

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXVII.*)

Anwendung röntgenographischer Methoden auf chemische Probleme.

Von Dr. R. BRILL und Dr. F. HALLE.

Forschungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen-Oppau.

(Eingeg. 20. August 1935.)

Der Zweck der nachfolgenden Zeilen soll weniger darin bestehen, eine Übersicht über gewonnene Ergebnisse zu vermitteln, als vielmehr durch gemeinverständliche Schilderung der zur Verfügung stehenden Methoden dem Chemiker die Möglichkeit zu geben, selbst entscheiden zu können, wann er bei seinen Arbeiten durch röntgenographische Methoden unterstützt werden kann.

Es soll versucht werden, dieses Ziel dadurch zu erreichen, daß die wichtigsten röntgenographischen Methoden besprochen und durch einige Beispiele erläutert werden. Zum tieferen Verständnis ist es natürlich notwendig, über die allen Methoden gemeinsame Grundlage, die Beugung der Röntgenstrahlen, unterrichtet zu sein. Es ist aber im Rahmen dieses Aufsatzes nur möglich, kurz darauf einzugehen.

1. Die Beugung der Röntgenstrahlen.

Wenn Röntgenstrahlen ein einzelnes freies Elektron treffen, so erregen sie es zu Schwingungen von der Frequenz der einfallenden Strahlung. Ein derart erregtes Elektron stellt daher selbst einen Strahler dar, von dem Röntgenstrahlen der erregenden Frequenz¹⁾ ausgehen. Diese Strahlung breitet sich nach allen Richtungen des Raumes gleichmäßig aus. Analoge Vorgänge spielen sich ab, wenn ein einzelnes Atom von Röntgenstrahlen getroffen wird. Jedes einzelne Elektron dieses Atomes wird zum Mitschwingen erregt und sendet seinerseits Röntgenstrahlen aus. Die von allen zum Atom gehörigen Elektronen ausgesandten Röntgenstrahlen überlagern sich aber, und dadurch wird bewirkt, daß die Summe der Elektronen, also das Atom als Ganzes, nicht mehr nach allen Richtungen des Raumes gleichmäßig stark strahlt, sondern in der Richtung der einfallenden Strahlung besonders stark, in der entgegengesetzten besonders schwach²⁾. Diese Verhältnisse sind im einzelnen in Abb. 1 in Polarkoordinaten dargestellt.

Wenn wir nun vom einzelnen Atom auf eine Vielheit von Atomen übergehen, so sind dabei zwei Extremfälle zu unterscheiden, nämlich 1. völlig ungeordnete Atome und 2. exakt regelmäßig angeordnete Atome. Dazwischen gibt es noch viele Übergangszustände. Völlig ungeordnete Atome liegen vor in einem einatomigen Gas, also z. B. bei Edelgasen, exakt geordnete Atome in Kristallen. Dazwischenliegende Übergangszustände finden sich z. B. bei mehratomigen Gasen oder bei Flüssigkeiten. Die Vorgänge, die sich am Einzelatom beim Auftreffen von Röntgenstrahlen abspielen, werden dadurch, daß das betrachtete Einzelatom mit anderen zu einem Molekül verbunden ist, oder dadurch, daß das Atom oder Molekül von seinesgleichen in mehr oder minder regelmäßiger Anordnung umgeben ist, nicht wesentlich modifiziert. Die mehr oder minder vollkommene Ordnung in einem Aggregat von Atomen oder Molekülen gibt sich vielmehr lediglich in der Wechsel-

wirkung der von den einzelnen Atomen gestreuten Röntgenstrahlung kund. Diese als Interferenz bezeichnete Wechselwirkung dokumentiert sich dadurch, daß in bestimmten, mit der Atomanordnung in Zusammenhang stehenden Richtungen je nach dem Ordnungsgrad mehr oder minder ausgeprägte Maxima der Streustrahlungsintensität auftreten; und zwar sind die Intensitätsmaxima am besten ausgebildet, wenn die Atomanordnung am regelmäßigsten ist, also bei den Kristallen. Damit geht Hand in Hand, daß die Intensitätsminima in diesem Falle bis auf Null absinken, so daß man

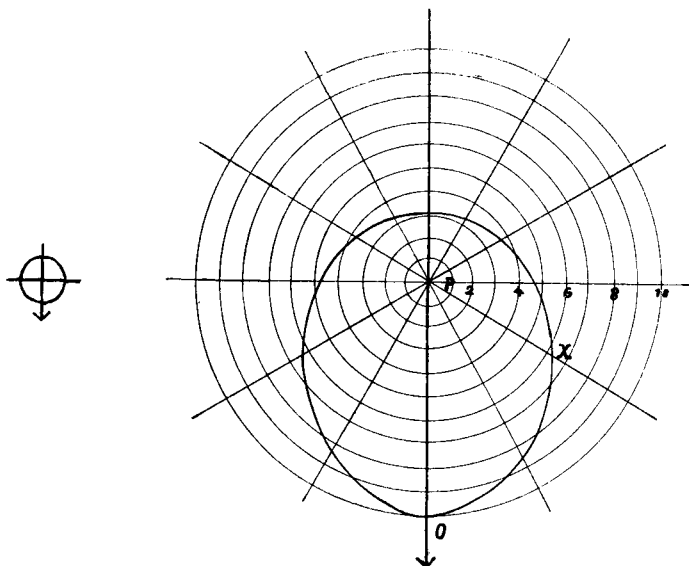


Abb. 1. Ein zu Schwingungen angeregtes Atom strahlt nach verschiedenen Richtungen mit verschiedener Intensität. Die Abhängigkeit der Intensität von der Streurichtung ist durch die eingezeichnete Kurve in Polar-Koordinaten angegeben. Der Pfeil kennzeichnet die Richtung der einfallenden Röntgenstrahlung. In dieser Richtung ist die Intensität der Streustrahlung gleich der Strecke $PO = 10$ Einheiten, während sie in Richtung $PX = 6,4$ Einheiten ist. Links im gleichen Maßstab die Streukurve eines Elektrons. Die Streuintensität ist in allen Richtungen gleich und beträgt 1 Einheit.

bei Kristallen nur in wenigen diskreten Richtungen überhaupt gestreute Röntgenstrahlung erhalten kann. Ebenso ist bei Kristallen der mathematische Zusammenhang zwischen Richtung der Streustrahlung und Atomanordnung am einfachsten, so daß es hier auch am leichtesten ist, aus der Lage der Intensitätsmaxima auf die diese Maxima erzeugende Atomanordnung zurückzuschließen. Aus der Intensität der Maxima läßt sich weiter auf die Verteilung der verschiedenen Atomarten über das betrachtete Gitter zurückschließen.

Es seien nun die Anwendungen der Röntgenmethoden in den oben gestreiften Fällen näher besprochen.

2. Beugungserscheinungen an Gasen und Flüssigkeiten.

In einem Gase haben wir in 22,4 Litern $6,06 \cdot 10^{23}$ Atome bzw. Moleküle. Einem Atom bzw. Molekül kommt also ein Raum von $\sim 3,7 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3$ zu; das ist ein Würfelchen von der Kantenlänge $\sim 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$. Wenn alle Gasatome bzw. -moleküle gleich weit voneinander entfernt wären, so

*) Vorhergehender Beitrag XXVI. *Erbacher u. Philipp*, „Künstl. Radioelemente u. ihre Verwendung als Indikatoren“, s. diese Ztschr. 48, 409 [1935].

¹⁾ Wir betrachten im folgenden stets nur Erscheinungen, die durch Röntgenstrahlen einer bestimmten Wellenlänge, also durch monochromatisches Röntgenlicht hervorgerufen werden. Ferner werden Polarisierungseinflüsse nicht berücksichtigt, da sie für unsere Betrachtungen unwesentlich sind.

²⁾ Es wird in diesem Aufsatz überall nur die kohärente Streustrahlung berücksichtigt.

betrüge diese Entfernung etwa das 20- bis 50fache der gebräuchlichen Röntgenwellenlängen, die von der Größenordnung 10^{-8} cm sind. Bei — relativ zu den Wellenlängen — so großen Entfernungen erhält man praktisch die gleichen Streueffekte, wie wenn jedes einzelne Atom bzw. Molekül allein vorhanden wäre. Man erhält also beim einatomigen Gas eine Streustrahlung nach allen Seiten mit der Intensitätsverteilung nach Abb. 1 und kann daraus Rückschlüsse ziehen auf die Zahl der Elektronen im betrachteten Atom und in besonderen Fällen auf ihre Anordnung. Es ist das ein Befund, der mehr den Physiker interessiert.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn wir ein mehratomiges Gas betrachten. In einem Molekül sind die Atomabstände von der Größenordnung der Röntgenwellenlängen. Es findet also zwischen den Atomen des Moleküls die oben beschriebene Wechselwirkung statt, die zu einer Modifikation der Intensitätskurve der Abb. 1 und zum Auftreten von im allgemeinen mehreren Maxima und Minima der Streuintensität in Abhängigkeit von der Beobachtungsrichtung und der Orientierung des betrachteten Moleküls führt. Trotzdem in einem Gase alle möglichen Moleküllagen vorkommen, führt die Superposition der von den einzelnen Molekülen herrührenden Streueffekte doch dazu, daß in bestimmten Richtungen Intensitätsmaxima bzw. -minima zu beobachten sind, deren Lage vom Abstand der Atome im Molekül abhängt. Man kann also aus der Winkelabhängigkeit der gestreuten Röntgenintensität Schlüsse auf die Atomanordnung in Molekülen ziehen. Allerdings handelt es sich hierbei nicht um die direkte Ausrechnung eines Molekülmodells aus den experimentellen Daten, sondern vielmehr um die Bestätigung eines bestimmten, z. B. aus chemischen Erfahrungen wahrscheinlichen Strukturbildes und die Ermittlung der genauen Atomabstände in ihm. Mit dieser Methode konnten einige interessante Feinheiten des Molekülbaues aufgefunden werden. So ergaben sich z. B. bei tetraedrisch gebauten Methanderivaten die folgenden Abstände der Halogenatome³⁾ (Tabelle 1):

Tabelle 1.

