

Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 385—392

Aufsatzteil und Vereinsnachrichten

26. Juli 1921, Nr. 59

Röntgenspektrographische Untersuchungen hochmolekularer organischer Verbindungen.

Von R. O. HERZOG und W. JANCKE.

(Vortrag, gehalten bei der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Stuttgart 1921, in der gemeinsamen Sitzung der Fachgruppen.)

(Eingeg. 16./6. 1921.)

An den Nachweis, daß die Kristalle Beugungsgitter für Röntgenstrahlen bilden, schlossen sich zwei Gruppen von Untersuchungen an: einmal Aufnahmen von Hochfrequenzspektren der Elemente und andererseits Strukturbestimmungen von Kristallen. Naturgemäß haben sich die Forschungen letzterer Art zunächst auf Elemente und einfach gebaute anorganische Kristalle bezogen, also auf Gitter, deren Netzebenen von Atomen und Atomgruppen oder Ionen gebildet werden¹⁾. Im nachstehenden wird über Versuche an Kristallen organischer Verbindungen berichtet.

1. Die Methode, die von Friedrich und Knipping auf den Vorschlag M. v. Laues²⁾ angewandt worden ist, besteht in der Durchstrahlung eines Kristalls mit weißem Röntgenlicht. Es ist nötig, daß ein großer, gut ausgebildeter Kristall zur Verfügung steht; dazu kommt, daß das Ergebnis bei komplizierten Strukturen nur qualitativer Natur ist, so daß dieses Verfahren für organische Verbindungen nicht in Frage kommt. W. H. und W. L. Bragg³⁾ verwenden einen monochromatischen Röntgenstrahl, den sie auf eine gut ausgebildete Kristallfläche werfen und von ihr gleichsam wieder reflektieren lassen. Das Verfahren, das in einer Reihe von Fällen benutzt worden ist, um Einblick in Kristallstrukturen zu gewinnen, verlangt gleichfalls große Kristalle, wie sie bei organischen Verbindungen nur ausnahmsweise zur Verfügung stehen. Anders die Methode von Debye und Scherrer⁴⁾; bei dieser wird ein Kristallmehl durch einen monochromatischen Röntgenstrahl durchleuchtet. Auf einer hinter dem Objekt angebrachten photographischen Platte zeichnen sich die Reflexe einer — infolge der Unordnung der Kriställchen im Pulver — in allen möglichen Lagen befindlichen Netzebenen als Kreis ab. Den verschiedenen Netzebenen entsprechend erhält man somit konzentrische Interferenzringe. Dieses Verfahren ist am häufigsten anwendbar, da die meisten Verbindungen nur in der Form kristallinischer Niederschläge gewonnen werden.

Bestrahlt man ein Stäbchen, das man z. B. aus Indigo geformt hat, mit einfarbigem Röntgenlicht, etwa mit der K-Strahlung einer Kupferantikathode, so zeigt die photographische Platte eine Unzahl von konzentrischen Kreisen, deren eindeutige Enträtselung kaum oder auch nicht möglich erscheint⁵⁾ (Fig. 1).

Diese Schwierigkeit kann weitgehend dadurch verringert werden, daß man nicht, wie Debye und Scherrer, ein völlig ungeordnetes Kristallpulver verwendet, sondern Kriställchen, die in einer Hauptachse gerichtet sind, während sie mit den anderen Achsen jede beliebige Lage einnehmen. Man erhält dann ein Röntgendiagramm, das nicht mehr aus konzentrischen Kreisen besteht, sondern im Idealfall (bei genau in einer Achse geordneten Kriställchen) aus Vier- oder Zweipunktsystemen. Dieses Punktdiagramm besitzt zwei Symmetrieachsen, eine parallel zu der Achse, in der die Kriställchen geordnet sind, und eine senkrecht zu dieser. In der Regel sind die Kriställchen freilich nicht völlig präzise gerichtet und dann entarten die Punkte zu Streifen (Fig. 2). Ein solches Punktdiagramm läßt sich erheblich leichter auswerten als ein Ringdiagramm⁶⁾.

