

Die röntgenographische Methode als Hilfsmittel der chemischen Forschung.

Von A. REIS, Karlsruhe.

(Eingeg. 20./11. 1924.)

Die von Laue 1911 entdeckte Interferenz der Röntgenstrahlen an Kristallen hat in schnellen Schritten zur Entwicklung von Methoden geführt, deren Anwendung schon heute auf zahlreichen Gebieten der Chemie reiche Früchte getragen hat und zu weiteren großen Leistungen berufen ist. Eine Erörterung der Wege, auf denen von den unmittelbaren röntgenographischen Ergebnissen zu chemischen Folgerungen geschritten werden kann, wird daher auch für Chemiker, welche der Röntgenforschung ferner stehen, von Interesse sein. Auf die Methoden der Ausführung und mathematischen Verwertung von Interferenzaufnahmen kann hier natürlich nicht eingegangen werden.

Es liegt im Wesen des von Laue erschaute Zusammenhanges, daß Röntgenlicht mit Hilfe eines Kristalles von bekanntem Bau und Kristalle mit Hilfe von Röntgenlicht bekannter Beschaffenheit untersucht werden können. Die Lösung der erstgenannten Aufgabe — der Spektroskopie des Röntgenlichtes — ist zeitlich vorangeeilt; ihre Methoden haben sich in einem Jahrzehnt zur vollen Reife entwickelt, ihre Ergebnisse wurden schon 1913 führend für den Fortschritt unserer Erkenntnis vom Baue der Atome¹⁾, und der Ausbau der Bohrschen Theorie beruht bis heute auf der Durchforschung der Emissionsröntgenspektren der chemischen Elemente. Auch die Verwertung der Röntgenspektroskopie zur qualitativen und quantitativen Spektralanalyse ist mit Erfolg versucht und in günstigen Fällen zu bemerkenswerter Empfindlichkeit gesteigert worden²⁾; bei der Entdeckung und Darstellung des Hafniums hat sie ihre praktische Bedeutung erwiesen³⁾. In den ersten Anfängen steht noch die Erforschung der Absorptions-Röntgenspektren; überraschende Möglichkeiten, über den Bindungszustand von Atomen Aufschlüsse zu erhalten, sind hier zutage getreten⁴⁾.

Die zweite Aufgabe — die Erforschung des Kristallbaues mit Hilfe von Röntgenlicht — ist erheblich langsamer und nicht ohne Rückschläge vorangeschritten. Ihre Methodik ist noch im Ausbau begriffen, die Zahl der zweifelsfrei sichergestellten Kristallstrukturen bisher nicht allzu groß. Daß dieser Methode gleichwohl eine große und ständig wachsende Bedeutung zukommt, lehrt ein Überblick über die schon jetzt vorliegenden vielseitigen Anwendungen⁵⁾.

I.

Die allgemeinste Anwendung der Interferenzprüfung besteht in der Unterscheidung zwischen kri-

stallisierten und amorphen Stoffen. Jeder Stoff, der kristallinen Bau besitzt, d. h. eine regelmäßig wiederholte Folge von gleichen Bausteinen — ein sogenanntes Gitter — enthält, gibt ein System von scharfen Interferenzen; Stoffe, deren kleinste Bausteine ein ungeordnetes Haufwerk bilden (tropfbare und unterkühlte Flüssigkeiten) geben einen einzigen sehr breiten Beugungsring. Stellt man zwischen beiden Grenzfällen die Übergänge her, indem man die Korngröße der Kristallindividuen immer kleiner werden läßt, so werden in den Röntgenaufnahmen die Interferenzlinien allmählich verbreitert, so daß eine rohe Schätzung der kleinsten Korngrößen von Einzelkristallen möglich ist. Deutlich wird die Verbreiterung bei der Größenordnung von 10^{-6} cm; zwischen diesem Effekt und der mikroskopischen Auflösungsgrenze bleibt leider eine breite Kluft.