Substanz	Atomabstände aus Röntgeninterferenzen am Gas ³⁾ in Å		Valenzwinkel zwischen den C—Cl-Bindungen	Atomabstände aus Elektronen-Gasinterferenzen ⁴⁾ in Å	
	Cl—Cl	C—Cl		Cl—Cl	C—Cl
CCl ₄	2,55 ± 0,03	1,82	109,5° (Tetraederwinkel)	2,58 ± 0,03	1,82
CHCl ₃	3,11 ± 0,05	—	116° ± 3°	3,04 ± 0,06	—
CH ₂ Cl ₂	3,23 ± 0,1	—	124° ± 6°	3,16 ± 0,08	—
CH ₃ Cl	—	1,8 ± 0,1	—	—	—

Man entnimmt aus der Tabelle die insbesondere auch durch Elektronenbeugungsversuche gesicherte Tatsache, daß die Abstände der Halogenatome voneinander nicht konstant sind, sondern abhängen von der Zahl der gleichzeitig durch Halogen ersetzten H-Atome des Methans. Je weniger Cl-Atome im Molekül vorhanden sind, um so größer ist der Cl—Cl-Abstand, eine Tatsache, die als Spreizung der Valenzrichtungen bei abnehmender Zahl der Cl-Atome zu deuten ist. Demnach ist der Valenzwinkel selbst bei so einfachen Verbindungen nicht konstant, sondern von den Liganden abhängig. Er schwankt etwa zwischen 110 und 120°. — Von besonderem Interesse sind auch Messungen an Gasmolekülen, die sich mit dem Problem der freien Drehbarkeit befassen. Zunächst wurde von Debye⁵⁾, dem die Ausarbeitung der Gas-Interferenz-Methoden im wesentlichen zu verdanken ist, festgestellt, daß im cis-Dichlor-

äthylen der Abstand Cl—Cl den Wert 3,6 Å besitzt, während die Entfernung der beiden Chloratome bei der trans-Verbindung 4,1 Å beträgt. Beim 1,1-Dichloräthan wurde als Abstand Cl—Cl gefunden 3,4 Å, und beim 1,2-Dichloräthan 4,4 Å. Bei der letztgenannten Verbindung ist der Abstand Cl—Cl wegen der freien Drehbarkeit der C—C-Bindung nicht konstant. Interessanterweise zeigen aber die Untersuchungen, daß die freie Drehbarkeit offenbar behindert ist und daß die trans-Lage bevorzugt wird, ein Befund, den gleichartige Untersuchungen mit Elektronenstrahlen bestätigen.

Wesentlich unübersichtlicher liegen die Verhältnisse bei der Betrachtung der Streuung von Röntgenstrahlen an Flüssigkeiten. Man hat hier zwischen zweierlei Wechselwirkungen der an den verschiedenen Atomen gestreuten Strahlung zu unterscheiden. Es findet natürlich einerseits die gleiche Wechselwirkung der Streustrahlung der Atome ein und desselben Moleküls statt wie im Gaszustand. Da aber andererseits die Molekülabstände in Flüssigkeiten von derselben Größenordnung sind wie die Atomabstände in den Molekülen, so finden wir hier noch eine Wechselwirkung der Streustrahlung von Atomen, die zu verschiedenen Molekülen gehören. Dadurch werden die Verhältnisse ziemlich kompliziert, so daß an dieser Stelle nicht weiter auf die Röntgenuntersuchung von Flüssigkeiten eingegangen werden soll, zumal die bisherigen Untersuchungen nicht mehr als summarische Angaben über die Moleküldimensionen geliefert haben. Das interessanteste Ergebnis aller dieser Untersuchungen ist jedenfalls, daß im flüssigen Zustand bereits eine Vorbildung des Kristalls zu sehen ist. Wie beim Studium der Röntgenstreuung an flüssigem Quecksilber gezeigt werden konnte⁶⁾, ist ein beliebig herausgegriffenes Quecksilberatome mit größter Wahrscheinlichkeit benachbart von Atomen im Abstand von 3 Å. Die nächstgrößte Abstandswahrscheinlichkeit liegt zwischen 5 und 6 Å. Man hat aus diesem Ergebnis zu schließen, daß die Atome eine ähnliche dichteste Packung bilden, wie man sie bei festen Metallen findet. Ganz allgemein hat man sich, wie insbesondere systematische Untersuchungen von Stewart ergeben haben, den Feinbau von Flüssigkeiten so vorzustellen, daß in einem kleinen Volumelement kristallartige Molekülgruppierungen wechselnder Art auftreten, die einer dauernden Veränderung unterworfen sind. Die als unterkühlte Flüssigkeiten aufzufassenden Gläser zeigen die gleichen Eigenschaften, nur mit dem Unterschied, daß die zeitlichen Veränderungen fortfallen.

3. Beugungserscheinungen an Kristallen.

Von besonderer Bedeutung für chemische Arbeiten sind aber diejenigen Röntgenmethoden, die sich mit der Materie im kristallinen Zustand befassen. Wir werden diese Methoden nachstehend in der Reihenfolge ihrer Entwicklung besprechen, wobei wir die klassische Methode, die bei der Entdeckung der Röntgeninterferenzen benutzt wurde, das sog. *Laue*-Verfahren, wegen ihrer heute nur noch geringen praktischen Bedeutung übergehen wollen.

Es wurde oben bereits erwähnt, daß die regelmäßige Atomanordnung in Kristallen bewirkt, daß die an den einzelnen Atomen gestreute Röntgenstrahlung sich nur in wenigen diskreten Richtungen ausbreiten kann. Diese Richtungen sind definiert durch die sog. Streu- oder Beugungswinkel ϑ . Für jeden Kristall gibt es bei festgehaltener Wellenlänge λ nur eine begrenzte Anzahl von Winkeln ϑ . Es ist nun eine weitere Eigenart eines Kristallgitters, daß es nur unter bestimmten Bedingungen unter einem solchen Winkel Röntgenstrahlen streuen kann,

³⁾ Bewilogua, Physik. Z. **32**, 215 [1931].

⁴⁾ R. Wierl, Ann. Physik **8**, 521 [1931].

⁵⁾ P. Debye, Physik. Z. **31**, 142 [1930].

⁶⁾ P. Debye u. H. Menke, Ergebn. d. techn. Röntgenkunde, Bd. II, S. 1 [1931].

nämlich nur dann, wenn die einfallende Röntgenstrahlung mit einer bestimmten Atomebene des Kristallgitters einen Winkel einschließt, der halb so groß ist, wie ein möglicher Streuwinkel ϑ , und zwar sind die Winkel ϑ und die Atomebenen einander zugeordnet. Diese Tatsache läßt die Auffassung der Streuung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter als Reflexionsvorgang zu und bedeutet dann nichts anderes, als daß der Einfallswinkel dem Reflexionswinkel gleich sein muß, wenn eine „Spiegelung“ an einer Atomebene stattfinden soll. Im allgemeinen wird man daher, wenn man ein Bündel paralleler Röntgenstrahlen einer bestimmten Wellenlänge auf einen Kristall fallen läßt, überhaupt keine Streuung oder „Reflexion“ von Röntgenstrahlen beobachten. Um Reflexion hervorzurufen, muß der Kristall vielmehr erst in eine „reflexionsfähige Lage“ gebracht werden. Das geschieht bei den weiter unten zu besprechenden Methoden durch Drehen des Kristalls im Röntgenstrahl um bevorzugte kristallographische Richtungen.

A. Debye-Scherrer-Verfahren.

Wenn man aber, wie es häufig der Fall ist, lediglich Kristallpulver zu untersuchen hat, so ist man der Aufgabe, eine besondere Kristallorientierung vorzunehmen, deshalb enthoben, weil ja — sofern die Einzelkriställchen nur hinreichend klein sind — alle möglichen Kristall-Lagen in dem völlig ungeordneten Kristallpulver bereits vorkommen. Das Bild, das man in diesem Falle erhält, ist also das folgende: Es findet eine Streuung der Röntgenstrahlen unter den für das betrachtete Raumgitter möglichen Streuwinkeln in allen möglichen Richtungen statt. Nun ist der geometrische Ort aller Strahlen, die mit einem gegebenen Strahl den gleichen Winkel einschließen, ein Kegel. Alle möglichen Streurichtungen bei einem bestimmten Streuwinkel bilden also einen Kegelmantel. Man erhält daher so viele Streukegel, wie es Streuwinkel für das betrachtete Raumgitter gibt, und jeder Streukegel repräsentiert einen möglichen Streuwinkel ϑ . Diese Streukegel macht man zweckmäßig dadurch sichtbar, daß man konzentrisch um das bestrahlte Kristallpulver herum einen zylindrisch gekrümmten photographischen Film legt. Die Schnittpunkte der Streukegel auf einem solchen Film haben nach dem Ausbreiten des Films in einer Ebene das Aussehen der Abb. 2 oder 3. Da nun die Streuwinkel für jedes Kristallgitter charakteristische Größen sind, erhält man für jedes Gitter ein charakteristisches Bild, eine bestimmte Anordnung der Reflexionskurven oder Interferenzlinien auf dem Film. Das Röntgendiagramm ist infolgedessen ein Charakteristikum für das Kristallgitter einer bestimmten Substanz in genau der gleichen Weise, wie etwa eine spezifische analytische Reaktion.

