

Röntgenographische Bestimmung der Struktur des Harnstoffs und des Zinntetraiodids.

Von H. Mark und K. Weissenberg.

[Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem.]

Mit sieben Abbildungen und einer Tafel. (Eingegangen am 5. April 1923.)

Einleitung. Für die Strukturchemie, welche es unternimmt, aus der räumlichen Anordnung der Atome in den Molekeln das chemische Verhalten der letzteren verständlich zu machen, eröffnet die Röntgenanalyse der Kristalle eine neue Möglichkeit, Gesichtspunkte über die Form und Größe der Molekeln im Kristall sowie über die Lage der Atome im Molekel zu gewinnen. Man kann erwarten, daß verschiedene Fragen der organischen Chemie¹⁾, wie etwa die nach der räumlichen oder ebenen Anordnung der C-Atome im Benzolring, oder wie die nach der Verteilung der Valenzen im Methan durch experimentelle Beiträge auf dem Gebiet der röntgenographischen Kristallanalyse eine Förderung erfahren können. Denn schon die durch die makroskopische Goniometrie ermöglichte Feststellung der Kristallklasse (*a*) — also der Symmetrieelemente — eines Kristalles läßt sich in Beziehung zu der Molekelgestalt bringen²⁾. Dieser zunächst sehr lose Zusammenhang wird wesentlich präzisiert, wenn man aus den röntgenographisch in Angström-Einheiten erhältlichen Identitätsperioden die Zahl der Molekeln im Elementarkörper (*b*) gefunden hat, denn die Kenntnis, wie viele Molekeln notwendig sind, um die dem Kristall eigene Symmetrie zu erzeugen, gestattet einerseits auf die Eigensymmetrie der Molekel rückzuschließen, andererseits ihre Größe nach oben hin abzugrenzen. Wird noch die Raumgruppe (*c*) des untersuchten Kristalls festgestellt, so folgen daraus Anhaltspunkte über die gegenseitige Lage der Molekeln im Kristall, während der letzte Schritt, nämlich die Bestimmung der Atomschwerpunktslagen (*d*) nur in besonderen Fällen, nach dem genauen Studium der Intensitätsverhältnisse aller Röntgenogramme getan werden kann.

¹⁾ Vgl. hierzu besonders: W. H. Bragg, Proc. Phys. Soc. **34**, 33, 1922; W. T. Astbury, Proc. Roy. Soc. (A) **102**, 506, 1922; G. Shearer, Proc. Phys. Soc. **35**, 81, 1923; W. H. Bragg, Proc. Phys. Soc. **34**, 98, 1922.

²⁾ Vgl. etwa P. Groth, Chemische Kristallographie und P. Niggli, Geom. Kristallographie des Diskontinuums, S. 451. Leipzig 1919.

Bis zu welchem der vier hier angegebenen Schritte man in einem speziellen Fall die Untersuchung zu führen vermag, hängt im wesentlichen von der gegebenen Substanz, zum Teil aber auch von der verwendeten Methode ab (Drehkristallmethode, Schichtlinienbeziehung).

Zuerst hat de Broglie¹⁾ Drehkristalldiagramme veröffentlicht, die er zur Analyse der einfallenden Röntgenstrahlung verwenden wollte; H. Seemann²⁾ hat im Jahre 1919 angegeben, daß durch fächerförmig konvergent einfallendes Licht „vollständige Spektraldiagramme“ zu erhalten sind. Die Andeutungen, welche sich dort für die Auswertung solcher Diagramme finden, hat E. Schiebold erweitert und in Verbindung mit Lauediagrammen zu Gitterbestimmungen benutzt. Über die Auswertung der Diagramme findet sich nur eine kurze Notiz in dem Buche von F. Rinne³⁾; es wird dort angegeben, daß durch Benutzung der Bremsstrahldiagramme die Berechnung des Winkels zwischen reflektierender Gitterebene und Drehachse durchgeführt und auf diese Weise die Gitterbestimmung kontrolliert werden kann. Einen anderen Weg hat 1921 M. Polanyi⁴⁾ eingeschlagen, um mit Hilfe von Dreh- oder Faserdiagrammen Gitterbestimmungen durchzuführen. Zur Deutung der „Faserdiagramme“, welche R. O. Herzog und W. Jancke bei Durchleuchtung paralleler Zellulosefasern erhielten, hat Polanyi gezeigt, daß in Dreh- und Faserdiagrammen um eine Hauptachse alle Interferenzen auf Schichtlinien angeordnet sind, aus deren Abstand die Periode in Richtung der als Faser- oder Drehachse eingestellten Hauptachse mit großer Sicherheit bestimmt werden kann; für die Indizierung der reflektierenden Netzebenen fand er, daß alle Interferenzen auf einer Schichtlinie denselben Index bezüglich der eingestellten Hauptachse haben, so daß die $\langle h k 0 \rangle$ -Ebenen (die Zone der Hauptachse) auf den Äquator, alle Ebenen $\langle h k 1 \rangle$ auf die erste, $\langle h k 2 \rangle$ auf die zweite usw., schließlich $\langle h k l \rangle$ auf die l^{te} Schichtlinie reflektieren. Auf diese Weise hat M. Polanyi⁵⁾ auch das Gitter der Cellulose bestimmt.

M. Polanyi und K. Weissenberg⁶⁾ haben dann die Schichtlinienbeziehung auf beliebige kristallographische Richtungen als Dreh-(Faser-)achsen und beliebige Winkel zwischen Drehachse und Strahl

¹⁾ C. R. 157, 924, 1913; 158, 177, 1914.

²⁾ Phys. ZS. 20, 55 u. 169, 1919.

³⁾ Einf. in die krist. Formenlehre. Leipzig 1919.

⁴⁾ Die Naturwiss. 9, 337, 1921; ZS. f. Phys. 7, 170, 1921.

⁵⁾ Ebenda S. 288, 1921.

⁶⁾ ZS. f. Phys. 9, 123; 10, 44, 1922, ebenda ausführlicher Literaturnachweis.

erweitert und z. B. zur Bestimmung des Gitters von Phtalsäureanhydrid benutzt.

Neuerdings hat F. Rinne¹⁾ die Auswertung der Drehspektrogramme nach E. Schiebold veröffentlicht. Die Spektrogramme werden so erzeugt, daß der Kristallsplitter nicht um 360°, sondern nur um etwa 20 bis 30° gedreht wird; dadurch wird erreicht, daß vorzugsweise die Zone der Durchleuchtungsrichtung reflektiert. Die Indizierung der reflektierenden Netzebenen wird dadurch bestimmt, daß sie einerseits zur Zone der Durchleuchtungsrichtung (oder einer ihr benachbarten) gehören müssen und andererseits auf „schwach gekrümmten Hyperbeln“ liegen, längs deren der auf die Drehachse bezügliche Index der Gitterebenen konstant ist. Diese Hyperbeln sind mit den oben erwähnten Schichtlinien identisch. Aus der Indizierung kann dann durch Ausmessung der Ablenkungswinkel, wie bei Bragg, die Größe der Achsen im Gitter bestimmt werden²⁾.

In der vorliegenden Arbeit soll am Beispiel des Harnstoffs gezeigt werden, wie man mit der Drehkristallmethode durch konsequente Anwendung der Schichtlinienbeziehung eine völlig sichere und im weitesten Umfang kontrollierbare Raumgruppenbestimmung durchführen kann.

Die erwähnte Beziehung besagt, daß beim Durchleuchten eines um eine kristallographische Richtung gedrehten Kristallsplitters sämtliche Interferenzen auf Schichtlinien angeordnet sind; ein Index bleibt für alle auf einer Schichtlinie liegenden Punkte konstant. Aus dem Abstand (e) der Schichtlinien von der horizontalen Mittellinie läßt sich die Identitätsperiode J auf der Drehachse mit Hilfe der Gleichung

$$J = \frac{n\lambda}{\cos\mu} \quad (1)$$

berechnen. Hier bedeutet n die Nummer der Schichtlinie und zugleich die Ordnung der Reflexion, λ die eingestrahlte Wellenlänge, während μ durch

$$90 - \mu = \text{arctg } e/r \quad (2)$$

gegeben ist (r = Radius der Kamera.)

