sn	+27	<i>S. G. Kalashnikov</i> u. <i>J. R. Jakowir</i> (7)
Graphit	+20	<i>W. E. Luschka</i> u. Mitarbeiter (8)
CaF ₂	+4,6	<i>M. v. Laue</i> u. <i>E. Rupp</i> (9)
FeS ₂	+6,5	<i>M. v. Laue</i> u. <i>E. Rupp</i> (9)
.....	+7,6 oder +2,9	<i>R. Sahrmann</i> u. <i>H. Haiduck</i> (10)
PS	+2,6	<i>M. v. Laue</i> u. <i>E. Rupp</i> (9)
.....	+2,9	<i>R. Sahrmann</i> u. <i>H. Haiduck</i> (10)
.....	+16,9 (bei 200°)	<i>R. J. Moon</i> u. <i>W. D. Harkins</i> (11)
CuJ	+2,8	<i>M. v. Laue</i> u. <i>E. Rupp</i> (9)
NaCl	+4,5	<i>M. v. Laue</i> u. <i>E. Rupp</i> (9)
.....	0 (bei erhöhter Temp.)	<i>M. v. Laue</i> u. <i>E. Rupp</i> (9)
KCl	+3,6	<i>R. J. Moon</i> u. <i>W. D. Harkins</i> (11)
.....	0 (bei erhöhter Temp.)	<i>M. v. Laue</i> u. <i>E. Rupp</i> (9)
ZnS	+5,8	<i>M. v. Laue</i> u. <i>E. Rupp</i> (9)
KBr	2,7	<i>M. v. Laue</i> u. <i>E. Rupp</i> (9)
PbJ ₂	2,0	<i>M. v. Laue</i> u. <i>E. Rupp</i> (9)
PbCl ₂	+1,4	<i>M. v. Laue</i> u. <i>E. Rupp</i> (9)
TlCl	0,5	<i>M. v. Laue</i> u. <i>E. Rupp</i> (9)
.....	0 (bei erhöhter Temp.)	<i>M. v. Laue</i> u. <i>E. Rupp</i> (9)
LiF	0	<i>M. v. Laue</i> u. <i>E. Rupp</i> (9)
Sb ₂ S ₃	+1,25	<i>R. Sahrmann</i> u. <i>H. Haiduck</i> (10)

(1) *E. Rupp*, Ann. Physik 1, 809 [1929]. — (2) *E. Rupp*, ebenda 5, 453 [1930]. — (3) *E. Rupp* u. *E. Schmid*, Naturwiss. 18, 459 [1930]. — (4) *L. H. Darwin* u. *C. J. Germer*, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 14, 619 [1928]. — (5) *L. Rosenfeld* u. *E. E. Witmer*, Z. Physik 40, 534 [1928]. — (6) *H. E. Farnsworth*, Physic. Rev. 34, 679 [1929]. — (7) *S. G. Kalashnikov* u. *J. R. Jakowir*, Physik. Z. Sowjetunion 9, 13 [1936]. — (8) *W. E. Luschka* u. Mitarbeiter, Z. Physik 85, 631 [1933]. — (9) *M. v. Laue* u. *E. Rupp*, Ann. Physik 4, 1007 [1930]. — (10) *R. Sahrmann* u. *H. Haiduck*, Z. Physik 96, 726 [1935]. — (11) *R. J. Moon* u. *W. D. Harkins*, J. phys. Chem. 40, 541 [1936].

Tabelle 9. Inneres Potential aus Beugung von Elektronen entsprechend 3000–5000 V nach Tillman (Philos. Mag. J. Sci. S. 7. Vol. 18, 656 [1934])

Substanz	Φ_0 (V)	Substanz	Φ_0 (V)
NaCl	6,0	Sb ₂ S ₃	14,3
ZnS	12,1	CaF ₂	13,3
PS	13,1	CaCO ₃ (Kalkspat)	12,5
FeS ₂	6,2 (?)	Gips	8,5