In der Tat liegt die Stärke der Pulvermethode, die nach ihren Entdeckern *Debye-Scherrer-Methode* genannt wird, darin, daß sie in recht exakter Weise gestattet, Stoffe zu identifizieren. Man beschreitet dabei im allgemeinen den Weg, daß man das Röntgendiagramm eines Gemenges mit den Röntgendiagrammen von Substanzen vergleicht, die in dem unbekannten Stoff zu vermuten sind, wozu im allgemeinen die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung erforderlich ist. Die Röntgenmethode vermag in derartigen Fällen weitergehende Aussagen zu machen als die chemische Analyse, und zwar aus folgenden Gründen: Es liegt im Wesen der chemischen Analyse, daß man die zu analysierende Substanz zunächst in ihre einzelnen Komponenten trennt und diese dann für sich durch charakteristische Reaktionen nachweist. Es ist daher nicht immer leicht, aus den gefundenen Bruchstücken eindeutig auf die Verknüpfungsart im Ausgangsmaterial zurückzuschließen. Die Röntgenmethode dagegen liefert die Kenntnis der verschiedenen, nebeneinanderliegenden Raumgitter, also die räumliche Zuordnung der verschiedenen Atomsorten oder

Radikale und damit deren Verknüpfungsart. Man kann also z. B. in einem Falle, wo der Analytiker nur Na^+ , K^+ , Cl^- und NO_3^- findet, röntgenographisch eindeutig entscheiden, ob ein Gemenge von $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$ oder von $\text{NaNO}_3 + \text{KCl}$ oder einer der übrigen noch möglichen Fälle vorliegt. Es ist aber durchaus nicht nötig, daß alle Substanzen, die bei derartigen Analysen auftreten können, als reine Vergleichssubstanzen zur Verfügung stehen. So läßt sich z. B., wenn chemisch-analytisch die Ionen NH_4^+ , SO_4^{2-} und NO_3^- gefunden werden, aus dem Auftreten von Interferenzlinien im Röntgenbild, die weder dem NH_4NO_3 noch dem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zuzuschreiben sind, schließen, daß ein Doppelsalz zwischen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und NH_4NO_3 entstanden ist. Die Zusammensetzung dieses Doppelsalzes erhält man

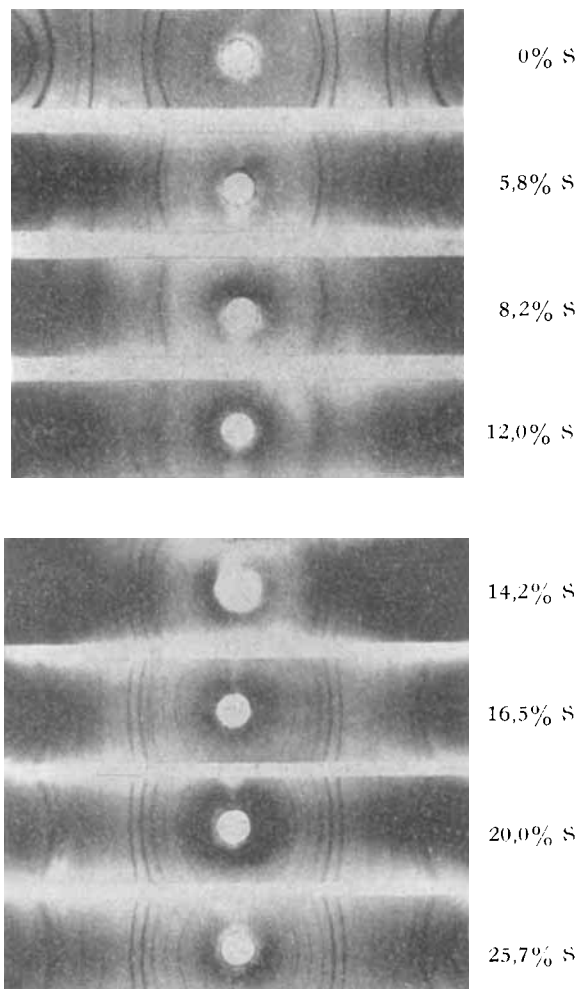


Abb. 2. Elektrolytische Nickel-Niederschläge mit verschiedenem Schwefelgehalt.

durch Reihenversuche mit wechselnden Gehalten der Komponenten. Dasjenige Präparat, das die Interferenzen keiner der Ausgangsstoffe mehr zeigt, sondern nur noch die der neuen Substanz, stellt das reine Doppelsalz dar, und dessen chemische Analyse liefert seine Formel.

Eine etwas anders geartete Anwendung dieser Analyse-methode sei am folgenden Beispiel beschrieben: Wenn man Nickel aus thiosulfathaltigen Lösungen elektrolytisch aus-scheidet, so erhält man — je nach dem Gehalt an Thio-sulfat — Nickelniederschläge mit wechselndem Schwefel-gehalt. In Abb. 2 sind die Röntgenogramme solcher Nieder-schläge wiedergegeben. Man sieht, daß zwischen 0 und 12% S das Liniensystem des metallischen Nickels erhalten bleibt, nur werden die Linien mit zunehmendem Schwefel-gehalt verwischener, ein Effekt, auf den weiter unten ein-

gegangen ist. Übersteigt der Schwefelgehalt 12%, so tritt ein ganz neues Liniensystem auf, das bis zu 26% S erhalten bleibt. Welcher Verbindung dieses Gitter zugehört, läßt sich durch einen einfachen Versuch entscheiden: Erhitzt man nämlich die Niederschläge im Vakuum auf 300°, so ist ein Entweichen von Schwefel nicht feststellbar. Das Röntgendiagramm wird durch diese Behandlung aber verändert (vgl. Abb. 3), und zwar lediglich mit Ausnahme des Diagrammes der Probe mit 0% S und der mit 26% S. Die veränderten Röntgenogramme enthalten jetzt die Liniensysteme dieser beiden Substanzen. Durch das Erhitzen ist also ein Zerfall in Nickel und eine Nickel-Schwefel-Verbindung mit 26% S, also von der Zusammensetzung Ni_3S_2 , eingetreten. Die untersuchten Niederschläge bestehen somit im frischen Zustand bei Schwefelgehalten zwischen 0 und 12% aus Nickel, das auf irgendeine Weise Schwefel in sein Gitter aufgenommen hat⁷⁾, und bei Schwefelgehalten zwischen 13 und 26% aus Ni_3S_2 , das einen mehr oder minder großen Mangel an S in seinem Gitter aufweist. Chemisch-analytisch sind derartige Unterschiede natürlich nicht zu erfassen.

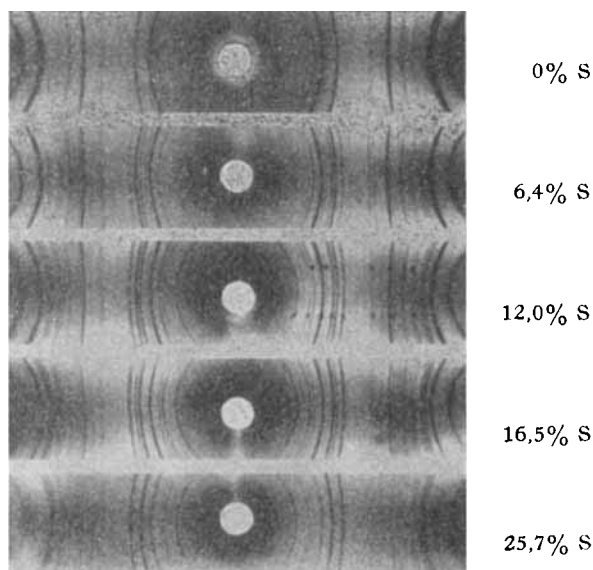


Abb. 3. Die Proben der Abb. 2 nach Erhitzen auf 300° im Vakuum. Auf dem mittleren Diagramm (12% S) sind die Interferenzlinien des Nickels durch kleine Kreise, die des Ni_3S_2 durch Kreuzchen bezeichnet.

Wie man aus Abb. 3 ersieht, tritt das Liniensystem des Ni_3S_2 um so mehr gegen das des Ni zurück, je weniger S die Proben enthalten, und umgekehrt tritt das Liniensystem des Ni um so schwächer im Verhältnis zu dem des Ni_3S_2 auf, je schwefelreicher die Proben sind. Die relativen Intensitäten der Liniensysteme sind also ein Maß für das Mengenverhältnis, und man kann durch Messung der Linienintensitäten auch quantitative Bestimmungen ausführen. Um einen Anhalt über die Genauigkeit derartiger Messungen zu geben, seien einige Zahlen angeführt. *Nahmias*⁸⁾ bestimmte nach einer von ihm angegebenen Methode den Gehalt an freiem Quarz in Kaolin bei zwei verschiedenen Röntgenanalysen des gleichen Präparates zu 47% und 55%, während der wahre Gehalt 51% betrug. *Glocker*⁹⁾ bestimmte nach seinem Verfahren in einer Mischung von $\text{NaCl}:\text{KBr} = 1:1$ in zwei unabhängigen Bestimmungen das Mischungs-

verhältnis zu 1:0,97₈ und 1:0,99₆, bei einer Mischung von $\text{CuAl}_2:\text{Al} = 1:1$ ebenfalls aus zwei unabhängigen Bestimmungen das Verhältnis zu 1:1,01₅ bzw. 1:0,99₅, und bei einer Legierung von $\text{CuAl}_2:\text{Al} (1:1)$ fand er 1:0,99₇ und 1:0,97₀. Es handelt sich bei diesen Beispielen zum Teil um Fragestellungen, die chemisch-analytisch nicht einfach zu beantworten wären.