Im folgenden wird nun darauf Wert gelegt nicht eine Struktur vorzuschlagen, welche chemisch plausibel ist und mit einer oder zwei Röntgenaufnahmen nicht im Widerspruch steht, sondern es soll ausschließlich aus einer Reihe sich gegenseitig kontrollierender

¹⁾ Kristallogr. Formenlehre S. 238. Leipzig 1922.

²⁾ Vgl. E. Schiebold, ZS. f. Phys. 9, 180, 1922; Röntgenogr. Feinbaustudien der sächs. Ak. d. Wiss. 38, 3, 1921.

Röntgenogramme eine Struktur abgeleitet werden, welche als einzige mit den Diagrammen verträglich ist. Um diese Möglichkeit recht klar hervortreten zu lassen, sei zunächst die verwendete Methode kurz charakterisiert und dann zur Mitteilung der speziellen Ergebnisse übergegangen. Die Gitterbestimmung wurde in vier Schritten vollzogen, deren erster zu einer sicheren Bestimmung der quadratischen Form führt. Aus je einem Drehdiagramm um die a - und c -Achse des tetragonalen Harnstoffgitters lassen sich mit Hilfe der Schichtlinienbeziehung eindeutig die Identitätsperioden auf diesen Richtungen und damit die Größe des Elementarkörpers und die quadratische Form angeben. Der zweite Schritt führt durch Drehaufnahmen um die Flächen- und Raumdiagonale zur Bestimmung der Identitätsperioden in diesen Richtungen und damit zu einer direkten experimentellen Bestimmung der Translationsgruppe, denn es liegt auf der Hand, daß z. B. im raumzentrierten Gitter die Periode auf $[111]$ nur halb so groß ist als im einfach primitiven Gitter mit denselben Achsen.

Im dritten Abschnitt ist eine eindeutige Bestimmung der Raumgruppe im wesentlichen mit Hilfe der von P. Niggli gegebenen Tabellen ¹⁾ enthalten. Zu diesem Zweck diskutiert man systematisch an Hand der zitierten Tabellen die Gruppen von Auslöschungen, welche jede Raumgruppe notwendig fordert, und berücksichtigt, daß außer diesen notwendigen Auslöschungen auch zufällige hinzutreten können, welche durch Interferenz der strukturverschiedenen Atome entstehen. Somit werden mit Sicherheit diejenigen Raumgruppen ausgeschlossen sein, welche die Auslöschung irgend einer im Diagramm festgestellten Reflexion fordern. Unter den übrigen Raumgruppen wird man zunächst diejenige für die wahrscheinlichste halten, welche die meisten der in den Diagrammen gefundenen Auslöschungen als notwendig fordert. Um nun auch noch den auf die bestimmte Raumgruppe hindeutenden Wahrscheinlichkeitsschluß zu sichern, muß man für jede der anderen Raumgruppen den Unmöglichkeitsschluß erbringen, was dadurch geschehen kann, daß man zeigt, daß sich bei den anderen Gruppen kein Strukturfaktor finden läßt, welcher die experimentell gefundene Intensitätsverteilung wiedergibt.

Der vierte Schritt endlich bezweckt die Bestimmung der Atomschwerpunktslagen (Koordinaten der Beugungszentren). Da durch die (aus dem Molekulargewicht, der Dichte und der Bruttoformel bestimmte) Anzahl der Beugungszentren im Elementarkörper im Verein

¹⁾ P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Leipzig 1919 (wird im folgenden mit P. Niggli, l. c., zitiert).

mit der Raumgruppe bereits gewisse Koordinaten festgelegt sind und damit bereits eine bestimmte Intensitätsverteilung gegeben ist, die man von der gefundenen subtrahieren kann, bleibt noch das Studium der restlichen Intensitäten übrig. Es liefert Anhaltspunkte für die noch fehlenden Koordinaten, deren Sicherheit von der Exaktheit und Zahl dieser Intensitätsmessungen abhängt.

A. Die Struktur des Harnstoffs.

I. Bestimmung der quadratischen Form.

Fig. 1 zeigt einen nadelförmigen Harnstoffkristall von der Art, wie sie für die Untersuchung verwendet wurden. In der chemischen

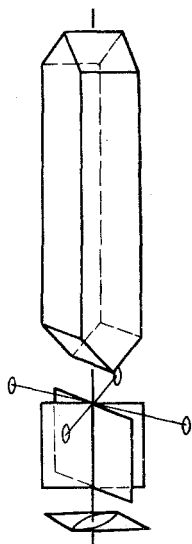


Fig. 1. Unterhalb des Kristalles sind die Symmetrieelemente der Klasse V_d eingezeichnet.

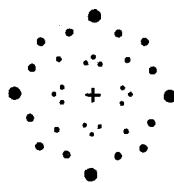


Fig. 2. Schematisches Laue-Diagramm des Harnstoffs.

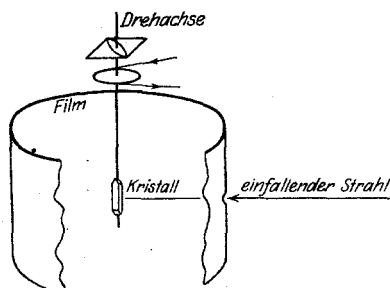


Fig. 3. Schematische Darstellung der Anordnung bei Aufnahme des Diagramms Fig. 1 der Tafel.

Kristallographie von Groth¹⁾ wird angegeben, daß die vierzählige Achse des tetragonalen Gitters parallel zur Nadelachse steht. Diese Angabe läßt sich leicht durch eine Laue-Aufnahme prüfen, bei welcher der Kristall parallel zur Nadelachse durchleuchtet wird; Fig. 2 zeigt ein schematisches Bild des dabei erhaltenen Diagramms. Man erkennt aus den Symmetrien des Bildes, daß die Durchleuchtungsrichtung tatsächlich die tetragonale Achse war; die im Bilde sichtbaren Symmetrie-

¹⁾ P. Groth, Chemische Kristallographie, 3. Teil, S. 539. Leipzig 1910.

ebenen parallel zu dieser Achse bestätigen außerdem, daß die Kristallklasse des Harnstoffs V_d und nicht S_4 ist. Die Lage der für diese Klasse charakteristischen Symmetrieelemente im Kristall zeigt ebenfalls die Fig. 1.

Die Identitätsperiode auf der vierzähligen Achse wird am besten mit Hilfe einer Drehaufnahme in einer Debye-Scherrer-Kamera bestimmt, wobei die tetragonale Achse als Drehachse eingestellt wird. Die Anordnung ist schematisch in Fig. 3 dargestellt.

In Fig. 1 der Tafel, welche das erhaltene Drehdiagramm wiedergibt, erkennt man, daß sämtliche Interferenzen auf den Schichtlinien S_0 (Äquator), S_1 und $S_{\bar{1}}$ (obere und untere erste Schichtlinie) sowie auf S_2 und $S_{\bar{2}}$ (obere und untere zweite Schichtlinie) angeordnet sind. Die Schichtlinienabstände bestimmen die Identitätsperiode auf der Drehachse gemäß der Gleichung (1).

Aus Tabelle 1 kann man das Resultat der Ausmessungen und die daraus berechnete Gitterperiode entnehmen:

Tabelle 1.

n	$2e_n$	$90 - \mu = \text{arc tg } e_n/r$	$\cos \mu_n$	$1/J$	$J = c$
1	1,98	19° 10'	0,328	0,2128	4,69
2	4,96	41° 00'	0,656	0,2125	4,71

Hierdurch ist die zur vierzähligen Achse parallele Gitterperiode c zu 4,70 bestimmt; die Vermessungen der beiden Schichtlinien stimmen überein und stützen sich gegenseitig.