Das Ordnen der Kriställchen läßt sich auf verschiedenen Wegen erreichen. Z. B. wurden nadelförmige Kriställchen von Laurinsäure, wie sie durch Wachsenlassen leicht erhalten werden können, ohne den Zusammenhang zu stören, aufgenommen (Fig. 3). Manche Kristalle richten sich beim Absetzenlassen, bei Absaugen, kurz mit Hilfe

der Flüssigkeitsströmung, wie sie auch Freundlich⁷⁾ bei stäbchenförmigen Kolloiden benutzt hat. Ein anderer Weg besteht darin, die Kriställchen in starken magnetischen oder elektrischen Feldern zu ordnen. Ein weiteres, von uns am häufigsten benutztes Mittel ist die Anwendung mechanischen Druckes. Mitunter läßt sich ein Kristallpulver bereits mit geringem Druck deutlich ordnen, in vielen Fällen kommt man erst durch hydraulisches Pressen einer Pastille zum Ziel, aus der dann senkrecht zur Druckrichtung ein Stäbchen herausgeschnitten wird⁸⁾. Immerhin versagt auch diese Methode selbst bei Anwendung eines Druckes von 4000 Atm. in einer Reihe von Fällen⁹⁾. Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über das Auftreten dieses Druckeffektes bei verschiedenen organischen Verbindungen. Es bedeuten ++ starker, + schwacher, — kein Druckeffekt.

Li-Formiat	—	Maleinsäure	+
Li-Acetat	—	Fumarsäure	—
Li-Propionat	++	Acetyldicarbonsäure . .	—
Li-Butyrat	++	d-, l-, r-Weinsäure . . .	—
Li-Isobutyrat	++	Mesoweinsäure	—
Li-Valeriat	++	Maltose	—
Li-Isovaleriat	+	Lactose	—
Li-Trimethylacetat	—	Cellobiose	—
Li-n-Heptylat	++	Inulin	—
Li-Caprylat	++	Stärke	—
Li-n-Nonylat	++	Naphthalin	+
Li-n-Undecylat	++	Anthracen	+
Laurinsäure	+	Phenanthren	+
Li-Laurinat	+	Zimtsäure	+
Stearinsäure	++	Hydrozimtsäure	—
α -mono-Laurin	+	Phthalsäure	+
$\alpha\alpha'$ -Distearin	++	Phthalsäureanhydrid . .	+
Tripalmitin	—	Azoxylbenzol	—
α -Palmito- $\alpha\beta$ -Dilaurin .	—	Hydrazobenzol	+
Li-Crotonat	++	Azobenzol	—
Li-Undecylenat	++	Resorcin	—
Li-Oleat	++	Hydrochinon	+
Elaidinsäure	++	Chinon	—
Malonsäure	—	Anthrachinon	—
Bernsteinsäure	+	Indigo	++
Glutarsäure	+	Flavanthron	—

Es zeigen also von 52 Stoffen 29% starken, 27% schwachen, 44% keinen Druckeffekt.

2. Die Auswertung der Röntgendiagramme einer größeren Anzahl von organischen Verbindungen durch Herrn K. Becker hat im allgemeinen, z. B. bei verschiedenen Isomeriefällen zu Ergebnissen geführt, wie sie den Erfahrungen der chemischen Kristallographie gemäß erwartet werden durften. In manchen Fällen ergeben sich freilich erhebliche Schwierigkeiten¹⁰⁾, so z. B. bei Fett- und Ölsäuren, sowie bei deren Salzen und Estern. Trotzdem mag das allgemeine Ergebnis erwähnt sein, daß die einzelnen Glieder der Fettsäurereihe sich anscheinend in zwei Gruppen ordnen lassen, in eine solche mit einer unpaarigen und eine mit einer paarigen Anzahl von C-Atomen, ähnlich wie nach den Schmelzpunkten. Hier wie dort fallen auch die ersten Glieder der Reihe, sowie Laurinsäure, in ihrem Verhalten heraus. Die Diagramme der Säuren, ihrer Lithiumsalze und Glycerinester zeigen gleichartige Intensitätsverteilung bei verschiedener Lage der Maxima, was auf identische Anordnung im Kristall hindeutet. Auffallend sind die bereits festgestellten großen Perioden, z. B. bei $\alpha\alpha'$ -Distearin 45,5 A.E., bei Stearinsäure 26,7 A. E.; sie übertreffen die bisher bekannten größten Gitterkonstanten erheblich und können daher Bedeutung für die Röntgenspektrographie besitzen.

Zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen zeigen sich mitunter große Ähnlichkeiten, wie bei Bernsteinsäure, Maleinsäure und Acetyldicarbonsäure, bei Fett- und Ölsäuren (Fig. 4 u. 5). In anderen Fällen dagegen treten so große Unterschiede auf, daß sie sich durch das Fehlen der Wasserstoffatome allein kaum erklären lassen; dies ist der Fall bei Hydrozimtsäure und Zimtsäure, bei Hydrazobenzol und Azobenzol. Zweifellos wird das eingehende Studium dieser Verhältnisse wesentlich zur Klärung chemischer Fragestellungen beitragen¹¹⁾.

⁷⁾ Diesselhorst u. Freundlich, Phys. Zeitschr. 17, 117 [1916].

⁸⁾ K. Becker, R. O. Herzog, W. Jancke und M. Polanyi, Zeitschr. f. Phys. 5, 61 [1921].

⁹⁾ Diese hohen Drucke scheinen zu einer geringen Deformation des Elementarkörpers zu führen. Ferner treten gelegentlich Dubletten der Interferenzlinien auf.

¹⁰⁾ Vgl. Anm. 5. Auch die geringe Exaktheit der Dichtebestimmung fester Stoffe und das Fehlen goniometrischer Messungen erhöhen oft die Unsicherheit.

¹¹⁾ Über das vorliegende Material soll an anderer Stelle eingehend berichtet werden.

¹⁾ Vgl. A. Reis, Zeitschr. f. Phys. 1, 204 [1920].

²⁾ S. z. B. Jahrb. f. Radioaktivität und Elektronik 11, 308 [1914].

³⁾ W. H. Bragg, K-Rays and Crystal-Structure, London 1916 (bei Bell); vgl. Zeitschr. f. anorg. Chem. 90, 260, 277 [1914].

⁴⁾ Phys. Zeitschr. 17, 277 [1916], 18, 291 [1917]; vgl. auch Scherrer in Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl., 1920.

⁵⁾ Die Schwierigkeit der Auswertung von Debye-Scherrer-Diagrammen beruht einmal auf dem Fehlen von Interferenzen erster Ordnung der (100) Ebenen, wodurch die Anwendung der Rungeschen Rechenmethode unmöglich ist, andererseits darauf, daß die einzelnen Terme einer quadratischen Form von mittlerem Symmetriegrad so dicht aufeinander folgen, daß eine Reihe unscharfer Linien sich verschiedenen quadratischen Formen unterordnen läßt.

⁶⁾ Die rechnerische Durchführung hat zu dem Ergebnis geführt, daß sämtliche Interferenzpunkte eines nach einer Hauptachse geordneten Kristallpulvers auf einer Schar von Hyperbeln liegen müssen. Vgl. Zeitschr. f. Phys. R. O. Herzog, W. Jancke, M. Polanyi 3, 343 [1920]. M. Polanyi, Naturw. 9, 337 [1921].

3. Während bei den bisher angeführten Fällen nur von allgemeinen Beziehungen zwischen Kristallstruktur und chemischem Molekularaufbau gesprochen wurde, wie sie bei Verbindungen bekannter chemischer Konstitution auch auf Grund der topischen Parametermessungen erörtert worden sind, soll weiterhin gezeigt werden, wie in gewissen Fällen die röntgenspektrographische Untersuchung auch bei der chemischen Konstitutionsbestimmung mitbenutzt werden kann. Als Beispiel diene Cellulose, für welche Herr M. Polanyi die im weiteren angegebenen Überlegungen angestellt hat; doch mag sogleich erwähnt werden, daß auch für Seide, die ebenso wie Cellulose ein schönes Punktdiagramm liefert¹²⁾, ähnliche Überlegungen gelten. Es soll vorausgeschickt werden, daß den folgenden Überlegungen¹³⁾ keine absolute Strenge innewohnt; aber sie dürften geeignet sein, die Art der Behandlung der Aufgabe zu kennzeichnen.