Die Theorie dieser Erscheinungen und ihre experimentelle Erschließung, insbesondere durch Untersuchungen an kolloiden Goldpräparaten, verdanken wir Scherrer⁶⁾. Nach der gleichen Methode hat Haber mit seinen Mitarbeitern systematisch die Ordnungsgeschwindigkeit vieler kolloider Sole und Niederschläge und ihre Abhängigkeit von der chemischen Konstitution untersucht⁷⁾. Die Anwendung auf pflanzliche und tierische Stoffe hat zu der grundlegenden Erkenntnis geführt, daß die höheren Organismen ihre Organe überwiegend in kristallinischer Struktur aufbauen⁸⁾. Auch die meisten Textilfasern zeigen kristallinen Bau⁹⁾. Dagegen ist Kautschuk amorph befunden worden¹⁰⁾. An „flüssigen Kristallen“ haben verschiedene Autoren widersprechende röntgenographische Ergebnisse gehabt, deren Aufklärung noch aussteht.

II.

Bei kristallisierten Stoffen kann durch unmittelbaren Vergleich der Interferenzaufnahmen an verschiedenen Substanzproben (ohne Auswertung) auf das Auftreten eines neuen Kristallgitters und auf Gleichheit zweier Kristallgitter geprüft werden. Eine kurze Beschreibung der Methode hat Hadding gegeben¹¹⁾; sie gestattet auch die Prüfung von Gemischen und ist in jenen Fällen von unschätzbarem Werte, die der Aufklärung auf chemischem Wege und der Anwendung anderer physikalischer Methoden Hindernisse entgegenstellen. Dagegen läßt sich der Nachweis von Beimengungen durch Beobachtung ihrer Interferenzlinien im allgemeinen nicht bis zu sehr geringen Gehalten treiben.

Die Methode hat bei der Untersuchung polymorpher Modifikationen treffliche Dienste geleistet; sie hat für jeden Stoff die Anzahl der vorkommenden Modifikationen und die Zugehörigkeit der Präparate verschiedener Her-

⁶⁾ Eine zusammenfassende Darstellung hat Scherrer im Anhang des Buches von Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl., gegeben.

⁷⁾ Haber, Ber. 55, 1717 [1922]; Böhm u. Niclassen, Z. anorg. Ch. 132, 1 [1923]. In letzterer Mitteilung finden sich Angaben über die Bemerkbarkeitsschwelle kristalliner Beimischungen in amorphen Stoffen.

⁸⁾ R. O. Herzog u. W. Jancke, Festschrift der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften 1921, S. 118.

⁹⁾ Vgl. zahlreiche Mitt. aus dem Institut für Faserstoffchemie in Dählem (seit 1920).

¹⁰⁾ P. Davey, Phys. Rev. 21, 719 [1923].

¹¹⁾ A. Hadding, Z. f. Kristallogr. 58, 108 [1923].

¹⁾ Moseley, Phil. Mag. 26, 1024 [1913].

²⁾ M. Siegbahn, A. Lindh u. N. Stenstrom, Z. f. Phys. 4, 61 [1922]; R. Glocker, Ch. Zentr. 1923, IV, 763; D. Coster, Z. f. Elch. 29, 344 [1923]; H. Stintzing, Z. f. physik. Ch. 108, 51 [1923]; P. Günther u. I. Stranski, Z. f. physik. Ch. 106, 433 [1923].

³⁾ D. Coster u. G. v. Hevesy, Nature 111, 78 u. 182 [1923].

⁴⁾ A. Lindh, C. r. 175, 25 [1922]; O. Stelling, Z. anorg. Ch. 131, 48 [1921].

⁵⁾ Die folgende Kennzeichnung einer jeden Anwendungsart soll sich auf Anführung weniger Beispiele beschränken.

kunft zu einer von ihnen eindeutig kennen gelehrt. Nicht selten wurden die bisherigen Anschauungen berichtigt, sei es durch Feststellung, daß zwei Präparate, die für verschiedene Modifikationen gehalten wurden, das gleiche Gitter aufweisen, also der gleichen Modifikation angehören, sei es durch Aufdeckung von Modifikationen mit neuen Gittern, die der Beobachtung entgangen waren oder für zweifelhaft gehalten wurden.