Zur Bestimmung der zu c senkrechten Periode a wird der Kristall parallel zur a -Richtung in einer zylindrischen Kamera vor dem Strahl gedreht. Zur Durchführung dieses Versuches ist notwendig, die Richtung der a -Achse im makroskopischen Kristall zu kennen. Im tetragonalen Gitter der Klasse V_d kann als a -Achse eine der beiden zu c senkrechten identischen digonalen Achsen oder auch eines der beiden Lote der hemimorphen Spiegelebenen benutzt werden¹⁾. Letztere stehen unter 45° zu den digonalen Achsen und lassen sich beim Harnstoff besonders leicht auffinden, da sie als Wachstums- und Spaltflächen häufig auftreten. Die Längsflächen des in Fig. 1 dargestellten

¹⁾ In der Kristallographie ist es üblich, stets die Richtungen der digonalen Achsen als Koordinatenachsen zu benutzen; bei Strukturbestimmungen wird man die Wahl des Koordinatenkreuzes so treffen wollen, daß in Richtung der a -Achse die kürzeste Periode der Basis liegt, weil dann der Elementarkörper die einfachste Gestalt erhält. In dem vorliegenden Fall wird sich zeigen, daß in Richtung der digonalen Achsen auch die kürzeste Periode in der Basis liegt, daß also das kristallographische Achsenkreuz auch das für die Strukturbestimmung einfachste ist.

Kristalles sind nach Groth ebenfalls solche Flächen, was durch eine Laue-Aufnahme senkrecht zu diesen Ebenen geprüft werden kann.

Fig. 2 der Tafel zeigt das hierbei erhaltene Diagramm. Die im Bilde sichtbaren Symmetrieebenen bewiesen aufs neue die Kristallklasse V_a und lassen auch erkennen, daß die Durchleuchtung entweder parallel zu einer digonalen Achse oder senkrecht zu einer Symmetrieebene stattgefunden hat. Röntgenographisch läßt sich diese Alternative nicht entscheiden, da die Röntgendurchleuchtung zu den vorhandenen Symmetrieelementen stets ein Symmetriezentrum hinzufügt; da aber — wie oben erwähnt — für die Gitterbestimmung im tetragonalen Gitter die Wahl der a -Achse dieselbe Alternative offen läßt, so ist durch die Aufnahme erwiesen, daß man sowohl das Plättchenlot selbst als auch die hiervon um 45° abweichende Richtung in der Basis als $[100]$ Richtung (a -Achse) ansehen darf (siehe auch P. Groth, l. c., S. 539). Wir wollen in Übereinstimmung mit Groth die um 45° vom Plättchenlot abweichende Richtung in der Basis als a -Achse wählen. Nunmehr läßt sich die Periode auf der a -Achse durch eine Drehaufnahme um diese Achse sehr einfach bestimmen. Die Fig. 3 der Tafel stellt das erhaltene Diagramme dar; Tabelle 2 enthält die Vermessung des Films und die nach den Gleichungen (1) und (2) berechnete Gitterperiode a .

Tabelle 2.

n	$2e_n$	$90 - \mu = \text{arctg } e_n/r$	$\cos \mu_n$	$1/J$	$J = a$
1	1,61	$15^\circ 50'$	0,274	0,1782	5,61
2	3,73	$33^\circ 12'$	0,548	0,1770	5,65

Wieder kontrollieren und ergänzen sich die beiden Schichtlinienpaare wechselseitig.

Durch diese direkte Vermessung der c - und a -Achse ist somit die quadratische Form des Gitters zu

$$\frac{\lambda^2}{D^2} = 4 \sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,075_0 (h^2 + k^2) + 0,107_5 l^2$$

sicher und eindeutig bestimmt.

Als Kontrolle dieses Befundes kann angesehen werden, daß das röntgenographisch gefundene Achsenverhältnis $\left(\frac{c}{a} = 0,836\right)$ mit dem goniometrisch gemessenen $\left(\frac{c}{a} = 0,833\right)$ gut übereinstimmt, sowie

daß unter Berücksichtigung der gemessenen Dichte ($d = 1,335$) für die Zahl der im Elementarkörper befindlichen Molekeln

$$n = 2,01$$

herauskommt.

II. Bestimmung der Translationsgruppe.

Im tetragonalen Gitter werden die in den folgenden Fig. 4 a bis d dargestellten vier Typen von Elementarkörpern unterschieden:

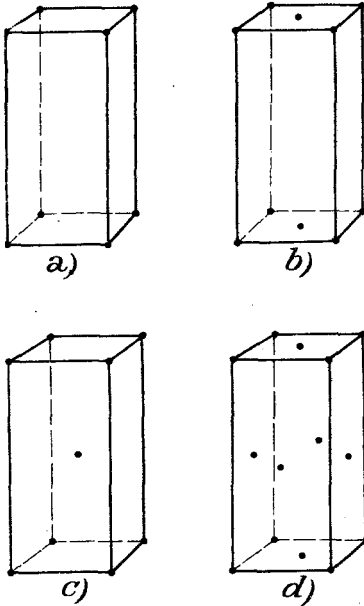


Fig. 4.

a) der Elementarkörper ist einfachprimitiv (Fig. 4 a),

b) der Elementarkörper ist doppeltprimitiv basiszentriert (Fig. 4 b).

Bei dieser Translationsgruppe empfiehlt es sich, das Achsenkreuz um 45° um die c -Achse zu drehen und als Achsen $[001]$, $[110]$ und $[\bar{1}\bar{1}0]$ zu wählen; der neugewählte Elementarkörper ist dann einfachprimitiv;

c) der Elementarkörper ist doppeltprimitiv raumzentriert (Fig. 4 c),

d) der vierfachprimitive Elementarkörper ist allseitig flächenzentriert (Fig. 4 d).

Hier kann man durch Drehen des Achsenkreuzes wie bei b) den Elementarkörper in einen doppeltprimitiven raumzentrierten verwandeln.

Die Tabelle 3 zeigt die für die verschiedenen Elementarkörper (Translationsgruppen) charakteristischen Verhältnisse der Identitätsperioden in den Richtungen $[100]$, $[110]$, $[101]$, $[111]$, $[001]$.

Tabelle 3.

	Elementarkörper	$J_{[100]}$	$J_{[110]}$	$J_{[101]}$	$J_{[111]}$	$J_{[001]}$
1.	einfachprimitiv	a	$a\sqrt{2}$	$\sqrt{a^2 + c^2}$	$\sqrt{2a^2 + c^2}$	c
2.	basiszentriert	a	$\frac{a}{2}\sqrt{2}$	$\sqrt{a^2 + c^2}$	$\sqrt{2a^2 + c^2}$	c
3.	innenzentriert	a	$a\sqrt{2}$	$\sqrt{a^2 + c^2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{2a^2 + c^2}$	c
4.	allseitig flächenzentriert	a	$\frac{a}{2}\sqrt{2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{a^2 + c^2}$	$\sqrt{2a^2 + c^2}$	c

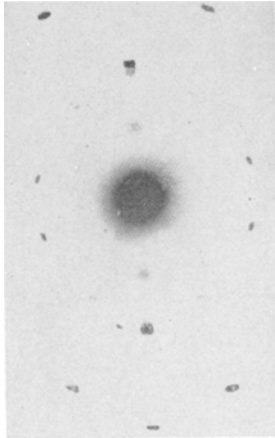


Fig. 2. Laue-Diagramm in Richtung der diagonalen Achse.

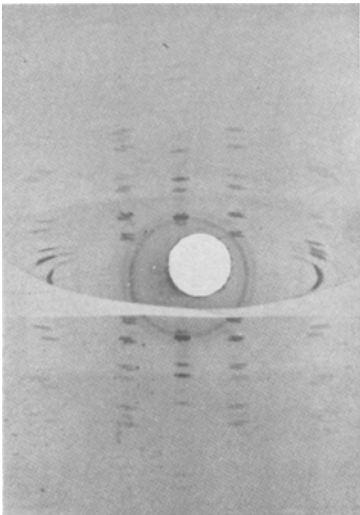


Fig. 1. Drehdiagramm um die tetragonale Achse.

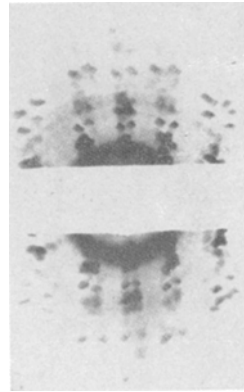


Fig. 4. Drehdiagramm um die [110] Richtung.