Eine Anzahl von Untersuchungen hat sich auch mit den Änderungen der Gitterdimensionen beschäftigt, die bei sehr kleinen Kristalliten oder an der Oberfläche größerer Kristalle von *Lennard-Jones* (79) theoretisch wahrscheinlich gemacht war. Insbes. *Finch* u. *Forlham* (80) untersuchten eine große Zahl von Alkalihalogeniden sowie Graphit und Gold im feinkristallinen Zustand auf mögliche Abweichungen vom Normalwert der Gitterkonstanten. Die Messungen ergaben Abweichungen bis etwa 0,6% vom röntgenographisch bestimmten Wert, deren Vorzeichen wechselte, ohne daß sich die *Lennard-Jones*schen Voraussagen bestätigten. Der Befund läßt allerdings die Möglichkeit offen, daß die gefundenen Abweichungen entgegen den Annahmen der Verfasser noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Eine Verzerrung des Gitters durch Tangentialzug an der Oberfläche, die größer als 0,5% wäre, kann nach den Messungen von *Thießen* u. *Schoon* (81) nicht existieren. An dieser Stelle wird auch die Möglichkeit diskutiert, daß im Brechungseffekt eine Verzerrung des Gitters senkrecht zur Oberfläche enthalten ist. Eine Trennung dieses Anteils am inneren Potential von anderen Einflüssen und eine Messung der Aufweitung bzw. Kontraktion ist jedoch bisher noch nicht gelungen.

6. Brechungseffekt und inneres Potential.

Kurz sollen noch die Messungen des Brechungseffekts der Elektronenwellen besprochen werden. Als Materialkonstante wird meist das innere Potential (nach Formel 3) angegeben. Die Befunde mit langsamen Elektronen waren teil-

Tabelle 10. Inneres Potential aus der Beugung schneller Elektronen.

Substanz	Φ_0 (V)	Autor
Al	12,2	<i>J. A. Darbyshire</i> (1)
Zn	15,5	<i>J. A. Darbyshire</i> (1)
Diamant	20	<i>R. Bechings</i> (2)
Graphit	11,5	<i>T. Yamaguti</i> (3)
.....	10,7	<i>R. O. Jenkins</i> (4)
.....	12,6	<i>K. Ueda</i> (5)
CaF ₂	5,15	<i>H. Raether</i> (6)
FeS ₂	5,15	<i>H. Raether</i> (6)
.....	5,1	<i>K. R. Dixit</i> (7)
.....	11,9	<i>R. Tillman</i> (8)
PS	5,15	<i>H. Raether</i> (6)
.....	12,5	<i>K. R. Dixit</i> (7)
.....	14,1	<i>R. Tillman</i> (8)
Sb ₂ S ₃	11,9	<i>T. Yamaguti</i> (3)
.....	14,7	<i>R. Tillman</i> (8)
Mos ₂	17	<i>S. Kikuchi</i> u. <i>S. Nakagawa</i> (9)
.....	16,5	<i>T. Yamaguti</i> (3)
.....	20,0	<i>K. Ueda</i> (5)
ZnS (Spaltfläche)	12,2	<i>S. Kikuchi</i> u. <i>S. Nakagawa</i> (9)
.....	12,7	<i>T. Yamaguti</i> (3)
.....	7,6	<i>H. Raether</i> (6)
.....	12,6	<i>R. Tillman</i> (8)
.....	12,2	<i>S. Miyake</i> (10)
ZnS ₁₁₁ -Fläche	11,4	<i>P. A. Thießen</i> u. <i>K. Mollière</i> (11)
NaCl	5–15	<i>H. Raether</i> (6)
.....	10	<i>G. P. Thomson</i> (12)
.....	6,3	<i>K. Shinohara</i> (13)
.....	7,7	<i>T. Yamaguti</i> (3)
.....	7,9	<i>R. Tillman</i> (8)
KCl	7,2	<i>P. A. Thießen</i> u. <i>T. Schoon</i> (14)
CaCO ₃ (Kalkspat)	9,2	<i>P. A. Thießen</i> u. <i>T. Schoon</i> (14)
.....	5–15	<i>H. Raether</i> (6)
.....	10,5	<i>K. Shinohara</i> (13)
.....	12,4	<i>T. Yamaguti</i> (3)
.....	12,9	<i>R. Tillman</i> (8)
Glimmer	10,4	<i>K. Shinohara</i> (13)
.....	10,6	<i>T. Yamaguti</i> (3)
Gips	7,9	<i>R. Tillman</i> (8)
.....	9,1	<i>T. Yamaguti</i> (3)
Talk	12,0	<i>T. Yamaguti</i> (3)
PbO	12,3	<i>R. O. Jenkins</i> (15)
ZnO	12,3	<i>R. O. Jenkins</i> (15)
SuO	14,2	<i>R. O. Jenkins</i> (15)
Fe ₂ O ₃	12,6	<i>K. R. Dixit</i> (7)
Kohlenwasserstoffe (aufgeschmolzen)	1,3	<i>C. R. Murison</i> (16)
Mischungen fettartiger Subst. (aufgeschmolzen)	3,1–7,2	<i>C. R. Murison</i> (16)
n-Paraffin, C ₂₀ H ₄₂ (γ-Form)	6,0 ± 0,6	<i>P. A. Thießen</i> u. <i>T. Schoon</i> (11)
n-Paraffin, C ₂₁ H ₄₄ (α-Form)	7,15 ± 0,2	<i>P. A. Thießen</i> u. <i>T. Schoon</i> (11)
Stearinsäure (γ-Form)	6,3 ± 0,6	<i>P. A. Thießen</i> u. <i>T. Schoon</i> (11)