Das *Debye-Scherrer*-Verfahren ist auch geeignet, um Mischkristallbildungen festzustellen. Man findet Mischkristalle besonders häufig bei Substanzen mit gleichem Gitterbau. Solche Substanzen liefern Röntgendiagramme, die an sich gleiche Liniensysteme aufweisen; jedoch sind die Linienlagen wegen der verschiedenen Gitterdimensionierung etwas verschieden. Bei Mischkristallbildung liegen die Interferenzlinien zwischen denen der Ausgangskomponenten, und man kann aus dem Grad der Linienverschiebung nach dem *Vegard*'schen Gesetz annähernd auf die Zusammensetzung des Mischkristalles schließen.

Ganz ähnliche Erscheinungen, nämlich Linienverschiebungen, beobachtet man auch bei anderem als mischkristallartigem Einbau von gitterfremden Bestandteilen. So vermag z. B. Graphitoxyd sehr viel Wasser in sein Gitter aufzunehmen.¹⁰⁾ Dabei findet eine Aufweitung des Gitters senkrecht zu den ausgeprägten Schichtebenen der bekannten Graphitstruktur statt, die im Graphitoxyd erhalten geblieben sind. Völlig analoge Quellungserscheinungen im Gitter findet man bei einem wichtigen Bestandteil der Bodenkolloide, dem Montmorillonit¹⁰⁾, ein Befund, der ein besonderes Licht auf die interessanten Eigenschaften dieser Substanzen wirft. Solche Gitteraufweitungen in einer bestimmten Richtung machen sich durchweg dadurch kenntlich, daß nur ein Teil der Interferenzlinien eine Verschiebung erleidet, während andere (die an Netzebenen reflektiert sind, die nicht aufgeweitet werden) ihre Lage unverändert beibehalten.

Die zuletzt behandelten Fragen führten uns auf Zusammenhänge zwischen Linienverschiebungen und Gitterveränderungen. Der Zusammenhang zwischen Lage der Interferenzlinien, also den Streuwinkeln, und dem Gitterbau läßt natürlich auch die Berechnung eines unbekannten Gitters aus dem gesamten Liniensystem eines Pulverdiagrammes zu. Insbesondere bei der Untersuchung von Metallen und Legierungen hat die Pulvermethode viele und wichtige Erkenntnisse bringen können, die vor einiger Zeit von *Dehlinger*¹¹⁾ an dieser Stelle ausführlich behandelt wurden und auf die wir daher nicht mehr einzugehen brauchen. Es handelt sich aber bei den Metallstrukturen im wesentlichen um einfach gebaute, hochsymmetrische Gitter. In solchen Fällen arbeitet das Pulververfahren eindeutig genug, um insbesondere auch im Zusammenhang mit sonstigen allgemeinen Erkenntnissen eine Strukturbestimmung zu ermöglichen. Meist ist aber die Gitterberechnung aus dem Pulverdiagramm zu vieldeutig, so daß andere Methoden herangezogen werden müssen, die unten noch zu besprechen sind.

Bevor wir dazu übergehen, sind noch zwei Bemerkungen zu machen: Es war oben ausgeführt worden, daß die Maxima der Streustrahlungsintensität mehr oder minder ausgeprägt sind, je nach dem Ordnungsgrad der Atome. Man erhält nun den Übergang vom kristallinen zum amorphen Zustand der Materie dadurch, daß man sich z. B. einen Kristall nacheinander in immer kleinere Bruchstücke aufgeteilt denkt. Eine große Zahl von Einzelkristallen in einem Pulver von etwa der Größe 10^{-5} cm geben beispielsweise Röntgendiagramme wie Abb. 3. Der einzelne Kristall enthält

⁷⁾ Daß der S nicht amorph neben Ni vorliegt, ergibt sich z. B. daraus, daß er mit CS_2 nicht extrahierbar ist.

⁸⁾ Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.), 88, 329 [1932].

⁹⁾ Z. techn. Physik 16, 421 [1934].

¹⁰⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstellung bei U. Hofmann, Kolloid-Z. 69, 351 [1934].

¹¹⁾ U. Dehlinger, diese Ztschr. 47, 621 [1934].

dabei etwa 10^9 gittermäßig geordnete Atome, er entspricht also einem ausgezeichneten Ordnungszustand. Teilt man solche Kristalle auf bis zu Einheiten, die nur etwa 50 Atome enthalten, so sind diese etwa schon vergleichbar mit großen Einzelmolekülen. Man wird also in solchen Fällen auch ähnliche Beugungserscheinungen wie bei einer amorphen Substanz mit großen Molekülen beobachten. Die Interferenzmaxima werden weniger ausgeprägt sein. Derartige Übergangszustände sind auf den ersten vier Diagrammen der Abb. 2 zu sehen. Man bemerkt, daß die Interferenzlinien von Diagramm zu Diagramm immer unschärfer werden. Dies bedeutet, daß die Kriställchen von Präparat zu Präparat kleiner und kleiner werden. Da der mathematische Zusammenhang zwischen Linienbreite und Kristallgröße bekannt ist, kann man die Unschärfe der Linien dazu benützen, um die Größe der Kriställchen zu berechnen¹²⁾. Diese Teilchengrößenbestimmungsmethode ist anwendbar auf Kriställchen, die kleiner sind als z. B. Würfel mit einer Kantenlänge von 10^{-5} cm. Ihr Meßbereich erstreckt sich also auf ein Gebiet, in dem das Mikroskop direkte Messungen nicht mehr erlaubt. Die Pulvermethode gestattet also nicht nur, die Entscheidung zwischen dem kristallinen und amorphen Zustand zu treffen, sondern auch die Übergänge zu erfassen. Daß man auf diese Weise feststellen konnte, daß früher für amorph gehaltene Substanzen, wie z. B. Ruß, kristallin sind, ist allgemein bekannt. Bezüglich der Bestimmung der Größe der Kriställchen z. B. bei Ruß und aktiver Kohle sei auf die Arbeiten von U. Hofmann¹³⁾ sowie E. Berl¹⁴⁾ und Mitarbeitern hingewiesen.

Bei der Betrachtung der Abb. 2 fällt noch auf, daß das Diagramm der Probe mit 14% S in seinen von der Mitte abgewandten Teilen eine ziemlich große diffuse Grundschwärzung liefert, die in den nachfolgenden Röntgenogrammen mehr und mehr abnimmt. Auch diese Erscheinung ist nicht zufällig, sondern hängt mit dem inneren Bau der Kristalle zusammen. Es war oben erwähnt, daß die Probe mit 26% S der Verbindung Ni_3S_2 entspricht und die Proben mit geringerem Schwefelgehalt bis herab zu 14% das Ni_3S_2 -Gitter aufweisen, in dem Mangel an Schwefel vorhanden ist. Es sind also manche Gitterpunkte, an denen S-Atome sich befinden sollten, unbesetzt. Das hat zur Folge, daß auch die Ni-Atome ihre Plätze nicht exakt besetzen, sondern teils mehr, teils weniger stark von der normalen Lage abweichen. Man spricht in solchen Fällen von Gitterstörungen oder spezieller von Gittern mit „aufgerauhten Netzebenen“, oder auch kurz von „aufgerauhten“ Gittern. Derartige Zustände machen sich dadurch bemerkbar, daß die Wechselwirkung der an den einzelnen Atomen gestreuten Strahlung nicht an allen Punkten des Gitters völlig gleichartig ist, so daß neben der Streuung unter den charakteristischen Streuwinkeln θ auch noch in andere Richtungen gestreute Intensität gelangt, daß also mit anderen Worten die Auslöschung durch Interferenz nur unvollkommen ist. Dieser Effekt muß natürlich bei den Gittern mit S-Mangel am deutlichsten auftreten im Einklang mit der Beobachtung an den abgebildeten Diagrammen. Die Intensität, die — wie man sich ausdrückt — „diffus“ gestreut wird, fehlt nun in den Interferenzlinien. Man beobachtet daher zugleich ein Abnehmen ihrer Intensität und benützt in solchen Fällen, wo die Gitterstörungen nicht so stark ausgeprägt sind wie in den besprochenen, zweckmäßig den Intensitätsabfall der Interferenzlinien als Maß für die Gitterstörungen. Derartige Gitterzustände haben Einfluß z. B. bei der Bestimmung von Lösungswärmen. Auf diesem Gebiet liegt eine Anzahl sehr interessanter Untersuchungen von R. Fricke

und Mitarbeitern¹⁵⁾ vor. Es konnte von diesen Autoren gezeigt werden, daß man beim vorsichtigen Entwässern von Hydroxyden „aufgerauhte Gitter“ erhält, die sich um einige Prozente in den Lösungswärmen vom ungestörten Gitter unterscheiden. Von den gleichen Beobachtern wurden in anderen Fällen Unterschiede in der Lösungswärme gefunden, die zum Teil auf die Kleinheit der Kriställchen — die aus der Interferenzlinienbreite bestimmt wurde — zurückzuführen war. Es ist klar, daß Gitterstörungen und sehr geringe Ausdehnung der Kriställchen eine Erhöhung der freien Energie bedeuten, die sich bei der Ermittlung der Lösungswärme bemerkbar machen muß. —

Für solche Fragen, die sich mit der Gitterbestimmung an sich und der Beantwortung damit zusammenhängender Fragen (Konstitution, Molekulargewichtsbestimmung usw.) befassen, ist — wie bereits erwähnt — die Pulvermethode nur in Ausnahmefällen allein ausreichend. Man ist da im allgemeinen zur Anwendung der nachstehend beschriebenen Methoden gezwungen.