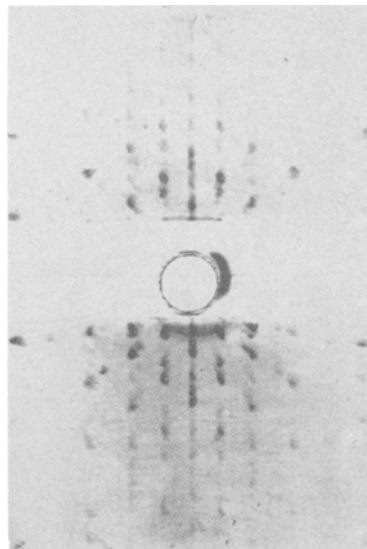


Fig. 3. Drehdiagramm um die diagonale Achse (a-Achse).

Da für jede dieser vier Translationsgruppen ein bestimmtes Verhältnis $J_{[101]}:J_{[110]}:J_{[111]}$ charakteristisch ist, dessen Bestimmung mit Hilfe der Schichtlinienbeziehung leicht erfolgen kann, läßt sich die Translationsgruppe direkt experimentell feststellen, während hierzu bisher stets die mit mehr oder weniger Unsicherheit behaftete Statistik aller Auslöschungen des ganzen Debye-Scherrer-Diagramms nötig war.

Um in dem vorliegenden Fall diese Methode anzuwenden, wurde zunächst $J_{[110]}$ durch Drehen um die [110]-Richtung bestimmt; dabei ergab sich, daß die Basis nicht zentriert ist. Der Elementarkörper kann also nur entweder einfachprimitiv oder raumzentriert sein. Diese Alternative läßt sich durch Vermessung von $J_{[111]}$ entscheiden, wobei sich zeigte, daß der Elementarkörper einfachprimitiv ist.

a) Die Bestimmung der Periode auf [110] erfolgte durch Drehen um [110]. Fig. 4 der Tafel zeigt das erhaltene Diagramm, Tabelle 4 die Vermessung des Films und die Periode $J_{[110]}$.

Tabelle 4.

n	$2 e_n$	$90 - \mu_n$	$\cos \mu_n$	$J_{[110]}$
1	1,09	11° 08'	0,1938	7,95
2	2,37	22° 35'	0,3850	8,00
3	4,06	35° 30'	0,581	7,97
4	6,94	50° 35'	0,774	7,97

Das Verhältnis von $J_{[110]}$ zu a ist $1,41 = \sqrt{2}$, woraus folgt, daß die Basis nicht zentriert ist.

b) Zur Bestimmung der Periode auf [111] wurde um [111] gedreht (Tabelle 5).

Tabelle 5.

n	$2 e_n$	$90 - \mu_n$	$\cos \mu_n$	$J_{[111]}$
1	0,91	9° 05'	158	9,75
2	1,85	18° 25'	316	9,75

Das Verhältnis $J_{[111]}:J_{[100]}:J_{[110]} = \sqrt{2}a^2 + c^2 : a : a\sqrt{2}$ beweist, daß der Elementarkörper einfachprimitiv ist.

Der bisherige Befund, welcher durchweg auf direkt experimentell bestimmbaren Größen basiert, deren unabhängige Kontrolle in jedem Fall durchgeführt wurde, läßt sich also dahin zusammenfassen:

Harnstoff kristallisiert tetragonal skalenoedrisch mit den Achsen $c = 4,70$ und $a = 5,63$; $c:a = 0,836$. Der Elementarkörper ist einfachprimitiv und enthält zwei Molekeln $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

III. Überprüfung der gefundenen Struktur und Bestimmung der Raumgruppe.

Als eine Überprüfung des im Abschnitt I angegebenen Harnstoffgitters können bereits die beiden Drehaufnahmen um $[110]$ und $[111]$ gelten, da die Identitätsabstände auf diesen Richtungen bis auf je eine Alternative schon aus den Perioden a und c berechnet werden konnten. Weiter können die Übereinstimmungen mit dem goniometrisch gefundenen Achsenverhältnis sowie die Ganzzahligkeit von n als Kontrollen dienen. Die umfassendste Prüfung besteht aber offenbar in dem Nachweis, daß alle und nur die auftretenden Interferenzen auf allen überhaupt möglichen Drehaufnahmen aus dem angegebenen Gitter abgeleitet werden können. Der Umstand, daß von jeder Substanz nur eine Debye-Scherrer-Aufnahme, hingegen beliebig viele voneinander unabhängige Drehdiagramme gemacht werden können, gestattet diese Kontrolle bis zu jeder gewünschten Schärfe zu treiben.

Am übersichtlichsten gestaltet sich das Vorgehen, wenn man es unter Zuhilfenahme von schiefen Aufnahmen zur Raumgruppenbestimmung benutzt.

Aus der Fig. 1 der Tafel (Drehkristallaufnahme um die tetragonale Achse) erkennt man, daß die Schichtlinien auch hier ein wenig aufgespalten sind, da die tetragonale Achse nicht genau, sondern mit einer Abweichung von etwa 2° in die Drehachse eingestellt war. Die vier Flächen jedes Skalenoeders bilden daher mit der Drehachse nicht genau gleiche, sondern etwa um 2° voneinander verschiedene Winkel; ihre Reflexionen werden aus diesem Grunde nicht mehr in einem Punkt der entsprechenden Schichtlinie gesammelt, sondern in vier dicht nebeneinanderliegende Punkte aufgespalten. Dies sieht man in der Tat an allen Punkten der Schichtlinie sehr deutlich, so daß man ohne Laue-Diagramm einen Beweis für die Vierzähligkeit der gewählten Drehachse hat.

Um nun zu prüfen, ob alle Interferenzen dieses Bildes mit den aus der Struktur ableitbaren zusammenfallen, berechnen wir zunächst das theoretische Diagramm nach der Formel

$$4 \sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,075_0 (h^2 + k^2) + 0,107_5 l^2.$$

Von diesen Werten dürfen sich nur diejenigen Punkte am Äquator vorfinden, die der Gleichung

$$4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,075_0 (h^2 + k^2)$$

genügen, d. h. von Gitterebenen $\langle h k 0 \rangle$ herrühren¹⁾.

In Tabelle 6 findet man die auf diese Weise berechneten Werte der $\langle h k 0 \rangle$ -Ebenen den vermessenen gegenübergestellt; die gute Übereinstimmung führt zu einer sicheren Indizierung aller Reflexionspunkte der $\langle h k 0 \rangle$ -Ebenen, da im Gegensatz zu den Debye-Scherrer-Diagrammen die Abstände aufeinanderfolgender Reflexionen sehr groß sind, so daß eine Verwechslung nicht zu befürchten ist.

Tabelle 6.

Indizierung	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gef.	Intensität
100	0,01875	—	fehlt
110	0,0375	0,0380	st.
200	0,0750	0,0754	st.
210	0,0937	0,0934	sst.
220	0,1500	0,148 ₀	m.
300	0,169	—	fehlt
310	0,187 ₅	0,190	m.
320	0,244	0,258	s.
400	0,300	0,310	m.
410	0,319	—	fehlt
330	0,337	0,340	s.
420	0,375	0,372	m.
500	0,468	0,461	s.
430			
510	0,488	0,490	s.
520	0,543	0,541	s.

Tabelle 7.

Indizierung	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gef.	Intensität
001	0,0208	0,0219.	(sst.)
011	0,0396	0,0386	sst.
111	0,0583	0,0589	st.
201	0,0958	0,0962	m.
211	0,1155	0,1164	m.
221	0,1708	0,1718	m.
301	0,1898	0,1910	schw.
311	0,2183	0,2164	schw.
321	0,2648	0,270	sschw.
401	0,3208	0,321	schw.
411	0,3398	0,342	sschw.
331	0,3563	0,361	schw.
421	0,3957	0,386	schw.
501	0,4889	0,490	schw.
431			
511	0,509	0,500	sschw.
521	0,564	0,557	schw.

Um in gleicher Weise eine sichere Statistik der Ebenen $\langle h k 1 \rangle$, $\langle h k 2 \rangle$ usw. zu erhalten, genügt es nicht, die erste, zweite usw. Schichtlinie des Diagramms zu diskutieren, sondern man muß eine Serie „schiefer Aufnahmen“ machen, so zwar, daß für die Statistik aller Netzebenen $\langle h k l \rangle$ der Winkel β_l zwischen Strahl und Drehachse (tetragonale Achse) nach Gleichung

$$\beta_l = \arcsin \frac{\cos \mu_l}{2}$$

zu wählen ist.