Unter den zahlreichen untersuchten Elementen sind die Fälle des Kohlenstoffs und des Eisens am bekanntesten. Ergebnisse an Verbindungen finden sich vielfach, z. B. in den Arbeiten von Rinne¹²⁾ und von Hedvall¹³⁾.

Auch für die Untersuchung der chemischen Verbindungen, die aus zwei Komponenten gebildet werden können, ist die röntgenographische Methode von größtem Werte. Auf diesem Gebiete sind zuerst zahlreiche Legierungsreihen durchgeprüft worden; neben vielen Bestätigungen der auf andere Weise gewonnenen Ergebnisse ist auch manches richtiggestellt und ergänzt worden¹⁴⁾. Eine Anwendung auf die Untersuchung von Oxyden hat u. a. Huggins¹⁵⁾ unternommen.

Für die röntgenographische Identifizierung von Naturstoffen untereinander und mit synthetischen Präparaten ist schon einiges getan worden, und noch mehr ist zu erwarten. Merkwürdigerweise scheint bisher noch keine Anwendung der Methode für die Identifizierung sehr kleiner Substanzmengen vorzuliegen, obgleich sie für diese Zwecke Ausgezeichnetes leisten könnte.

III.

Die Bestimmung von Kristallstrukturen aus Interferenzaufnahmen ist trotz bedeutender methodischer Fortschritte der letzten Jahre von einer befriedigenden Lösung noch weit entfernt. Im allgemeinen wird von einer Erörterung der Elektronenbahnen überhaupt abgesehen, und alle Elektronen werden in den Atomschwerpunkten vereinigt gedacht; diese Vernachlässigung kann die berechneten Intensitäten der Interferenzen merklich beeinflussen. Auch die Ermittlung der Lagen der Atomschwerpunkte gelingt eindeutig nur bei Stoffen von besonders einfachem und hochsymmetrischem Bau. Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß auch ohne vollständige Bestimmung der Atomschwerpunkte Teilaussagen über den Kristallbau eindeutig gewonnen werden können, die von hohem Werte sind.

Der erste Schritt auf dem Wege der Strukturbestimmung ist die Ermittlung der „Elementarzelle“ (Abmessungen und Winkel der Identitätsabstände). Diese Angaben enthalten bereits eine Dichtebestimmung des untersuchten Stoffes, bei der beträchtliche Genauigkeit erreicht werden kann, ohne Reindarstellung des Stoffes, geschweige Vermeidung von anhaftender Luft usw. vorauszusetzen. Der zweite Schritt geschieht durch Bestimmung der „Raumgruppe“, d. h. der Symmetrieeigenschaften des Gitterbaues. Aus der Raumgruppe lassen sich vielfach Schlüsse auf die Molekülgröße im Kristall (bzw. die Dissoziation in Atome oder Radikale), auf die Eigensymmetrie der Moleküle und auf ihre gegenseitige Orientierung im Gitter ziehen¹⁶⁾. Bereits hier sind unter Umständen interessante stereo-

chemische Schlüsse möglich. Unter anderm wird für die Aufstellung morphotroper Beziehungen zwischen verwandten Verbindungen, die bisher ganz hypothetisch waren, eine exakte Grundlage geschaffen.

IV.

Gelingt auch der dritte Schritt, die Lagenermittlung der Atomschwerpunkte, so ist für die Erkenntnis der chemischen Konstitution außerordentlich viel gewonnen. Auf die zahlreichen Folgerungen einzugehen, die hieran geknüpft werden können, ist hier nicht der Ort.

Mannigfache Anwendung findet die röntgenographische Methodik bei Untersuchungen über Mischkristalle. Bisher ist vorwiegend an Legierungsreihen, daneben an einigen Salzpaaaren gearbeitet worden. Zunächst erhalten wir Angaben über die Mischungsgrenzen. (Schon die röntgenographisch gewonnene Kenntnis des Gitterbaues reiner Stoffe hat der Erforschung des Isomorphismus neues Leben zugeführt¹⁷⁾. Die auf anderen Wegen ermittelten Mischungsgrenzen wurden zum großen Teile bestätigt, vielfach auch korrigiert und ergänzt. So hat sich die anscheinende vollständige Mischbarkeit in allen Fällen, wo die Gitter der Komponenten verschiedene Bauart besaßen, als irrtümlich herausgestellt. Die Zahl der untersuchten Metallpaare ist bereits sehr groß¹⁸⁾. Daß die Methode auch bei Stoffen verwickelter Zusammensetzung bei der Prüfung auf Mischkristallbildung leistungsfähig sein kann, haben Versuche an Feldspaten gezeigt¹⁹⁾. Die Anwendung auf das Studium von Mischungs- und Entmischungsvorgängen liegt auf der Hand.