B. Das Faserdiagramm.

Als Scherrer im Jahre 1920 Cellulosefasern röntgenographisch aufnahm, erhielt er ein Röntgenogramm, auf dem die Debye-Scherrer-Linien nicht vollständig ausgebildet waren. Die normalerweise über die Interferenzringe gleichförmig verteilte Intensität war vielmehr an einzelnen Stellen der Linien angehäuft.

Diese Diskontinuität der Intensitätsverteilung ist ein Ausdruck für eine Diskontinuität in der Mannigfaltigkeit der Kristallitlagen in den Fasern. Die Kristallite nehmen nicht mehr alle denkbaren Lagen ein wie im Pulver, sondern nur gewisse bevorzugte Lagen. In den Fasern herrscht also eine gewisse Ordnung der kristallinen Anteile. Verschiedene Arten von Ordnungen sind möglich und wurden auch beobachtet. Am häufigsten findet man, daß die Kristallite mit einer ihrer Achsen parallel der Faserachse, im übrigen aber beliebig verdreht liegen, so daß die beiden anderen Achsen in den verschiedenen Kristalliten nach beliebig verschiedenen Richtungen weisen. Man nennt diese Art der Ordnung, da sie zuerst bei Naturfasern gefunden wurde, Faserstruktur und die zugehörigen Röntgenogramme Faserdiagramme.

Das allgemeine Aufnahmeverfahren besteht darin, daß man den Röntgenstrahl senkrecht auf die Faserachse fallen läßt und die gestreute Strahlung auf einer gleichfalls senkrecht zum Strahl stehenden, ebenen, photographischen Schicht auffängt. Bei dieser Versuchsanordnung sind die Debye-Scherrer-Linien Kreise. Wie man aus den Abbildungen von Faserdiagrammen sieht, sind alle Intensitätshäufungen oder Interferenzen auf diesen Kreisen angeordnet, aus denen sie ja hervorgegangen sind. Man kann aber die Interferenzen außerdem noch in anderer Weise zu Kurven zusammenfassen, die man „Schichtlinien“ nennt. Diese Schichtlinien sind Hyperbeln oder Gerade, je nachdem, ob man eine ebene photographische Schicht verwendet, wie es bei Faserdiagrammen üblich ist, oder einen zylindrisch gekrümmten Film wie beim Debye-Scherrer-Verfahren. Die Abb. 4 zeigt ein Faserdiagramm der Cellulose mit eingezeichneten Debye-Scherrer-Kreisen und Schichtlinien. Die Interferenzen sind nicht sehr scharf ausgeprägt, denn die Kristallite sind klein. Sie sind ferner in Richtung der Debye-Scherrer-Kreise sichelförmig verzerrt, weil die Parallelisierung der Kristallite unvollkommen ist. Tatsächlich erscheinen bei Faserdiagrammen mit zunehmendem Ordnungsgrad innerhalb der Faser alle Übergänge von einer Andeutung stellenweiser Häufung der Intensität der Ringe bis

¹²⁾ Vgl. R. Brill, Kolloid-Z. **69**, 301^{*} [1934].

¹³⁾ U. Hofmann u. D. Wilm, Z. physik. Chem. Abt. B. **18**, 401 [1932].

¹⁴⁾ Berl, Andress, Reinhardt u. Herbert, Z. physik. Chem. Abt. A. **158**, 273 [1932].

¹⁵⁾ Vgl. R. Fricke, Kolloid-Z. **69**, 312 [1934], ferner R. Fricke u. P. Ackermann, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 630 [1934], Z. anorg. allg. Chem. **214**, 177 [1933]; R. Fricke u. J. Lücke, Z. physik. Chem. Abt. B. **23**, 319 [1933].

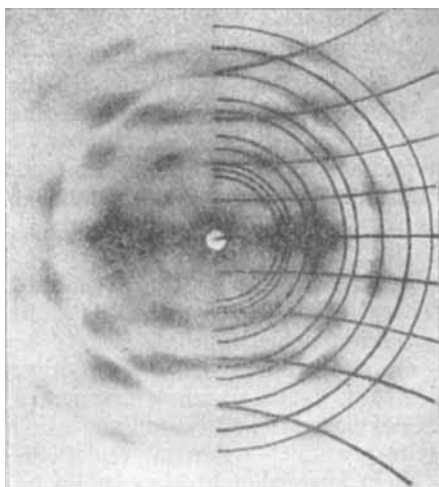


Abb. 4. Faserdiagramm von Cellulose, in dessen einer Hälfte Debye-Scherrer-Kreise und Schichtlinien (Hyperbeln) eingezeichnet sind.

dem Debye-Scherrer-Verfahren. Für die in der Tabelle 2 aufgezählten Faserstoffe fand man nachstehende Daten¹⁶⁾:

Tabelle 2.

	Identitätsperiode längs der Faserachse in Å
Cellulose, Hydratcellulose u. a. Cellulose- derivate	10,3
Chitin	10,4
Haar oder Wolle, normal („ α -Keratin“)...	5,1
Haar, gedehnt („ β -Keratin“)	6,8
Seidenfibroin	7,0
Fibrin	6,7
Sehne und gedehnte Gelatine	8,4
Kautschuk, gedehnt	8,1
Polychloropren, gedehnt	4,8
Guttapercha und Balata	4,8
Polyvinylalkohol, gedehnt	2,7

¹⁶⁾ Meyer u. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, 1930; Astbury, Fundamentals of Fibre Structure, 1933; Hess u. Trogus, Ergebn. techn. Röntgenkunde IV, 21 [1934]; Halle, Kolloid-Z. 69, 324 [1934]; Katz, Die Röntgenspektrographie als Untersuchungsmethode bei hochmolekularen Substanzen, bei Kolloiden und bei tierischen und pflanzlichen Geweben, Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. II, Teil 3, Heft 6 (Lieferung 436), 1934.

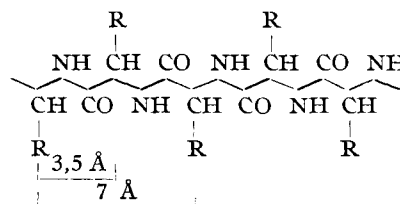
zu praktisch punktförmigen Interferenzen.

Aus dem Abstand der Schichtlinien kann man den Abstand identischer Gitterpunkte in Richtung der Faserachse, ihre sogenannte „Identitätsperiode“, bestimmen. Diese Bestimmung ist eindeutig und exakt. Die Sicherheit, mit der die Identitätsperiode längs der Faserachse gefunden werden kann, ist ein ganz wesentlicher Vorteil gegenüber

Man sieht aus der Tabelle, daß innerhalb mancher Stoffgruppen die Identitätsperioden übereinstimmen. So findet man ähnliche Werte für Cellulose, ihre Derivate und Chitin, ferner für Seidenfibroin, Fibrin und β -Keratin oder für Polychloropren, Guttapercha und Balata. Diese Tatsache legte die Vermutung nahe, daß die Ähnlichkeiten in der Periodenlänge mit Ähnlichkeiten im chemischen Aufbau zusammenhängen, was sich auch bestätigte. Alle diese Stoffe sind hochpolymere Verbindungen, und eingehende Untersuchungen ergaben, daß man es hier stets mit kettenförmigen Molekülen zu tun hat, welche in den die Faser aufbauenden Kriställchen mit ihrer Längsausdehnung parallel zur Faserachse liegen. Dadurch, daß sich z. B. bei den Cellulosederivaten die Cellobiosegruppe, bei den Eiweißkörpern die Gruppe $\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{R})\cdot\text{CO}$ und bei den kautschukähnlichen Verbindungen der Isoprenrest im Kettenmolekül regelmäßig wiederholen, erweist sich die Länge dieser Gruppe oder ihr ganzzahliges Vielfaches als Identitätsperiode.

Die Identitätsperiode der Cellulose entspricht der Länge einer Cellobiosegruppe, also zweier Glucoseringe von je 5,15 Å. Die bekannte Kettenstruktur von Glucoseringen muß bei allen Derivaten vorliegen, welche röntgenographisch die gleiche Identitätsperiode zeigen; bei solchen Derivaten ist also die Molekülstruktur längs der Kette intakt geblieben. Auch das Chitin ist nach seinem Faserdiagramm als ein dem Cellulose analog gebauter Stoff aufzufassen, in dem Glucosaminringe an Stelle der Glucoseringe getreten sind.

In Faserdiagrammen von Gerüsteiweißen begegnen wir häufig Identitätsperioden von dem 2- oder einem anderen geradzahligem Vielfachen von etwa 3,5 Å. Diese Zahl ist als Länge eines Aminosäureesters in der Polypeptidkette zu deuten, die je nach der Natur der Radikale R als doppelte oder mehrfache Periode auftreten kann.