¹⁾ Ein einziger überzähliger Interferenzpunkt ist als Widerlegung des angegebenen Gitters anzusehen, während das Fehlen von Interferenzen teils bei den schiefen Aufnahmen geklärt, teils durch den Strukturfaktor gedeutet wird.

Der Grund für dieses Vorgehen liegt darin, daß bei der aufrechten Aufnahme ($\beta = 90^\circ$), wie anderen Ortes bewiesen¹⁾, gerade die dichtestbelegten Ebenen trotz des Drehens nicht in reflexionsfähige Lage kommen, so daß es insbesondere unentschieden bleibt, ob und mit welchen Intensitäten die Ebene (001) in den verschiedenen Ordnungen reflektiert. Die Serie der schiefen Aufnahmen hingegen führt, wie gleichen Ortes gezeigt, zu einer sicher vollständigen Statistik.

Für den Fall des Harnstoffs können wir uns mit der Statistik der $\langle hk0 \rangle$ - und $\langle hk1 \rangle$ -Ebenen begnügen, da schon aus dieser die Raumgruppe und die chemische Strukturformel eindeutig bestimmt werden kann. Wir haben also eine schiefe Aufnahme unter

$$\beta = \arcsin \frac{\cos \mu}{2} = 80^\circ 35'$$

gemacht.

Die Tabelle 7 gibt die Gegenüberstellung der aus der quadratischen Form theoretisch berechneten und der gemessenen Werte an; sie führt zu einer sicheren Indizierung der Reflexionspunkte der Ebenen $\langle hk1 \rangle$. Als Ergebnis der in den Tabellen 6 und 7 aufgeführten Statistik können wir feststellen:

1. Die Reflexionen ungerader Ordnung des Deuteroprismas, also $\langle 100 \rangle$ und $\langle 300 \rangle$, fehlen.

2. Es treten Reflexionen erster Ordnung auch von $(hk0)$ -Ebenen auf, für welche $h + k = 2i + 1$, d. h. eine ungerade Zahl ist; insbesondere tritt $\langle 210 \rangle$ sehr intensiv auf, auch $\langle 230 \rangle$ ist sicher festzustellen, $\langle 410 \rangle$ fehlt hingegen.

3. Die Basis des tetragonalen Gitters $\langle 001 \rangle$ reflektiert in erster Ordnung.

4. Alle Skalenoeder $\langle hk1 \rangle$ reflektieren in erster Ordnung.

Für die weitergehende Untersuchung, insbesondere für die Bestimmung der Raumgruppe, lassen sich folgende Merkmale verwenden:

1. Für jede Raumgruppe ist eine bestimmte Gruppe von Auslöschungen²⁾ notwendig.

2. Die auftretenden Reflexionen zeigen eine charakteristische Intensitätsverteilung.

Demgemäß empfiehlt sich folgender Weg: Man nimmt zunächst in der oben geschilderten Weise die Indizierung sämtlicher Reflexionen vor (Übersicht über alle Auslöschungen).

¹⁾ M. Polanyi und K. Weissenberg, ZS. f. Phys. 10, 41, 1922.

²⁾ Dieses Merkmal ist besonders scharf, weil eine einzige im Diagramm festgestellte Reflexion, die mit 1. unverträglich ist, zur sicheren Widerlegung dieser Raumgruppe führt; durch zufällige Auslöschungen und eventuelle Unterexposition wird dieses Kriterium nicht berührt.

Die Tabelle 5, S. 128 ff. in der geometrischen Kristallographie des Diskontinuums von P. Niggli, gibt Aufschluß über die Zugehörigkeit der einzelnen Raumgruppen zu den Translationsgruppen; mit ihrer Hilfe können alle Raumgruppen sicher ausgeschlossen werden, welche mit der bereits festgestellten Translationsgruppe im Widerspruch sind. Hierdurch stehen nur mehr V_a^1 bis V_a^8 zur Diskussion.

In der Tabelle 12, S. 500 l. c. sind die notwendigen Auslöschungen und die zu erwartenden Intensitätsverteilungen für jede Raumgruppe zusammengestellt; damit lassen sich alle diejenigen sicher ausscheiden, welche an einer Stelle eine Auslöschung fordern, an der im Diagramm eine Reflexion festgestellt wurde.

Die Gruppen V_a^2 , V_a^4 , V_a^6 und V_a^8 stehen im Widerspruch mit dem Auftreten der Basis in der ersten Ordnung; die Gruppen V_a^5 und V_a^7 mit dem Auftreten von $\langle 120 \rangle$ und $\langle 230 \rangle$ in der ersten Ordnung; so daß nur mehr V_a^1 und V_a^3 übrigbleiben.

Da die Gruppe V_a^1 keine Auslöschungen fordert, ist, um sie auszuschneiden, das zweite Kriterium anzuwenden und zu zeigen, daß sich kein mit ihr verträglicher Strukturfaktor angeben läßt, der die gefundenen Intensitätsverhältnisse in den Diagrammen wiedergibt¹⁾.

1) Zur Diskussion von V_a^1 haben wir alle und nur die Möglichkeiten zu berücksichtigen, welche in der vierten Haupttabelle Niggli, l. c., S. 407 zusammengestellt sind (vgl. auch Niggli, l. c., S. 280).

Für die Lage der vier N-Atome ergibt sich folgende Alternative:

1. Die vier N-Atome sind strukturell gleichwertig, also in einer vierzähligen Lage:

- a) auf den zur tetragonalen Achse parallelen diagonalen Achsen
- b) " " " " " senkrechten " "
- c) " " hemimorphen Spiegelebenen.

2. Die vier N-Atome sind strukturell ungleichwertig, also in 2 zweizähligen oder 4 einzähligen oder 2 einzähligen und einer zweizähligen Lage.

Für die Lage der C- und O-Atome ergeben sich geometrisch folgende Möglichkeiten:

I. Die beiden C-Atome sind strukturell gleichwertig, desgleichen die beiden O-Atome. Die beiden Atomarten müssen daher in je einer zweizähligen Lage untergebracht werden:

- a) beide Atomarten auf $[001]^{00}$
- b) " " " " $[001]^{1/2 \ 1/2}$
- c) eine Atomart auf $[001]^{00}$, die andere auf $[001]^{1/2 \ 1/2}$.

II. Eine der beiden Atomarten besteht aus zwei strukturell ungleichwertigen Atomen, ist daher in 2 einzähligen Lagen unterzubringen, die andere besteht aus zwei strukturell gleichwertigen Atomen, ist daher in einer zweizähligen Lage zu lokalisieren.

III. Beide Atomarten bestehen aus je zwei strukturell ungleichwertigen Atomen, müssen also in je 2 einzählige Lagen gebracht werden.

Die Gruppe V_d^3 fordert die Auslöschung des Deuteroprismas in allen ungeraden Ordnungen, was, wie aus Tabelle 6 zu sehen, tatsächlich der Fall ist.

Da somit V_d^3 bezüglich der geforderten Auslöschungen mit den Diagrammen übereinstimmt und sich sämtliche anderen Gruppen als mit den Experimenten unvereinbar ausschließen lassen, kann man die Raumgruppe V_d^3 als gesichert ansehen¹⁾.

Wir diskutieren zuerst die Kombination I a), I b), I c) ausführlich mit Hilfe des Strukturfaktors der $\langle h k 0 \rangle$ -Ebenen und zeigen, daß die Diskussion aller anderen Kombinationsmöglichkeiten im wesentlichen wie diese verläuft, daher nur angedeutet wird.

Bei I a) sind die Koordinaten der N-Atome $(0 \frac{1}{2} p)$, $(\frac{1}{2} 0 p)$, $(0 \frac{1}{2} \bar{p})$, $(\frac{1}{2} 0 \bar{p})$; daher die Amplitude $A_{\langle h k 0 \rangle}^N$ des vom N-Gitter der $\langle h k 0 \rangle$ -Ebenen abgebeugten Strahles proportional

$$A_{\langle h k 0 \rangle}^N \approx 2 + 2 \cos 2\pi \left(\frac{h+k}{2} \right),$$

somit

$$A_{\langle h k 0 \rangle}^N = 0 \text{ für } h+k = 2i+1,$$

d. h. für die Ebenen $\langle 100 \rangle$, $\langle 210 \rangle$, $\langle 300 \rangle$, $\langle 230 \rangle$ usw.