(1) *J. A. Darbyshire*, Philos. Mag. J. Sci. 16, 701 [1933]. — (2) *R. Bechings*, ebenda 20, 841 [1935]. — (3) *T. Yamaguti*, Proc. physico-math. Soc. Japan 12, 263 [1930]. — (4) *R. O. Jenkins*, Philos. Mag. J. Sci. 17, 457 [1934]. — (5) *K. Ueda*, Proc. physico-math. Soc. Japan 18, 280 [1934]. — (6) *H. Raether*, Z. Physik. 78, 527 [1932]. — (7) *K. R. Dixit*, Philos. Mag. J. Sci. 16, 980 [1933]. — (8) *R. Tillman*, ebenda 18, 656 [1934]. — (9) *S. Kikuchi* u. *S. Nakagawa*, Z. Physik 88, 757 [1934]. — (10) *S. Miyake*, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 26, 216 [1935]. — (11) *P. A. Thießen* u. *K. Mollière*, Ann. Physik, März 1939. — (12) *G. P. Thomson*, Proc. Roy. Soc., London 133, 1 [1931]. — (13) *K. Shinohara*, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 18, 223, 815 [1932]. — (14) *P. A. Thießen* u. *T. Schoon*, Z. physik. Chem. Abt. A 26, 195 [1937]. — (15) *R. O. Jenkins*, Proc. phys. Soc. 47, 1 [1934]. — (16) *C. R. Murison*, Philos. Mag. J. Sci. 17, 201 [1934].

weise widersprechend und komplizierten die Verhältnisse stark. Vielleicht wurden die Schwierigkeiten auch durch falsche Zuordnung der Interferenzen vergrößert. Die Tabellen 8, 9 und 10 (S. 262) enthalten die meisten der bisher bekanntgewordenen Werte, und zwar getrennt nach den verwendeten Elektronengeschwindigkeiten.

Die Messungen mit schnellen Elektronen zeigen untereinander wesentlich bessere Übereinstimmung, so daß wohl die Berechtigung besteht, den Endwert des inneren Potentials als wirkliche Materialkonstante anzusehen. Inwieweit diese Konstante späterhin noch physikalische Bedeutung gewinnen wird, ist nicht abzusehen. Außer dem von Yamaguti (82) sowie von Thießen u. Schoon (81) diskutierten Einfluß der Oberflächengitterkonstanten auf den Brechungseffekt muß nach Molière (83) auch die Absorption der Elektronen in der Grenzfläche — etwa durch adsorbierte Schichten — den Verlauf des gemessenen inneren Potentials verändern. Deutlich treten Unterschiede in Φ_0 für verschiedene kristallographische Ebenen auf, die bisher jedoch in keiner Weise geklärt sind. Zusammenhänge zwischen innerem Potential und Elektronenaustrittsarbeit bestehen sicherlich gleichfalls, wenn sie auch nicht so einfach sein werden, wie von Bethe (84) angenommen wurde.