Im Seidenfibroin, dessen kristalliner Bestandteil Glycyl-d-Alanin ist, hat man für R abwechselnd H und CH_3 zu setzen, die Identitätsperiode ist $2 \cdot 3,5 = 7,0$ Å. Beim Vogelkeratin ist entsprechend einer Periode von 24,8 Å eine Wiederholung gleicher Radikale nach einer Gruppe von acht anzunehmen. Die charakteristische Länge beträgt hier allerdings nur 3,1 Å, offenbar weil die zickzackförmige Hauptkette infolge von Anziehung zwischen den längeren Seitenketten durch Zusammenschieben etwas kontrahiert ist. Durch Dehnen läßt sie sich auseinanderziehen bis zu einer Länge von 3,3 Å pro Identitätsperiode.

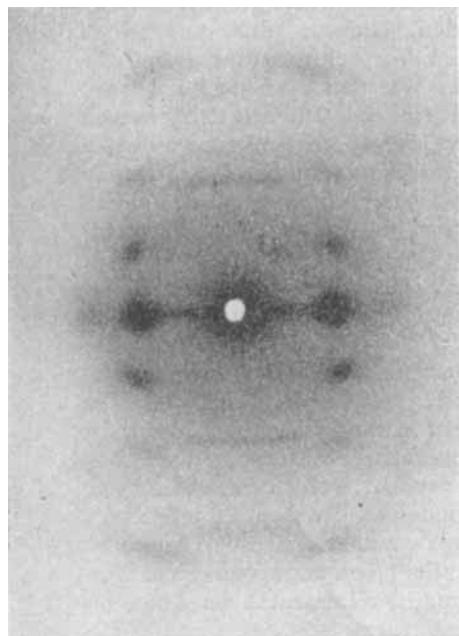


Abb. 5. Faserdiagramm von Seidenfibroin nach Astbury (J. Text. Inst. 23, 117 [1932]).

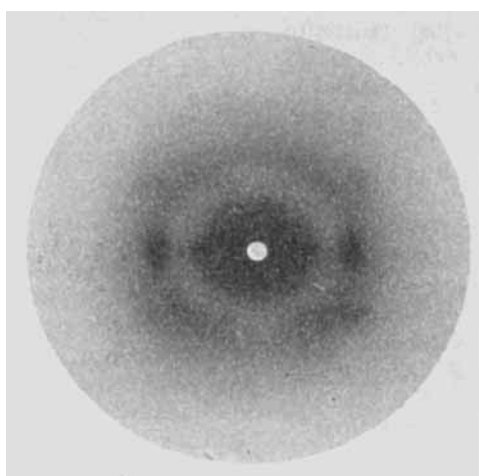


Abb. 6. Faserdiagramm von gedehntem Haar (β -Keratin) nach Astbury, ebenda.

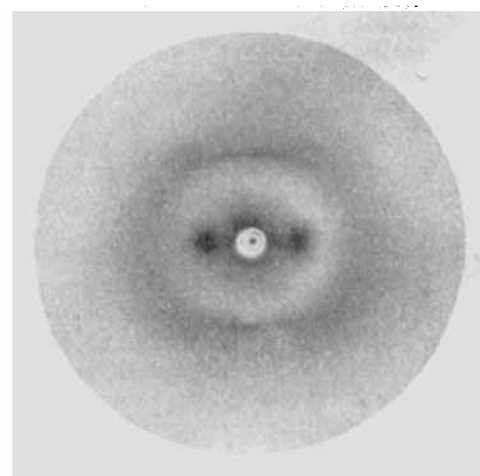
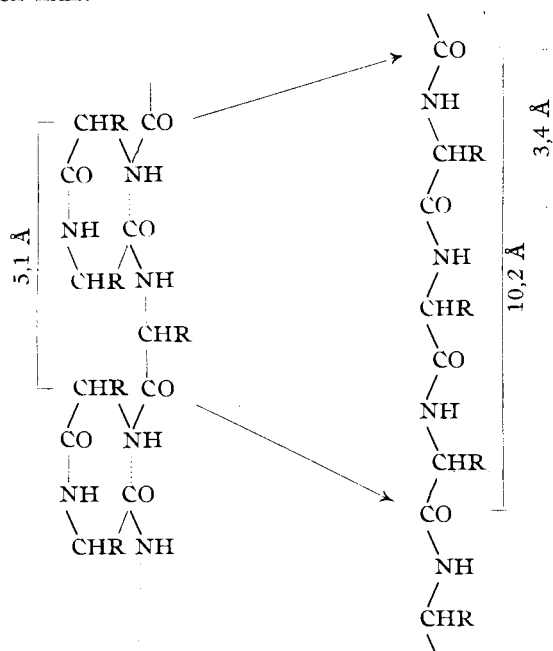


Abb. 7. Faserdiagramm von Wolle (α -Keratin) nach Astbury, ebenda.

Astbury entdeckte, daß Haar und Wolle nach dem Dehnen ein neues Faserdiagramm geben, welches beim Entspannen in das alte Diagramm zurückgeht, vgl. die Abb. 5, 6, und 7. Die Identitätsperiode des gedehnten Haares ist nahezu die gleiche wie im Seidenfibroin. Die Polypeptidkette muß sich also im normalen Haar als elastisches Kettenmolekül in kontrahiertem Zustand („ α -Keratin“) befinden und wird beim Dehnen zur offenen Polypeptidkette („ β -Keratin“) auseinandergezogen. Die Kontraktion zum α -Keratin ist so groß, daß ein Einrollen der Kette gemäß folgender Formulierung Astburys angenommen werden muß.



Neuerdings sind am Eiweiß des Muskels, dem Myosin, dieselben Perioden wie bei den Keratinen gefunden worden. Sowohl Keratin wie Myosin zeigen außerdem bei Dampfbehandlung eine dritte „überkontrahierte“ Form mit anderen kristallographischen Abständen, die wahrscheinlich für die Struktur der Muskelfaser charakteristisch ist¹⁷⁾. Die abweichenden Identitätsperioden von Gelatine und Sehne sind noch nicht restlos geklärt.

Kautschuk und gewisse synthetische Kautschuke, z. B. Polychloropren und Polybromopren, geben nur im gedehnten Zustand ein Faserdiagramm, ungedehnt erscheinen sie röntgenographisch amorph. Bei Kautschuk einerseits, Polychloropren, Guttapercha, Balata andererseits ergibt sich aus der Länge der Identitätsperioden, daß Kautschuk in der cis-Form polymerisiert, während bei den anderen Stoffen, wie die Strukturformel zeigt, trans-Stellung der Valenzen angenommen werden muß.

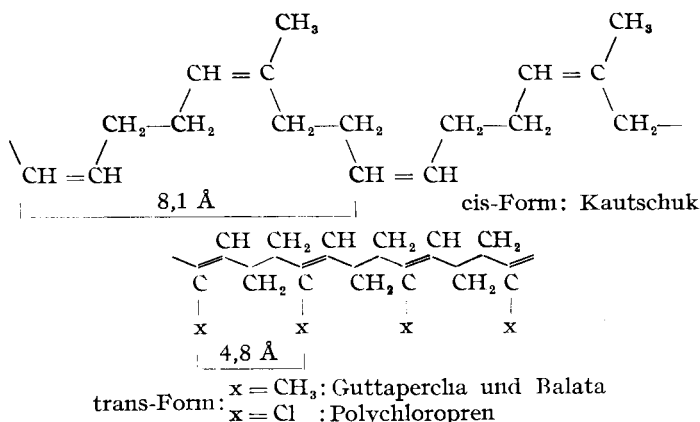


Abb. 8 zeigt das Faserdiagramm des gedehnten Polybromoprens.

Die angeführten Beispiele sollen zeigen, daß schon die Kenntnis der einen Größe, welche das Faserdiagramm exakt

liefert, genügt, um wichtige Anhaltspunkte über Molekülstrukturen und Konfigurationen komplizierter Stoffe zu erhalten. Weitere Aussagen lassen sich aus dem Faserdiagramm nicht mit annähernd der Sicherheit gewinnen, mit der die Identitätsperiode längs der Faserachse bestimmbar ist. Deswegen soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Das Faserdiagramm ist demnach ohne Zweifel ein wertvolles Hilfsmittel chemischer Forschung gerade bei komplizierten Stoffen, über deren Feinbau man aus Debye-Scherrer-Diagrammen nur wenig erfahren könnte. Außerdem gibt es eine Handhabe zur visuellen Diagnostik oder Identifizierung. Auch Reaktionen lassen sich nach diesem Verfahren studieren. Sowohl die Quellung der Cellulose in konzentrierten wäßrigen Lösungen von Säuren, Salzen und Basen, die zu Additionsverbindungen führt, als auch chemische Umsetzungen wie Methylierung, Nitrierung und Acetylierung vollziehen sich „topochemisch“ unter Erhaltung der Faserform und in Dimensionen senkrecht zur Achse. Das Faserdiagramm der Reaktionsprodukte erscheint neben dem des Ausgangsproduktes, auf dessen Kosten es sich mit fortschreitender Reaktion mehr und mehr ausprägt. Hess und Trogus haben bei vielen Celluloseverbindungen mehrere Modifikationen röntgenographisch feststellen können. Nichts kann die Nützlichkeit röntgenographischer Untersuchung der Faserstoffe und ihrer Reaktionen in Kürze besser veranschaulichen, als die Mannigfaltigkeit der Faserdiagramme von Cellulosederivaten, von denen hier als kleinste Auswahl die Bilder von zwei Nitrocellulosen wiedergegeben sind.