Die beobachtete Intensitätsverteilung der letztgenannten Ebenen müßte also lediglich durch den vom C- und O-Gitter herrührenden Strukturfaktor ge- deutet werden; es ist aber für I a) und I b)

$$A_{\langle h k 0 \rangle}^C \approx 2 \text{ und } A_{\langle h k 0 \rangle}^O \approx 2,$$

für I c) ist

$$A_{\langle h k 0 \rangle}^{C,O} \approx 2L_c - 2L_o = \text{konstant für } h+k = 2i+1,$$

wobei L_c bzw. L_o die Elektronenbelastung der C- bzw. O-Atome bezeichnet.

Die Intensität müßte also in allen Fällen den normalen Abfall von $\langle 100 \rangle$ auf $\langle 210 \rangle$ und $\langle 300 \rangle$ und schließlich auf $\langle 320 \rangle$ zeigen; im Gegen- satz dazu hat im Diagramm $\langle 100 \rangle$ und $\langle 300 \rangle$ die Intensität Null, wäh- rend $\langle 210 \rangle$ sehr stark und $\langle 320 \rangle$ auch noch merklich stark reflektiert.

Die Kombination von I a), I b) und I c) würde somit im Widerspruch zu der beobachteten Intensitätsverteilung stehen, daher kann sie als widerlegt an- gesehen werden. Die unter II und III angeführten Möglichkeiten der C- und O-Lagen führen in Kombination mit den unter I a) angegebenen Lagen der N-Atome nur zu der oben abgeleiteten Intensitätsverteilung der $\langle h k 0 \rangle$ -Ebenen; stehen also auch mit den beobachteten Intensitäten im Widerspruch.

Bei I b) ist die Lage der N-Atome bis auf einen Parameter bestimmt; es ist für keine der Kombinationsmöglichkeiten von I b) mit I oder II oder III möglich, den freien Parameter der N-Atome so zu bestimmen, daß die beob- achtete Intensitätsverteilung von $\langle 100 \rangle$, $\langle 210 \rangle$, $\langle 300 \rangle$, $\langle 320 \rangle$ auch nur qualitativ wiedergegeben wird.

Bei I c) ist die Lage der N-Atome nur bis auf zwei Parameter bestimmt, in den Strukturfaktor der $\langle h k 0 \rangle$ -Ebenen geht aber auch nur ein Parameter ein, so daß sich wieder beweisen läßt, daß durch keine Parameterwahl die beob- achtete Intensitätsverteilung der $\langle h k 0 \rangle$ -Ebenen wiedergegeben werden kann.

¹⁾ Es sei bemerkt, daß bei dieser Bestimmung nur röntgenographische In- dizien verwendet und über die Eigensymmetrie der Molekel keinerlei Voraus- setzungen gemacht wurden.

IV. Bestimmung der Eigensymmetrie der Molekel und der Atomlagen.

Die Lage der Symmetrieelemente in der Raumgruppe V_a^3 zeigt Fig. 5.

Da sich zwei Molekeln im Elementarbereich befinden, sind die C- und O-Atome je in eine zweizählige, die N-Atome in eine vierzählige und die H-Atome in eine achtzählige Lage zu bringen, so daß die Intensitätsverteilung der Diagramme gut wiedergegeben wird¹⁾.

Man macht bei Strukturbestimmungen²⁾ die Annahme, daß chemisch identische Atome, die gemäß der chemischen Strukturformel in gleicher Weise mit anderen Atomen verbunden sind, an gleichwertigen (bezüglich der Symmetrieelemente) Stellen im Gitter liegen. Nimmt man zu dieser Annahme noch die chemisch sehr plausible hinzu, daß jede CO-Gruppe mit zwei NH_2 -Gruppen fest verbunden ist, so folgt sofort mit Notwendigkeit, daß der Gesamtkomplex $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ die Gesamtsymmetrie C_{2v} hat und daher die Molekel eben und von der Form $\text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2$ ist. Denn

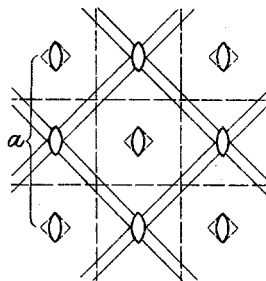


Fig. 5.

es enthält nach S. 8 der Elementarkörper zwei Molekeln und es gibt gemäß der Tabelle IV, S. 407, l. c. in V_a^3 nur zwei zweizählige Lagen, deren eine die Eigensymmetrie S_4 besitzt, während der anderen die Eigensymmetrie C_{2v} zukommt. Da es geometrisch unmöglich ist, aus den Atomen $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ eine Molekel von der Eigensymmetrie S_4 aufzubauen, folgt notwendig die Symmetrie C_{2v} . Es müssen dann die C- und O-Atome auf den zur vierzähligen Achse parallelen digonalen Achsen und die N-Atome in den hemimorphen Spiegelebenen liegen.

Wenn man sich aber das Ziel setzt, chemische Strukturformeln auf röntgenographischem Wege aufzusuchen, wird man sich von jeder irgendwie gearteten Annahme über die Lage und Bindungen der Atome freimachen wollen und zusehen, wieweit man mit der Ver-

¹⁾ Die Lage der H-Atome kann in diesem Falle nicht bestimmt werden, da sie einerseits in allgemeiner Punktlage sich befinden, andererseits die Intensitätsverteilung nicht merklich beeinflussen.

²⁾ Vgl. etwa B. G. Dickinson, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 774, 1922, Nr. 4; R. M. Bozorth, ebenda **44**, 1066, 1922, Nr. 5; R. W. G. Wyckoff, ebenda **44**, 1260, 1922, Nr. 6.

messung der Interferenzen und ihrer Diskussion allein kommen kann.

Zur Kennzeichnung dieser Möglichkeit soll nun im folgenden aus röntgenographischen und geometrisch-kristallographischen Merkmalen lediglich unter Verwendung der Bruttoformel die Struktur bestimmt werden. Hierzu seien zunächst folgende drei Punkte bewiesen:

1. Die zwei C-Atome müssen in einer zweizähligen Lage lokalisiert werden und es bilden die C-Atome ein Gitter, dessen Strukturfaktor proportional $\left[1 + \cos 2\pi\left(\frac{h+k}{2} - 2pl\right)\right]$ ist; es sind daher alle Ebenen $\langle hk0 \rangle$ für $h+k = 2i+1$ gelöscht.

Wären die C-Atome nicht in einer zweizähligen Lage, so folgte notwendig, daß jedes der beiden C-Atome in einer einzähligen Lage sich befindet; da es aber in V_a^3 keine einzähligen Punktlagen gibt, ist eine derartige Lokalisierung unmöglich.

Gemäß den Tabellen bei Niggli, l. c., bilden aber zweizählige Lagen in V_a^3 Gitter mit dem Strukturfaktor

$$\left[1 + \cos 2\pi\left(\frac{h+k}{2} - 2pl\right)\right].$$

2. Für die O-Atome gilt dasselbe wie für die C-Atome; auch die Begründung ist identisch.

3. Da die Struktur Faktoren für die C- und O-Atome bereits festgestellt wurden, folgt, daß alle Ebenen $\langle hk0 \rangle$, für welche $h+k = 2i+1$, nur vom N-Gitter herrühren können, da die C- und O-Gitter keinen Intensitätsbeitrag zu diesen Reflexionen liefern können. Wären die N-Atome in zweizähligen Lagen, so müßten auch für das Stickstoffgitter die Interferenzen $\langle hk0 \rangle$ für $h+k = 2i+1$ fehlen; im Diagramm Fig. 1 (vgl. Tab. 6) sind aber $\langle 210 \rangle$ und $\langle 230 \rangle$ sicher festgestellt und somit ist die Annahme zweier zweizähliger Lagen für die N-Atome widerlegt. Da die Annahme von vier einzähligen Punktlagen mit V_a^3 unverträglich ist, müssen die N-Atome in eine vierzählige Lage gebracht werden.

Wir können es somit als röntgenographisch erwiesen betrachten, daß die C-, O- und N-Atome bezüglich der Symmetrieelemente von V_a^3 je in gleichwertigen Punkten lokalisiert werden müssen.