7. Weitere Anwendungsmöglichkeiten der Elektronenbeugung.

Die Verwendbarkeit der Methode für viele Gebiete der Metallkunde, zum Studium der Passivierungserscheinungen und der Korrosionsvorgänge wurde vom Verfasser in einem eingehenden Sammelreferat (85) bereits behandelt, auf das verwiesen werden mag. Die Verfolgung der Vorgänge bei der Formierung von Oxydkathoden in Elektronenröhren war ebenfalls bereits Gegenstand von Untersuchungen (86), (87). Die Aufgabe, Adsorptionsprozesse und Katalysen mittels Elektroneninterferenzen in ihrem Verlauf zu beobachten, ist bisher noch nicht bearbeitet worden.

In kurzen Umrissen ist eine Anzahl wichtiger Beispiele für die Anwendung der Elektroneninterferenzmessungen besprochen worden, welche zwar bei weitem nicht alle Möglichkeiten darstellen werden, die jedoch dem Chemiker und Physiker als Anregung dienen können, wie die neue Methodik Nutzen bringen kann. Das beigefügte Literaturverzeichnis will nicht vollständig sein, umfaßt jedoch einen großen Teil der neueren Literatur. [A. 19.]

Schrifttum:

- (48) R. Wierl, Ann. Physik 8, 521 [1931]. — (49) L. O. Brockway, Rev. mod. Physics 8, 231 [1936]. — (50) S. Glasstone, Ann. Rep. chem. Soc. 33, 65 [1936]. — (51) C. Degard, Ind. chim. Belge (2) 7, 443 [1936]. — (52) P. A. Thießen u. Th. Schoon, Z. physik. Chem. Abt. B 36, 216 [1937]. — (53) R. Rigamonti, Gazz. chim. ital. 66, 174 [1936]. — (54) Th. Schoon, Z. physik. Chem. Abt. B 39, 385 [1938]. — (55) N. A. Shishacow, C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. Ser. A. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R. Sser. A.] 15, 127 [1937]; Chem. Ztrbl. 1937, II, 1140. — (56) S. B. Hendricks, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 95, 247 [1936]. — (57) M. A. Rollier, S. B. Hendricks u. L. R. Maxwell, J. Chem. Physics 4, 648 [1936]. — (58) W. E. Laschkarew u. J. D. Ussyskin, Z. Physik 85, 618 [1933]. — (59) V. A. Johnson u. H. M. James, Physic. Rev. (2) 53, 327 [1938]. — (60) S. Fordham u. J. T. Tyson, J. chem. Soc. London 1937, S. 483. — (61) D. H. Clewell, Ind. Engng. Chem. 29, 650 [1937]. — (62) Z. B. C. A. Murison, Philos. Mag. J. Sci. 17, 201 [1934]; L. T. Andrew, Trans. Faraday Soc. 32, 607 [1936]. — (63) G. J. Finch u. A. L. Williams, ebenda 33, 564 [1937]. — (64) A. G. Quarrel, Proc. phys. Soc. 49, 279 [1937]. — (65) Z. B. G. J. Finch, A. G. Quarrel u. Wilman, Trans. Faraday Soc. 31, 1050 [1935]; G. D. Preston u. L. L. Bircumshaw, Philos. Mag. J. Sci. 21, 713 [1936]; G. L. Clark u. E. Wolhuis, J. appl. Physics 8, 630 [1937]. — (66) O. Beilby: Aggregation and Flow of Solids, London, Macmillan 1921. — (67) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 128, 649 [1930]. — (68) R. C. French, ebenda 140, 637 [1933]. — (69) H. Raether, Z. Physik 82, 86 [1933]. — (70) F. Kirchner, Erg. d. exakten Naturwiss. 11, 112 [1932]; Nature 129, 545 [1932]; Trans. Faraday Soc. 31, 1114 [1935]. — (71) W. Cochran, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 166, 228 [1938]. — (72) E. Plessing, Physik. Z. 39, 618 [1938]. — (73) H. G. Hopkins, Trans. Faraday Soc. 31, 1095 [1935]. — (74) C. S. Lees, ebenda 31, 1102 [1935]. — (75) G. J. Finch u. H. Wilman, Nature 138, 1010 [1936]. — (76) D. Beischer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 375 [1938]. — (77) M. v. Laue, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 84, 1, [1933]. — (78) F. W. Jones, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 166, 16 [1938]. — (79) J. E. Lennard-Jones u. B. M. Dent, ebenda 121, 247 [1928]. — J. E. Lennard-Jones, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 75, 215 [1930]. — (80) G. J. Finch u. S. Fordham, Proc. phys. Soc. 48, 85 [1936]. — (81) P. A. Thießen u. Th. Schoon, Z. physik. Chem. Abt. B 36, 195 [1937]. — (82) T. Yamaguti, Proc. phys.-math. Soc. Japan 16, 95 [1934]. — (83) K. Molière, Ann. Physik, März 1939. — (84) E. Bethe, ebenda 87, 555 [1928]. — (85) Th. Schoon, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 17, 203 [1938]. — (86) H. Gaertner, Philos. Mag. J. Sci. 19, 82 [1935]. — (87) J. A. Darbyshire, Proc. phys. Soc. 50, 635 [1938]. — (88) P. A. Thießen u. H. Schütza, Z. anorg. allg. Chem. 233, 35 [1937]. — (89) P. P. Debye, Physik. Z. 40, 66 [1939]. — (90) P. P. Debye u. M. H. Pirene, Ann. Physik, 33, 617 [1938].