Die Auswertung des Röntgendiagramms führt einmal zur Kenntnis des Kristallsystems und zweitens zu den absoluten Abmessungen des Elementarkörpers; man versteht unter Elementarkörper oder Elementarparallelepiped den kleinsten Teil eines Kristalles, der bereits alle Symmetrieeigenschaften des Kristalls zeigt; der Gesamtkristall wird also lediglich durch periodische Wiederholung des Elementarkörpers in stets zu sich selbst paralleler Lage nach allen drei Dimensionen des Raumes gebildet. Von dem Elementarkörper ist also auch zu erwarten, daß er das Ein- oder Vielfache des durch die chemische Formel bestimmten Moleküls enthält.

Für die Cellulose ergaben sich die Kantenlängen des Elementarkörpers zu $7,9:8,45:10,2 \cdot 10^{-8}$ cm, das Elementarkörpervolumen überraschend klein zu $680 \cdot 10^{-24}$ ccm $\pm 2\%$. Sei M das Molekulargewicht, n die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper, V sein Volumen in ccm, s die Dichte des Kristalls, so ist

$$V = \frac{1,64 \cdot 10^{-24} n \cdot M}{s}$$

Setzt man in diesen Ausdruck die bekannten Werte für V, M und s¹⁴⁾ ein, so ergibt sich

$$n = 4,03.$$

Die Forderung der Ganzzahligkeit von n wird also sehr genau erfüllt; im Elementarkörper der Cellulose sind vier Dextrosereste enthalten. Diese Gruppierung ist zunächst rein geometrisch, nicht chemisch zu verstehen. Aber es folgt sogleich, daß in dem Fall einer Konstitution, die in periodischer Wiederholung einer Gruppierung von Dextroseresten besteht, auch chemisch keinesfalls mehr als vier Dextrosereste zusammengefaßt sind und sich die Gruppe $(C_6H_{10}O_5)_4$ regelmäßig wiederholt. Somit besitzt bereits die Feststellung der Größe des Elementarkörpers Bedeutung für die chemische Strukturbestimmung.

Weitere Einschränkungen der Möglichkeiten für die Cellulosestruktur folgen aus den Symmetrieeigenschaften des Elementarkörpers, wie sie aus der Kristallstrukturlehre einerseits und aus den chemischen Erfahrungen über die Bausteine der Cellulose andererseits abgeleitet werden können. Aus dem Röntgendiagramm läßt sich schließen, daß die Symmetrie des Elementarkörpers gewiß nicht niedriger als monoklin ist¹⁵⁾. Das monokline Kristallsystem zerfällt nach den verschiedenen möglichen Kombinationen von Symmetrieelementen in drei Gruppen; zweien von ihnen kann aber die Cellulose nicht angehören, da sie als Symmetrieebene eine Symmetrieebene enthalten; denn dies würde voraussetzen, daß in der Cellulose nicht nur die d-Dextrose, sondern auch ihr optischer Antipode präformiert sei. Somit bleibt nur die dritte Gruppe (Hemimorphie) übrig, bei welcher der Elementarkörper zwei gleich große sog. Fundamentalbereiche¹⁶⁾ enthält. Da im Elementarkörper vier Dextrosereste vorhanden sind, müssen sich also in jedem Fundamentalbereich je zwei befinden.

Nach den chemischen Erfahrungen¹⁷⁾ darf aber weiter vorausgesetzt werden, daß 35–60% der Cellulose aus Cellobiose aufgebaut ist. Nun besteht die einzige Möglichkeit, im Elementarkörper Cellobiose unterzubringen, in der Annahme, daß ein Cellobioserest im Fundamentalbereich vorhanden ist. Hieraus folgt zunächst die Forderung, daß die ganze Cellulose aus Cellobioseresten aufgebaut ist.

¹²⁾ R. O. Herzog u. W. Jancke, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 53, 2162 [1920].

¹³⁾ Eine strenge Ableitung wird Herr M. Polanyi an anderer Stelle geben.

¹⁴⁾ M für $C_6H_{10}O_5 = 162$, s = 1,58.