Aufnahmen von Faser-Diagrammen sind keineswegs auf organische Stoffe beschränkt, auch anorganische Fasern wie Asbest lassen sich vorteilhaft damit untersuchen. Ähnliche Kristallit-anordnungen wie in der Faser entstehen auch in Metallen,

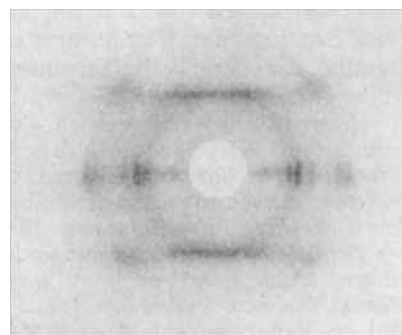


Abb. 8.
Faserdiagramm von gedehntem Polybromopren. Aufnahme von Kenney (Carothers u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 55, 790 [1933]).

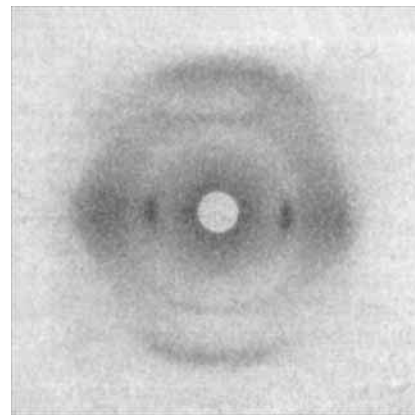


Abb. 9. Faserdiagramm der Dinitrocellulose nach Hess und Trogus, Ergebn. techn. Röntgenkunde IV, 38 [1934].

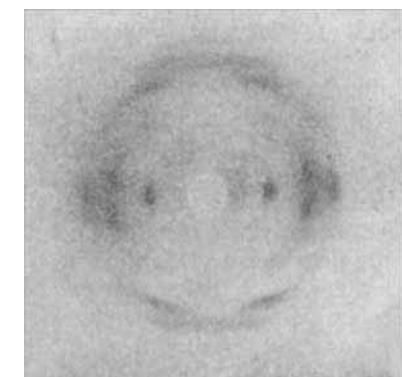


Abb. 10. Faserdiagramm der Trinitrocellulose nach Hess und Trogus, ebenda.

¹⁷⁾ Astbury u. Dickinson, Nature, London 135, 95 [1935].

z. B. beim Ziehen von Drähten. Daher spielt das Verfahren beim Studium der Verformung und Rekristallisation der Metalle, die den Techniker interessiert, eine bedeutende Rolle.

Auch mag erwähnt werden, daß sich längliche Kristalle, wenn sie zur Aufnahme nach dem im nächsten Abschnitt besprochenen Drehkristallverfahren wegen ihrer Kleinheit ungeeignet sind, mitunter zu faserähnlichen Aggregaten orientieren lassen, die gute Faserdiagramme liefern.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß Kristallitanordnungen anderer Art auch zu speziellen Röntgenogrammen führen, die den Pulveraufnahmen überlegen sind und von Fall zu Fall besondere Aussagen gestatten. So ließen sich z. B. die Moleküllängen normaler Kohlenwasserstoffe und Fettsäuren röntgenographisch aus dünnen Filmen bestimmen, in denen die Kristallite sich senkrecht oder in einem bestimmten Winkel zur Oberfläche orientiert hatten¹⁸⁾.

C. Drehkristallverfahren.

Um auf röntgenographischem Wege die Strukturformel einer Verbindung vollständig zu ermitteln, muß man die Gitterstruktur ihrer Kristalle bis ins einzelne quantitativ bestimmen. Dabei hat man schrittweise vorzugehen. Zunächst sei daran erinnert, daß jeder Kristall die dreidimensionale Wiederholung eines „Musters“ darstellt. Der kleinste Raum, der schon all das enthält, was durch Wiederholung den ganzen Kristall aufbaut, gewissermaßen das räumliche Muster des Kristallgitters, heißt der „Elementarkörper“. Die Bestimmung der Gitterstruktur läuft also auf eine Bestimmung des Elementarkörpers hinaus. Als ersten Schritt muß man seine Dimensionen, also die Identitätsperioden in Richtung seiner 3 Kanten, messen. Der zweite Schritt gilt der Feststellung aller Symmetrieeigenschaften, der Symmetrie des Elementarkörpers. Als dritter und letzter Schritt bleibt die Aufgabe, die Atomalagen in diesem Raume festzulegen.

Die Dimensionen des Elementarkörpers sind charakteristisch für das ganze Gitter. Infolgedessen sind sie maßgebend für die Gesamtheit der möglichen Streuwinkel, wie man sie z. B. aus einem Pulverdiagramm bestimmen kann. Jedoch wurde schon oben erwähnt, daß die Berechnung des Gitters aus dem Liniensystem des Pulverdiagramms insbesondere bei nicht sehr hochsymmetrisch kristallisierenden Stoffen vieldeutig ist. Bei der Beschreibung des Faserdiagramms ergab sich aber, daß die Bestimmung der Identitätsperiode längs der Faserachse aus dem Schichtlinienabstand eindeutig gelingt. Es liegt nahe, diese Eigenschaft des Faserdiagramms möglichst weitgehend zu Strukturbestimmungen zu gebrauchen. In der Faser liegen die Kristallite mit einer Achse parallel zur Faserachse, im übrigen aber beliebig um diese verdreht. Dieselbe Lagemannigfaltigkeit läßt sich mit einem einzigen Kristall erzielen, wenn man ihn während der Röntgenaufnahme kontinuierlich dreht. Wählt man als Drehachse eine kristallographisch ausgezeichnete Richtung, so erhält man ein dem Faserdiagramm vollständig analoges Röntgenogramm mit Schichtlinien, das man wegen der verschiedenen Herstellungsart „Drehkristalldiagramm“ oder wegen der Wichtigkeit der Schichtlinien „Schichtliniendiagramm“ nennt. Zum „Drehkristallverfahren“ benötigt man also Einkristalle. Die besondere Bedeutung dieses Verfahrens liegt darin, daß man den Einkristall um beliebige kristallographisch ausgezeichnete Richtungen drehen kann. Stellt man sich z. B. von einer Substanz drei Drehkristalldiagramme her, bei denen jeweils eine von drei kristallographischen Achsen als Drehachse eingestellt wird, so lassen sich aus diesen Aufnahmen die Identitätsperioden in Rich-

tung dieser Achsen und damit die Dimensionen des Elementarkörpers sicher bestimmen.

Üblicherweise werden beim Drehkristallverfahren die gestreuten Strahlen auf einem zylindrisch gekrümmten Film wie beim *Debye-Scherrer*-Verfahren aufgefangen. Daher bilden sich die Schichtlinien nicht als Hyperbeln, sondern (nach dem Abrollen des Films) als horizontale Gerade ab, wie es ein beliebig herausgegriffenes Drehkristalldiagramm in Abb. 11 zeigt. Ein weiterer bei der Betrachtung der Diagramme im Vergleich zu Faserdiagrammen auffallender Unterschied ist gleichfalls nicht prinzipieller Art. Das Drehkristalldiagramm enthält schärfere Interferenzpunkte, da die Unvollkommenheiten der Faser wegfallen.

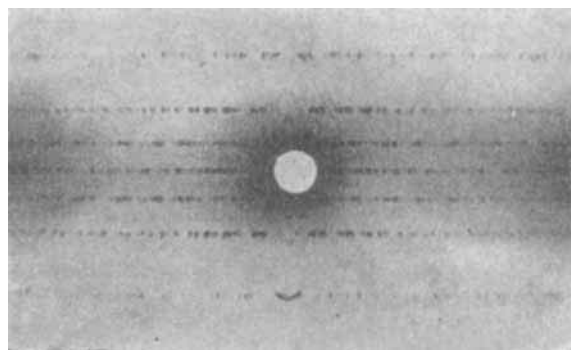


Abb. 11. Drehkristalldiagramm von Meso-2,3-Diaminobutandichlorhydrat.

Aus der ersten Feststellung der Größe des Elementarkörpers folgt die Möglichkeit der *röntgenographischen Molekulargewichtsbestimmung*, wenn die Dichte bekannt ist oder die Möglichkeit der Dichtebestimmung, wenn man Molekulargewicht oder Summenformel kennt; denn aus den Dimensionen des Elementarkörpers ergibt sich sein Volumen, aus Volumen und Dichte sein Gewicht. Das Gewicht des Elementarkörpers ist aber gleich dem maximalen Gewicht des Moleküls oder einem ganzzahligen Vielfachen des Molekulargewichts, da nur ganze Moleküle im Elementarkörper eingeschlossen sein können¹⁹⁾. Derartige Feststellungen sind mitunter sehr wertvoll, wenn Molekulargewichtsbestimmungen nach üblichen Methoden versagen.

Diese noch wenig ausgenutzte Möglichkeit röntgenographischer Molekulargewichtsbestimmung haben z. B. *Bernal* und *Crowfoot*²⁰⁾ neuerdings herangezogen. Ihnen ist es geglückt, Drehkristalldiagramme von rhomboedrischen Pepsin- und Insulinkristallen aufzunehmen. Die Dimensionen der Elementarkörper seien hier, bezogen auf hexagonale Achsen, angegeben.

	a	c	Molekulargewicht röntgenographisch
Pepsin	67 Å	461 Å	40 000
Insulin	74,7 Å	30,6 Å	37 200

Die Elementarzellen sind sehr groß. Die daraus ermittelten Molekulargewichte kommen für Insulin nahe an den von *The Svedberg* mit der Ultrazentrifuge gefundenen Wert 34 500 heran und machen für Pepsin einen mit *Svedbergs* Messungen übereinstimmenden Wert sehr wahrscheinlich. Die Moleküle haben die Form abgeplatteter Kugeln und scheinen selbst wieder periodisch aufgebaut zu sein.