Keimtötende Wirkung und chemische Konstitution der isomeren Xylenole und ihrer Monohalogenderivate¹⁾

Berichtigung der Mitteilung von Lockemann und Kunzmann

Von Dr. K. Heicken, Institut für Infektionskrankheiten „Robert Koch“

Eingeg. 27. Februar 1939

Die Nachprüfung der Versuchsergebnisse der früheren Veröffentlichung ergab, daß die von Dr. Kunzmann angegebenen Schmelz- bzw. Siedepunkte der Halogenderivate (Tab. 1 der Mitteilung) mit Ausnahme von 2 Verbindungen

¹⁾ Anmerkung: Die Prüfung der keimtötenden Wirkung der Halogenderivate der 6 isomeren Xylenole hatte ich vor mehreren Jahren zusammen mit Dr. Kunzmann, einem meiner damaligen wissenschaftlichen Mitarbeiter, ausgeführt, um festzustellen, ob innerhalb dieses eng umgrenzten Gebietes ein bestimmter Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und keimtötender Wirkung erkennbar sei (vgl. diese Ztschr. 46, 296 [1933]). Die damals noch unbekannten Halogenderivate (einige Chlor- und Brom- und sämtliche Jodxylenole) hatte Dr. Kunzmann in einer selbständigen Arbeit dargestellt. Später ergaben sich bei genauer Nachprüfung verschiedene Unstimmigkeiten, die eine völlige Neubearbeitung und Wiederholung der gesamten Untersuchungen erforderlich machten. Auf meine Veranlassung hat Dr. Heicken die Aufgabe der präparativen Darstellung der isomeren Halogenxylenole übernommen, und mit diesen neuen Präparaten haben wir dann auch noch einmal die Desinfektionsversuche durchgeführt. Die Ergebnisse der chemi-

(Nr. 3 und 23) nicht richtig sind und die angeführten chemischen Eigenschaften nur teilweise dem tatsächlichen Verhalten dieser Verbindungen entsprechen. Trotz mannigfacher Änderungen der Versuchsbedingungen gelang es nicht, die Jodderivate nach dem angegebenen Verfahren darzustellen. Bei Durchsicht der Literatur wurde ferner gefunden, daß einige Verbindungen, die als neu dargestellt bezeichnet wurden, bereits bekannt waren.

In der folgenden Tabelle (S. 264) sind die Formeln der 6 isomeren Xylenole, die Konstitutionsformeln der entsprechenden Halogenderivate und die korrigierten Schmelz- bzw. Siedepunkte der einzelnen Verbindungen angeführt. Die Verbindungen sind fortlaufend mit 1—24 numeriert. Im Text werden diese Nummern zur Kennzeichnung der betreffenden Verbindung benutzt.

schon Untersuchungen von Dr. Heicken sind somit an Stelle der früher veröffentlichten Angaben von Dr. Kunzmann zu setzen.

Georg Lockemann.