Der Bau von Mischkristallen ist nach zwei Richtungen Gegenstand der Untersuchung gewesen. Erstens wurde die Lage einer Komponente zu den benachbarten Atomen der anderen Komponente ermittelt. Im einfachsten und häufigsten Falle wird jedes Atom der einen Komponente durch das analoge Atom der anderen ersetzt (auf dieser Ersetzbarkeit beruht ja eine weitgehende Mischbarkeit bei kristallisierten Stoffen). Es sind jedoch auch Fälle bekannt geworden, in denen einfach gebaute Komponenten verwickelt gebaute Mischkristalle geben, z. B. Kupfer und Aluminium in einem bestimmten Bereiche von Mischungsverhältnissen. Hier werden wahrscheinlich drei Atome Kupfer von zwei Atomen Aluminium ersetzt²⁰⁾. Ein drittes ganz abweichendes Bauprinzip liegt dem Austenit zugrunde: die Kohlenstoffatome sind in die Lücken des Eisengitters eingezwängt²¹⁾. Zweitens kann die Gesamtanordnung der beiden Komponenten einer exakt regelmäßigen oder einer statistischen Verteilung im Gitter entsprechen. Die erstere Verteilung würde das Auftreten neuer Interferenzen im Gitter bedingen; die experimentelle Beantwortung der Frage ist noch nicht abgeschlossen²¹⁾.

Über die Gitterabstände in Mischkristallen liegen genaue Untersuchungen vor. Bei Ersatz einer Atomart durch eine andere sind die Abweichungen vom additiven Verhalten nicht allzu groß. Das Eisengitter des Austenits wird mit steigendem Kohlenstoffgehalt merklich aufgeweitet.

V.

Für Fragen, welche die Veränderung von Kristallgittern durch physikalische oder che-

¹²⁾ F. Rinne, Z. f. Kristallogr. 60, 55 [1924].

¹³⁾ Hedvall, Physik. Ber. 1923, S. 399.

¹⁴⁾ Eine gute Literaturübersicht findet sich bei S. Holgersson u. E. Sedström, Ann. d. Phys. 75, 143 [1924].

¹⁵⁾ Huggins, Phys. Rev. 21, 719 [1923].

¹⁶⁾ Die Vertiefung der chemischen Schlußfolgerungen aus unvollständigen Strukturbestimmungen mit Hilfe von Symmetriebetrachtungen ist besonders in zahlreichen Arbeiten des Instituts für Faserstoffchemie in Dahlem gefördert worden.

¹⁷⁾ Vgl. die Arbeiten von H. Grimm über kristallochemische Verwandtschaft, Z. physik. Ch. 98, 353 [1921].

¹⁸⁾ A. Hadding, Phys. Ber. 1923, S. 344.

¹⁹⁾ E. R. Jette, G. Phragmén u. A. F. Westgren, Journ. Instit. of Metals 31, 193 [1924].

²⁰⁾ A. Westgren u. G. Phragmén, Z. physik. Ch. 102, 1 [1922]; F. Wever, Mitt. Eisenforschung 3, 45 [1921].

²¹⁾ Vgl. z. B. über Au—Cu: F. Kirschner, Ann. d. Phys. 69, 59 [1922]; dagegen E. Bain, Chem. u. Met. Eng. 26, 655 [1922].

mische Wirkungen betreffen, ist der röntgenographische Befund von besonderer Wichtigkeit. Bei der Aufklärung der Verfestigungserscheinungen durch Kaltreckung war es ausschlaggebend zu erfahren, ob das Kristallgitter, wie in manchen Theorien behauptet wird, eine merkliche Veränderung oder gar völlige Zerstörung erleidet. Die Beobachtung zeigte zwar, daß die Röntgenogramme fester Stoffe durch Kaltreckung ein anderes Aussehen bekommen; es gelang jedoch, alle Röntgenbeobachtungen auf Veränderung der Kristallorientierungen bei nicht merklich verändertem Gitter zurückzuführen²²⁾.