In der Raumgruppe V_a^3 gibt es aber zwei verschiedene vierzählige Punktlagen, so daß nunmehr noch zwei Alternativen vorliegen, deren Entscheidung erst die endgültige Lokalisierung der Atome gestattet.

a) Lokalisierung der N-Atome. Oben ist bewiesen worden, daß die N-Atome in vierzähligen Lagen sich befinden; gemäß der Haupttabelle IV (l. c. S. 404 ff.) ist die Alternative zwischen der Lage auf den Symmetrieebenen und auf den digonalen Schraubenachsen offen. Zwischen beiden Möglichkeiten kann scharf entschieden werden, denn die Lage der N-Atome auf den digonalen Schraubenachsen hätte zur Folge, daß das Stickstoffgitter in den Punkten $\langle hk0 \rangle$ für $h + k = 2i + 1$ keine Reflexionen erzeugen kann; $\langle 210 \rangle$ und $\langle 230 \rangle$ sind aber sicher nachgewiesen, wodurch die Annahme der N-Atome auf den digonalen Schraubenachsen widerlegt ist (daß diese Reflexionen nicht von C- oder O-Gitter herrühren können, ist bereits oben gezeigt worden). Die N-Atome müssen also auf den Spiegelebenen lokalisiert werden.

Um nun auch noch die Lage der N-Atome in den Spiegelebenen quantitativ zu präzisieren, berücksichtigen wir die Intensitätsverhältnisse der sicher nur vom N-Gitter herrührenden Reflexionen $\langle 210 \rangle$, $\langle 230 \rangle$ und $\langle 410 \rangle$. Es fällt die überaus starke Intensität von $\langle 210 \rangle$ und das Fehlen von $\langle 410 \rangle$ auf; dies kann so gedeutet werden, daß die $\langle 210 \rangle$ -Ebenen von N-Atomen besonders dicht belegt sind, woraus sich ein Parameter der N-Atome bestimmen läßt.

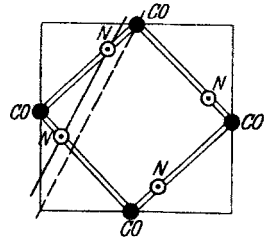


Fig. 6.

Fig. 6 zeigt die Projektion des Elementarkörpers in die Basis des tetragonalen Gitters. Für die Reflexionen der ditetragonalen Prismen $\langle hk0 \rangle$ (Äquator des Diagramms 1) genügt die Betrachtung dieser Projektion.

Die Projektionen der vier N-Atome sind in den durch Doppelpunkte ange deuteten Spiegelebenen so zu legen, daß

- a) das starke Auftreten von $\langle 210 \rangle$ und
- b) das Fehlen von $\langle 410 \rangle$

erklärt wird. Beides ist dann der Fall, wenn der Abstand der N-Punkte von den CO-Punkten so gewählt wird, daß die durch NN gehende Gerade parallel der (210) -Richtung wird. Man erhält so für die Distanz zwischen den Projektionen von N und CO den Wert 0,99 Ångström. Eine Kontrolle für diese Festlegung des N-Gitters gewinnt man, wenn man ins Auge faßt, wie das letztere mit dem bereits festgelegten CO-Gitter interferieren muß. Durch die N-Atome wird der Abstand zweier CO-Punkte geviertelt, woraus man eine Schwächung der Reflexion (400) und eine Verstärkung von (440) zu erwarten haben wird. Tatsächlich treten beide Wirkungen auf.

b) Lokalisierung der C- und O-Atome. Hier steht zunächst die Alternative zwischen den Lagen auf der vierzähligen Achse und denen auf den digonalen Achsen zur Diskussion. Die Lage auf den tetragonalen Achsen scheint nicht nur deshalb unwahrscheinlich, weil dann die C- und O-Atome keinerlei Zusammenhang mit dem N-Gitter hätten, sondern es blieben auch die festgestellten nahen Abstände zwischen zwei N-Atomen unverständlich; desgleichen könnte die gute Spaltbarkeit nach $\langle 110 \rangle$ und die Ausbildung von $\langle 110 \rangle$ als Wachstumsfläche nicht verständlich werden.

Lokalisiert man hingegen die C- und O-Atome in den digonalen Achsen, so verschwinden diese Schwierigkeiten und es wird sowohl der kristallographische Habitus als auch die chemische Konstitution verständlich.

Auch röntgenographisch läßt sich diese Alternative prüfen. Da die Projektionen der N-Atome auf die Basis des tetragonalen Gitters bekannt sind, so läßt sich die von den N-Atomen herrührende Intensitätsverteilung auf dem Äquator des Diagramms, der ditetragonalen Prismen $\langle hk0 \rangle$, berechnen und von dem gefundenen Diagramm subtrahieren. Die übrigbleibende Intensitätsverteilung muß durch Interferenz des CO-Gitters allein gedeutet werden. Insbesondere weisen die Intensitäten von $\langle 400 \rangle$ (schwach), und $\langle 440 \rangle$ (stark) darauf hin, daß die C- und O-Atome auf den digonalen Achsen sitzen.

Die relativen Entfernungen der C-, O- und N-Atome in Richtung der tetragonalen Achse können erst nach der Photometrierung bestimmt werden.

B. Die Struktur von Zinntetrajodid.

In der chemischen Kristallographie von P. Groth¹⁾ finden sich über Zinntetrajodid folgende Angaben: SnJ_4 kristallisiert in regulären Oktaedern, welche der kubisch-dyakisdodekaedrischen Kristallklasse (T_h) angehören.

Infolge der hohen Symmetrie gestaltete sich hier die Gitterbestimmung besonders einfach. Die Identitätsperiode auf $[100]$ (Würfelkante) wurde durch ein Drehdiagramm um $[100]$ bestimmt, dessen Auswertung in Tabelle 8 wiedergegeben ist.

Tabelle 8.

n	$2e$	$90^\circ - \mu$	$\cos \mu$	$J_{[100]} = a$
1	1,50	$14^\circ 45'$	0,255	6,04

¹⁾ I. Teil, S. 231. Leipzig 1906.

Die quadratische Form ist somit durch

$$4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,650 (h^2 + k^2 + l^2)$$

gegeben; die Anzahl der Molekeln im Elementarkörper ist

$$n = \frac{220 \cdot 4,696}{1,649 \cdot 626,4} = 1,00.$$

Im Elementarbereich sind also ein Sn- und vier J-Atome unterzubringen; durch den Wert 1 für n liegt auch bereits fest, daß der Elementarkörper einfachprimitiv sein muß. Es sind somit nur diejenigen mit dem einfachprimitiven Elementarkörper verträglichen Raumgruppen möglich, welche eine einzählige Punktlage besitzen. Gemäß der ersten Haupttabelle (Niggli, l. c.) sind dies T^1 , T_h^1 , T_d^1 , O^1 , O_h^1 .

Zur Bestimmung der Symmetrie der Atomlagen wurde zunächst eine Laue-Aufnahme parallel zu $[110]$ gemacht; die im Diagramm sichtbaren Spiegelebenen parallel $[100]$ und $[110]$, sowie die digonale Achse parallel $[110]$ beweisen, daß für die Atomlagen T^1 und T_h^1 ausscheiden und nur mehr T_d^1 , O^1 und O_h^1 zur Diskussion stehen¹⁾. Es sind nun folgende Möglichkeiten vorhanden:

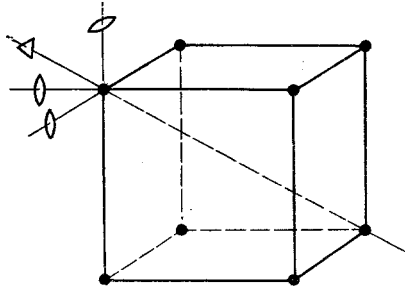


Fig. 7.

I. Die vier Jodatome befinden sich in vierzähliger Punktlage, sind also strukturell gleichwertig; dann folgt:

a) die Raumgruppe von SnJ_4 ist T^1 oder T_d^1 (denn es gibt nur in T^1 und T_d^1 eine ein- und eine vierzählige Lage); $[111]$ ist polare Achse;

b) das Gitter ist homöopolar; die Molekel bleibt räumlich beisammen;

c) die Sn-Atome bilden ein einfaches kubisches Gitter und liegen in den Schnittpunkten der trigonalen und digonalen Achsenscharen (Fig. 7). Die Jodatome bilden mindestens annähernd ein flächenzentriertes Gitter von der Größe des Elementarkörpers. Jedes Zinnatom ist im Tetraederverband von vier Jodatomen umgeben; die Molekelsymmetrie ist T oder T_d .