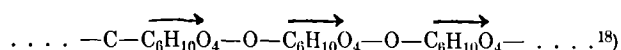
¹⁵⁾ Sollte sich bei der weiteren Untersuchung die Symmetrie höher erweisen, so würden die vorstehenden Schlüsse a fortiori gelten. Vgl. Anm. 19.

¹⁶⁾ Als Fundamentalbereich versteht man jenen Teil des Elementarkörpers, aus dem man diesen lediglich durch Ausführung jener Symmetrieeoperationen aufbauen kann, die dem Elementarkörper als Symmetrieeigenschaften eigen sind.

¹⁷⁾ Vgl. K. Freudenberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 54, 767 [1921].

Endlich lassen sich noch über die Art, wie die Cellobiosereste in der Cellulose angeordnet sein können, aus der Zugehörigkeit der Cellulose zur monoklinen hemimorphen Gruppe weitere Schlüsse ziehen. Unter der Voraussetzung, daß die geometrischen Forderungen der Kristallstrukturlehre auch hier erfüllt sein müssen, sind nur folgende Arten der Verknüpfung für die Cellobiosereste denkbar:

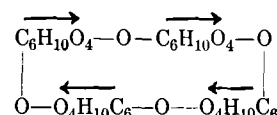
1. Die Cellulose ist eine Kette aneinandergereihter Dextrosereste:



Solche Ketten sind aber immer zu vier zusammengefaßt.

Die Abschnitte von je zwei Hexosereisten sind auf keine Weise ausgezeichnet und die Cellobiose wäre also nicht präformiert.

2. Die Cellulose besteht aus Ringen von der Form:



3. Die Cellulose besteht aus inneren Anhydriden der Cellobiose:



Das Beispiel der Cellulose mag zeigen, daß die röntgenspektrographische Untersuchung eine gewisse Bedeutung für manche der Konstitutionserforschung sonst schwer zugängliche hochmolekulare Naturstoffe besitzt.²⁰⁾

Freilich, manche Punkte bleiben noch unklar. Während Cellulose und sogenannte Hydrocellulose sich als kristallisiert erweisen, erscheinen Nitro-, Acetyl-, Äthylcellulose amorph. Am sonderbarsten mag die Beobachtung wirken, daß die kristallisierten Eiweißkörper gleichfalls amorphe Bilder liefern²¹⁾.

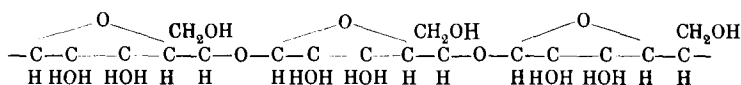
Andererseits hat sich erwiesen²²⁾, daß Haar, Sehne, Muskel, Nerv, kurz die biologischen Elemente mit faserförmiger Struktur gewisse Regelmäßigkeiten im Röntgenbilde aufweisen, die letzten Endes wieder in der chemischen Konstitution und in der axialen Anordnung der Bauelemente ihre Ursache haben.

Ohne Zweifel nutzt die Natur durch die axiale Anordnung der Kristalliten in der Cellulose, der Seide und anderen Fasern die Affinität zur Erhöhung der Festigkeit aus; Hand in Hand mit dem mechanischen geht das chemische Verhalten, die Quellbarkeit usw. Es ist bereits a. a. O.²³⁾ erwähnt worden, daß Kunstseide aus ungeordneten Kristallsplittern besteht. Aus technischen Erfahrungen ist bekannt, daß mechanische Bearbeitung, wie Spannen, Dehnen usw. die Festigkeit und zugleich die Wasserunempfindlichkeit erhöht; dies entspricht dem Ordnen der Kristalliten, wie es durch die mechanische Bearbeitung erzielt wird. Übrigens bedient man sich desselben Mittels zur Erhöhung der Festigkeit, der axialen Anordnung der Kristalliten, von alters her bei der Bearbeitung der Metalle. Der hartgezogene Draht liefert, wie gefunden wurde²⁴⁾, gleichfalls ein Röntgendiagramm, das den charakteristischen Richtungseffekt aufweist (Fig. 6).