Von chemischen Vorgängen an kristallisierten Stoffen, die ohne völligen Umbau des Gitters erfolgen, ist besonders die Aufnahme und Abgabe von Wasser im Röntgenbilde untersucht worden²³⁾. Die Methode gestattet z. B. zu unterscheiden, ob der Wassereintritt von einer Aufweitung des Gitters begleitet ist, die der gesamten Volumzunahme entspricht, oder ob das Wasser zwischen die unveränderten Kristallpartikel eingelagert wird²⁴⁾.

VI.

Es ist selbstverständlich, daß durch Interferenzbeobachtungen auch Aufschluß erhalten werden kann über die kristallographische Orientierung eines Einzelkristalles und das Auftreten von bevorzugten Orientierungen in vielkristallinen Stoffen²⁵⁾. Ersteres ist praktisch wichtig geworden bei Untersuchungen an metallischen Einkristallen²⁶⁾. Von bevorzugten Orientierungen in vielkristallinen Stoffen hat eine Art der Orientierung außerordentliche Bedeutung erlangt, nämlich jene, welche durch Parallelstellung einer bestimmten kristallographischen Richtung in allen Kristalliten gekennzeichnet ist. Anordnungen dieser Art liegen den meisten Bestandteilen der höheren pflanzlichen und tierischen Organismen zugrunde²⁷⁾. Auch die meisten natürlichen Faserstoffe verdanken ihre günstigen mechanischen Eigenschaften dem gleichen Bauprinzip („Faserstruktur“)²⁸⁾, und bei künstlichen Faserstoffen läßt sich ähnliches durch geeignete Kunstgriffe erreichen. In der anorganischen Welt finden wir faserartiges Kristallwachstum bei Asbest, bei Kristalldrüsen verschiedener Herstellungsart, bei Gußstrukturen unter geeigneten Abkühlungsbedingungen, sowie bei elektrolytisch abgeschiedenen Metallen²⁹⁾. Ungleich wichtiger aber sind bevorzugte Orientierungen infolge von mechanischen Wirkungen, die bei allen kaltgereckten Metallen vorliegen.

Die röntgenographische Untersuchung hat ergeben, daß hartgezogene Metalldrähte Faserstruktur aufweisen, und zwar stellt sich jeweils die mit Atomen am dichtesten belegte Netzebene senkrecht zur Drahrichtung³⁰⁾. Analog stellen sich in hartgewalzten Blechen bestimmte Orien-

tierungen ein³⁰⁾. Die röntgenographische Aufklärung beschränkt sich aber nicht auf das Endergebnis des Kaltreckens von Metallen, sondern mit ihrer Hilfe konnte auch der Reckvorgang selbst an Einkristall- und Vielkristallproben schrittweise verfolgt werden³¹⁾, so daß wenigstens dieser Teil der Verfestigungsfrage eine befriedigende Antwort erfahren hat. Ferner sind über die schrittweise Zerstörung der Kaltreckstruktur durch Rekristallisation interessante Anhaltspunkte gewonnen worden³²⁾. Auch an nichtmetallischen Stoffen wurden bevorzugte Orientierungen durch mechanische Wirkungen nachgewiesen; sie sind naturgemäß am ausgeprägtesten bei Kriställchen von Blättchen- und von Nadelstruktur.

Ein weiteres Forschungsgebiet, auf dem Röntgenversuche über Kristallorientierungen wertvolle Hilfe darbieten, ist die Topochemie. Ein erfolgreicher Versuch nach dieser Richtung ist an Umsetzungen der Cellulose gemacht worden³³⁾. [A. 255.]

Die Bedeutung der Kohlensäure als Düngemittel.

Von H. NIKLAS, K. SCHARRER und A. STROBEL.