¹⁾ Die Symmetrie der Atomlagen kann höher als die Kristallsymmetrie sein, da in letztere noch die Eigensymmetrie der Atome eingehen kann.

II. Die vier Jodatome befinden sich in zwei zweizähligen Lagen. Dieser Fall scheidet aus, da es keine Raumgruppe gibt, in welcher er realisiert werden kann.

III. Die vier Jodatome nehmen eine dreizählige und eine einzählige Lage ein; sind also strukturell ungleichwertig. Dann befinden sich drei der Jodatome in den drei Würfelkantenmitten und das vierte entweder in der Raummitte oder in der Ecke des Elementarkörpers. Hierdurch ist eine dreizählige und eine einzählige Lage besetzt; die Zinnatome nehmen die andere einzählige Lage (Ecke oder Raummitte) ein. Das Gitter ist dann ein heteropolares Ionengitter, da eine eindeutige Zuordnung der Jodatome zu einem bestimmten Zinnatom geometrisch nicht möglich ist; die Raumgruppe ist T_h^1 , O^1 oder O_h^1 .

Bevor wir zur Diskussion dieser beiden Möglichkeiten übergehen, wollen wir noch den Befund, aus dem sie sich ergeben haben ($n=1$), experimentell überprüfen.

Analog wie beim Harnstoff wurden also die wichtigsten anderen Identitätsperioden, nämlich $J_{[110]}$ und $J_{[111]}$ durch Drehaufnahmen um $[110]$ und $[111]$ gemessen. Das Ergebnis dieser Vermessung ist in Tabelle 9 und 10 zusammengestellt und bestätigt den Befund des einfachprimitiven Elementarkörpers von der Kantenlänge $6,04 \text{ \AA}$.

Tabelle 9.

n	$2e$	$90^\circ - \mu$	$\cos \mu$	$J_{[110]}$ gemessen	$J_{[110]}$ gerechnet aus $a\sqrt{2}$
1	1,04	$10^\circ 22'$	0,1805	8,53	8,54
2	2,21	$21^\circ 10'$	0,362	8,52	

Tabelle 10.

n	$2e$	$90^\circ - \mu$	$\cos \mu$	$J_{[111]}$ gemessen	$J_{[111]}$ gerechnet aus $a\sqrt{3}$
1	0,85	$8^\circ 28'$	0,1475	10,42	10,45
2	1,74	$17^\circ 00'$	0,293	10,50	

Eine Entscheidung der bestehenden Alternative (homöopolares oder heteropolares Gitter) kann entweder durch eine sichere Bestimmung der Kristallklasse auf makroskopischem Wege oder durch genaue Vermessung der Intensitäten in den Röntgendiagrammen herbeigeführt werden.

Über die aus den Wachstumsformen geschlossene Kristallklasse sind zwei Angaben vorhanden: in der chemischen Kristallographie von P. Groth, l. c. S. 231, ist eine unveröffentlichte Beobachtung von

P. Groth und eine mit ihr übereinstimmende Angabe von Retgers mitgeteilt, nach welcher die Klasse T_h vorliegt. Nimmt man dies als gesichert an, so würde für SnJ_4 notwendig die unter III. diskutierte Struktur folgen. Es wäre aber möglich, daß das den beiden zitierten Angaben zugrunde liegende Beobachtungsmaterial (spurenweises Auftreten des Dyakisidodekaeders) zu einer sicheren Feststellung von T_h nicht ausreicht, und wir möchten daher die andere Alternative (I.) — nämlich die Klasse T_a — zur Diskussion stellen. Diese scheint dem chemisch-physikalischen Verhalten der Substanz gut zu entsprechen, da die Unlöslichkeit von SnJ_4 in Wasser, der niedrige Schmelzpunkt (142°) und Siedepunkt (295°), auf ein homöopolares Gitter deuten und auch der Habitus und die Spaltbarkeit nach (111) bei dieser Atomanordnung leichter verständlich wird. Demgemäß scheint uns das homöopolare Molekelgitter mit der Tetraedersymmetrie der SnJ_4 -Molekel den Vorzug zu verdienen.

Aus den Röntgendiagrammen konnten wir auch zu keiner einwandfreien Entscheidung gelangen, denn die Jodatome bilden in beiden Fällen dasselbe flächenzentrierte Gitter, ein Unterschied ist nur durch die verschiedene relative Lage des Sn-Gitters zum Jodgitter gegeben und kann sich röntgenographisch nur in der Interferenz der beiden Gitter bemerkbar machen. Da uns ein genaues Studium der Intensitäten ohne Photometer nicht möglich war, konnten wir die Diagramme zu einer Entscheidung nicht heranziehen¹⁾.

Zusammenfassung.

1. Es wurde ohne Zuhilfenahme chemischer oder kristallographischer Indizien gezeigt, daß es für Harnstoff nur eine Raumgruppe und darin nur eine Atomanordnung gibt, welche mit den Röntgenogrammen verträglich ist.

2. Harnstoff kristallisiert tetragonal skalenoedrisch (V_a^3); $a = 5,63$, $c = 4,70$; die Harnstoffmolekel bleibt räumlich zusammen, abgesehen von den H-Atomen ist sie eben und hat die Eigensymmetrie C_{2v} ; der Abstand zweier N-Atome in der Molekel ist annähernd 2 \AA ; der Abstand

¹⁾ Da SnJ_4 (wie auch eine Reihe anderer Jodverbindungen) sehr geringes Reflexionsvermögen besitzt und nur sehr schwache Interferenzen liefert, konnten auf den Diagrammen nur die stärksten Punkte mit Sicherheit vermessen werden. Es erscheint uns aber nicht ausgeschlossen, daß sehr schwache Reflexionen sich der Beobachtung entzogen haben. In diesem Falle könnte die Würfelkante doppelt so groß sein, als oben angegeben ist. Da wir auf keinem Diagramm eine mit der obigen Struktur im Widerspruch stehende Interferenz finden konnten, haben wir für a den Wert $6,04$ angegeben.

der Zentren zweier benachbarter Harnstoffmolekeln ist größer als $3,98 \text{ \AA}$ und kleiner als $4,62 \text{ \AA}$.

3. Zinntetrajid kristallisiert kubisch; $a = 6,04 \text{ \AA}$; die SnJ_4 -Molekel bleibt räumlich zusammen; die Jodatome umgeben das Zinnatom im Tetraederverband.

Anmerkung bei der Korrektur. In den beiden Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie von K. Becker und W. Jancke¹⁾ wurden zur ersten Orientierung eine Anzahl organischer Verbindungen röntgenographisch vermessen und die gefundenen Daten mitgeteilt. Die Unsicherheit der Debye-Scherrer-Methode ist bei dieser Gelegenheit angedeutet worden; die in der vorliegenden Arbeit erfolgte Richtigstellung des Harnstoffgitters bildet einen Beleg hierfür. Auch die aus den Vermessungen der Druckdiagramme gezogenen quantitativen Schlüsse können nur als Annäherungen angesehen werden.

In der eben erschienenen, nicht aus unserem Institut stammenden, Arbeit von K. Becker und H. Rose²⁾ wird angegeben, daß die Drehkristallmethode verwendet worden ist. Es fehlt aber alles experimentell gefundene Zahlenmaterial. Die Angaben über das Gitter von Triphenylmethan sind — worüber die Herren H. Mark und K. Weissenberg demnächst genauer berichten werden — falsch, auch die anderen erscheinen als zweifelhaft.

Diese Feststellung ist notwendig, um nicht etwa die im Institut ausgearbeitete Drehkristallmethode unberechtigterweise in Mißkredit zu bringen. Bezüglich der historischen Entwicklung der Methodik wird auf die in dieser Arbeit gegebene Darstellung hingewiesen.

R. O. Herzog.

¹⁾ ZS. f. phys. Chem. **99**, 242, 267, 1921.

²⁾ ZS. f. Phys. **14**, 369, 1923.