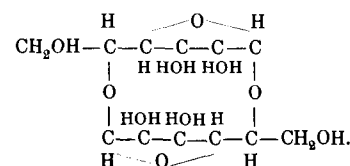
[A. 134.]

Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie Berlin-Dahlem.

¹⁸⁾ Die Pfeile deuten die polare Anordnung der Dextrosereste an. Im Falle rhombischer Symmetrie (s. Anm. 19) folgt folgende Kettenform:



¹⁹⁾ Sollte sich die seinerzeit angenommene und recht wahrscheinliche rhombische Symmetrie bestätigen (vgl. auch Naturw. 9, 288 [1921]), so entfielen die unter 2. angegebene Möglichkeit und es ergäbe sich für die inneren Anhydride folgende Struktur:



²⁰⁾ Aus der Untersuchung mercerisierter Cellulose läßt sich mit Sicherheit schließen, daß es sich bei der Mercerisation um eine Umlagerung innerhalb eines Elementarkörpers handelt.

²¹⁾ R. O. Herzog u. W. Jancke, Naturwissenschaften, 9, 320 [1921]. Die Erklärung dieser Unstimmigkeit mag bei den Cellulosederivaten darin liegen, daß ineinander lösliche Gemische von Verbindungen vorliegen. Auf die Verhältnisse bei den kristallisierten Proteinen wird an anderer Stelle eingegangen werden.

²²⁾ R. O. Herzog u. W. Jancke, Festschr. d. Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft Berlin 1921, S. 118.

²³⁾ B. 53, 2162 [1920].

²⁴⁾ Zeitschr. f. Phys. 5, 61 [1921].

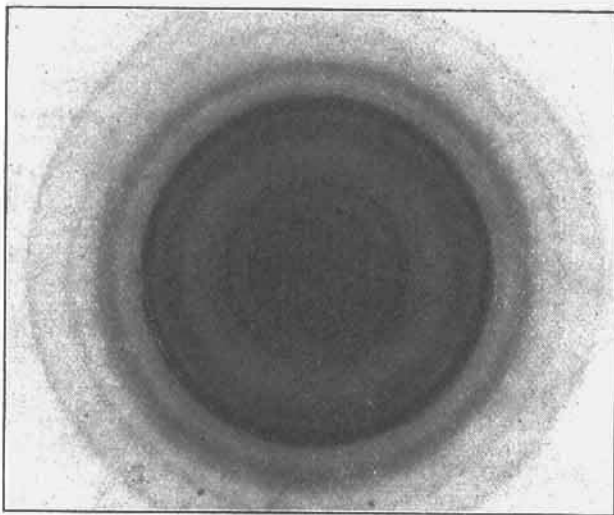


Fig. 1. Indigo.

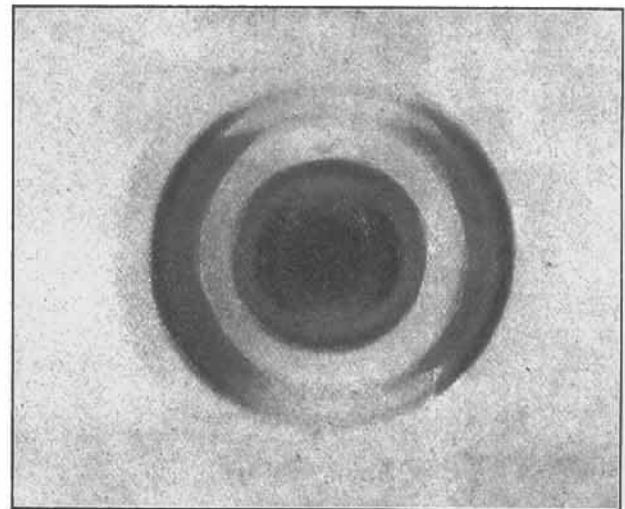


Fig. 2. Indigo, gepreßt.