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Hochschule für Landwirtschaft und Brauerei Weihenstephan bei München.

(Eing. 9./11. 1924.)

Obwohl man schon seit langem weiß, daß die Hauptkohlenstoffquelle der Pflanzen die Atmosphäre ist, und der fundamentale Prozeß der Kohlensäureassimilation bereits eingehend erforscht wurde, ist noch immer die Tatsache wenig durchgedrungen, daß auch eine Erhöhung der relativen Kohlensäuremenge der Luft die Pflanzenerträge ganz beträchtlich steigern würde.

Perceval¹⁾ war wohl einer der ersten, welcher beobachtete, daß Pflanzen in kohlenstoffreicher Luft besser als in gewöhnlicher Atmosphäre gedeihen.

Senebier²⁾ stellte ebenfalls die Tatsache fest, daß in Wasser untergetauchte grüne Pflanzen im Licht in künstlich kohlenstoffreicher gemachtem Wasser mehr Sauerstoff entwickeln als unter normalen Bedingungen. Von Saussure³⁾ wurde dann der Einfluß höheren Kohlensäurepartialdruckes auf das Pflanzengedeihen näher experimentell untersucht. Da er jedoch die von ihm angewandten Kohlensäuregaben (von 8 % steigend bis zu reiner Kohlensäure) viel zu hoch wählte, konnte er nur bei den mit 8 % behandelten Pflanzen feststellen, daß sie besser wuchsen als die in normaler Luft befindlichen Vergleichspflanzen. Im Jahre 1873 gelang Godlewski⁴⁾ der Nachweis, daß Steigerungen des Kohlensäuregehaltes der Luft innerhalb gewisser Grenzen die Assimilation wahrnehmbar fördern, wobei er das Optimum der Kohlensäure mit 5–10 % ermittelte. Kreuz-

²²⁾ Vgl. das Referat von R. Groß auf der Hauptversammlung der Ges. für Metallkunde 1924 und die anschließende Diskussion (Z. f. Met.-Kunde 16, 344).

²³⁾ Über Wasserabspaltung aus Mineralien vgl. zahlreiche röntgenographische Arbeiten von Rinne.

²⁴⁾ R. Katz u. H. Mark, Physik. Z. 25, 431 [1924].

²⁵⁾ M. Polanyi, Die Naturwiss. 16, 411 [1922]. Die Aufindung der Methoden zur Bestimmung von Kristallorientierungen durch Interferenzbeobachtungen und ihre vielseitige Anwendung ist vor allem den Arbeiten des Instituts für Faserstoffchemie in Dahlem zu verdanken.

²⁶⁾ siehe z. B. bei H. Mark, M. Polanyi u. E. Schmid, Z. f. Phys. 12, 58, 78, 111 [1922].

²⁷⁾ R. O. Herzog, W. Jancke u. M. Polanyi, Z. f. Phys. 3, 343 [1920].

²⁸⁾ R. Glocker u. E. Kaupp, Z. f. Phys. 24, 121 [1924].

²⁹⁾ M. Ettisch, M. Polanyi u. K. Weißenberg, Z. f. physik. Ch. 99, 332 [1921].

³⁰⁾ H. Mark u. K. Weißenberg, Z. f. Phys. 14, 328 [1923].

³¹⁾ R. Glocker u. E. Kaupp, Z. f. Met.-Kunde 16, 377 [1924].

³²⁾ R. O. Herzog u. Londberg, Ber. 57, 329 [1924].

¹⁾ Perceval, Mémoires de la société de Manchester, Vol. 2.

²⁾ Senebier, Recherches sur l'influence de la lumière solaire (1873). Vgl. Czapek, Biochemie der Pflanzen, Bd. 1, S. 509.

³⁾ Saussure, Recherches chimiques sur la végétation, Paris 1804.

⁴⁾ E. Godlewski, Abhängigkeit der Sauerstoffausscheidung der Blätter von dem Kohlensäuregehalt der Luft, Arbeiten aus dem Botanischen Institut in Würzburg 1, 343 [1873]; Bot. Ztg. 31, 441 [1873], u. Schützenberger, C. r. 77, 272 [1873].