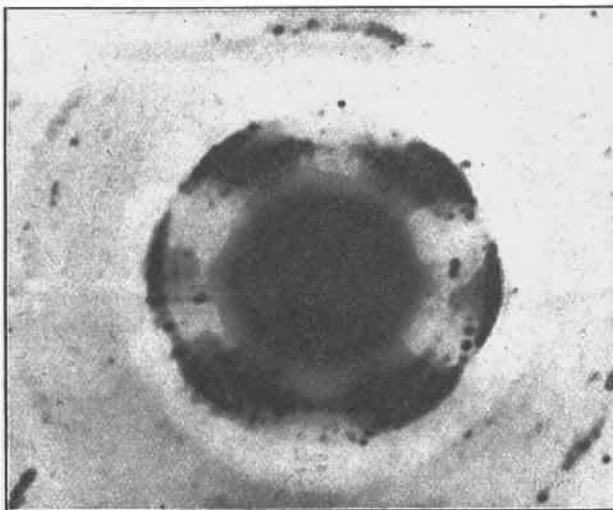


Fig. 3. Laurinsäure.

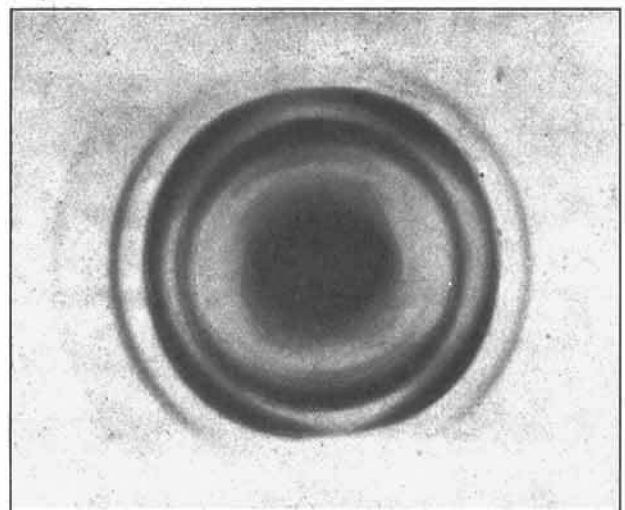


Fig. 4. Li-Butyrat, gepreßt.

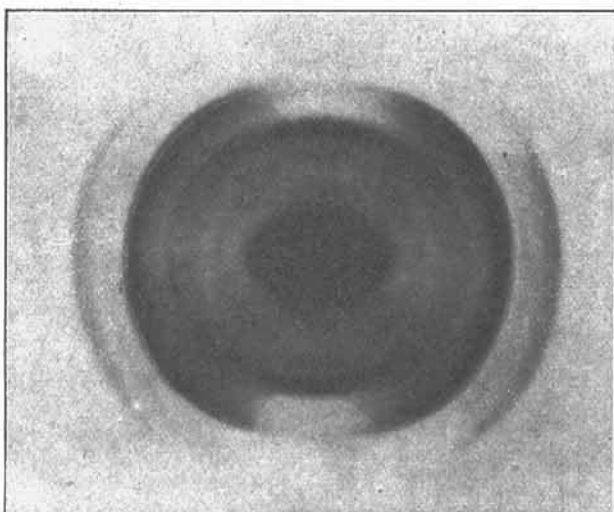


Fig. 5. Li-Crotonat, gepreßt.

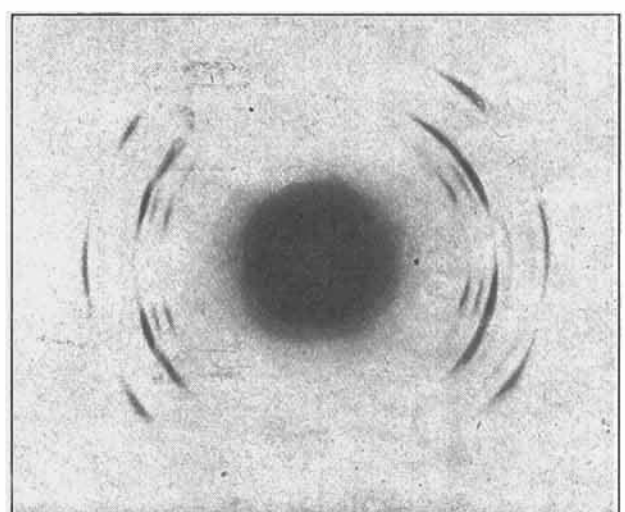


Fig. 6. Li-Butyrat, gepreßt.