Auch an einigen Metallverbindungen der Phthalocyanine, einem neuen Typ synthetischer Farbstoffe, war

¹⁸⁾ Vgl. *A. Müller*, J. chem. Soc. London **123**, 2043 [1923], **127**, 599 [1924]; *J.-J. Trillat*, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **180**, 280, 1329, 1838 [1925]; **181**, 504, **182**, 843 [1926], und viele andere, siehe Sammelreferat, Kolloid-Z. **56**, 77 [1931].

¹⁹⁾ Als einzige Ausnahme treten bei den Hochpolymeren die Grundmoleküle, aus denen sie polymerisiert sind, an Stelle der Moleküle.

²⁰⁾ *Bernal* u. *Crowfoot*, Nature, London **133**, 794 [1934]; *Crowfoot*, ebenda **135**, 591 [1935].

die röntgenographische Molekulargewichtsbestimmung erfolgreich. Der chemisch-analytisch gefundene Prozentgehalt an Metall gab das minimale Molekulargewicht der Verbindung, da mindestens ein Atom Metall im Molekül enthalten sein muß. Die Röntgenanalyse lieferte das maximale Gewicht des Moleküls, das mit dem minimalen übereinstimmte, und somit das wirkliche Molekulargewicht darstellt, welches der Formel $C_{32}H_{16}N_8M$ entsprach ($M = \text{Metall: Ni, Cu, Pt}$)²¹⁾.

Auf die Bestimmung der Größe des Elementarkörpers folgt als nächster Schritt die Feststellung seiner Symmetrieeigenschaften. Durch die Abmessungen des Elementarkörpers ist für das betreffende Kristallgitter eine bestimmte Anzahl möglicher Streuwinkel gegeben. Genau so, wie nun mit zunehmendem Ordnungsgrad beim Übergang Gas—Flüssigkeit—fester (kristalliner) Stoff die Richtungen, nach denen Röntgenstrahlen gestreut werden können, immer mehr eingeengt werden, wird die Zahl der möglichen Streuwinkel weiter vermindert, je höher die Symmetrie des Elementarkörpers ist. Es ist daher (innerhalb einer Kristallklasse) möglich, aus einer Statistik jener Interferenzrichtungen (Streuwinkel), die nach den Abmessungen des Elementarkörpers vorhanden sein könnten, die aber auf den Röntgenogrammen nicht gefunden werden, die Symmetrieeigenschaften des Elementarkörpers festzustellen.

Es ist klar, daß die Symmetrie des Elementarkörpers nur durch die symmetrische Anordnung der in ihm vorhandenen Atome hervorgerufen wird. Daher kann man aus der Symmetrie des Elementarkörpers die Symmetrie der darin enthaltenen Atomanordnungen oder Moleküle bestimmen, deren Kenntnis allein mitunter schon genügt, um zwischen verschiedenen möglichen Strukturen zu entscheiden. So folgte z. B. aus der Symmetrie des Elementarkörpers von Eisennonacarbonyl $Fe_2(CO)_9$, daß die neun CO-Gruppen Eckpunkte zweier Oktaeder bilden, die eine Oktaederfläche gemeinsam haben. In der Abb. 12 des Strukturmodells liegt diese Fläche in halber Höhe, während sich die Eisenatome in ein Viertel und drei Viertel der Höhe des Modells befinden. Die Formel ist demnach komplex zu schreiben²²⁾:

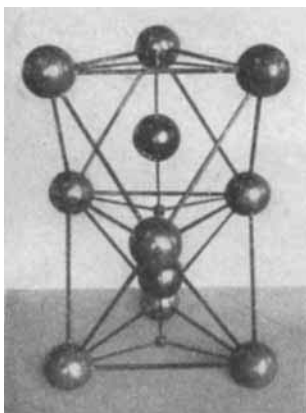
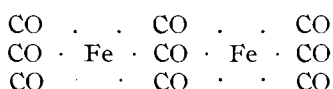
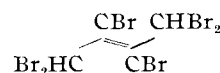


Abb. 12. Strukturmodell des Eisennonacarbonyls.

Die Bestimmung der Symmetrie des Elementarkörpers bei einem Hexabrombutylen ergab, daß der höherschmel-

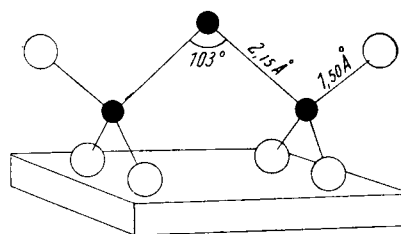
zenden zweier isomerer Verbindungen die symmetrische Strukturformel und trans-Konfiguration zukommt²³⁾:



Um die ausgelöschten Interferenzen mit besonderer Sicherheit feststellen zu können, bedient man sich zweckmäßig spezieller Verfahren (*Weissenberg, Schiebold, Sauter*), deren Besprechung hier übergangen werden darf, da sie im Prinzip nur zweckmäßige Variationen des Drehkristallverfahrens sind.

Das letzte Ziel der Kristallstrukturanalyse, die genaue Bestimmung der Schwerpunktslagen aller einzelnen Atome relativ zueinander, die bei Molekülgittern der Bestimmung der Molekülstruktur gleichkommt, ist nicht mehr allein auf Grund der Lagen der Interferenzen durchzuführen, von denen bis jetzt lediglich die Rede war. Man braucht dazu auch noch die Kenntnis der Intensitäten der einzelnen Interferenzen. Aus diesen ermittelt man die Schwerpunktslagen der einzelnen Atome auf folgendem Wege. Für die verschiedenen mit der Symmetrie des Elementarkörpers verträglichen Atomlagen berechnet man probeweise die Intensitäten der beobachteten Röntgeninterferenzen. Diejenige Kombination von Atomlagen, die eine einwandfreie Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Röntgenintensitäten zeigt, ist die richtige.

Da die Intensitäten der Röntgeninterferenzen bereits gegen geringe Verschiebungen von Atomen ziemlich empfindlich sind, genügt bei diesem Verfahren im allgemeinen schon eine verhältnismäßig rohe Bestimmung der Intensitäten, häufig nur eine visuelle Schätzung. Wenn man nur eine hinreichend große Anzahl von Interferenzintensitäten berücksichtigt, ist daher im allgemeinen eine wirklich gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment nur bei einer einzigen Kombination von Atomlagen möglich. Das Verfahren ist demnach hinreichend eindeutig. Auf diese Weise wurden bisher fast alle Strukturbestimmungen durchgeführt wie etwa, um nur ein Beispiel zu nennen, die Strukturanalyse des Kaliumtrithionats von *Zachariasen*²⁴⁾. Die Stereoformel und die Dimensionen des Säureradikals gibt Abb. 13 wieder.


Abb. 13. Struktur des Trithionat-Radikals in $K_2S_4O_6$. Die kleinen ausgefüllten Kreise stellen die Schwefelatome, die anderen größeren Kreise die Sauerstoffatome dar. Nach *Zachariasen*, Z. Kristallogr. Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **89**, 529 [1934].

Mitunter ist für die Strukturermittlung schon die Kenntnis der Lagen einiger weniger Atome im Molekül von Wichtigkeit, die sich durch ihr Gewicht von den anderen wesentlich unterscheiden. Die Lokalisation derartiger markanter Atome ist besonders einfach. So konnten z. B. *Bernal* und *Crowfoot*²⁵⁾ schon an Hand einer Schätzung einiger Intensitäten schließen, daß im Vitamin-B₁-Chlorhydrat $C_{12}H_{18}O_2N_4S_2HCl$ das Schwefel- und das Chloratom nicht beide an den Enden des Moleküls liegen können. *Saville* und *Shearer*²⁶⁾ konnten auf ähnliche Weise in einer ganzen Reihe unsymmetrischer Dialkylketone den Ort der Carbonylgruppe genau angeben.

²¹⁾ J. M. Robertson, *Linstead* u. *Dent*, ebenda **135**, 506 [1935]; J. M. Robertson, J. chem. Soc. London **1935**, 615.

²²⁾ Brill, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **65**, 85 [1927].

²³⁾ Eissner u. Brill, ebenda **79**, 430 [1931], **81**, 316 [1932].

²⁴⁾ Zachariasen, ebenda **89**, 529 [1934].

²⁵⁾ Bernal u. Crowfoot, Nature, London **131**, 911 [1933].

²⁶⁾ Saville u. Shearer, J. chem. Soc. London **127**, 591 [1925].

D. Die Fourier-Analyse der Kristallstruktur.

Liefert nun eine verhältnismäßig grobe Intensitätsbetrachtung bereits mit ziemlicher Genauigkeit die Lagen der Atomschwerpunkte, so ist es klar, daß durch exakte Messung der absoluten Intensität der Röntgeninterferenzen noch genauere Aussagen über die Verteilung der streuenden Materie im Kristall zu erzielen sind. Wie in der Einleitung dargelegt wurde, werden die Röntgenstrahlen an den Elektronen der Atome gestreut. Die Intensität der gestreuten Strahlung hängt daher nur von der Verteilung der streuenden Elektronen ab. Daraus geht hervor, daß man aus den Intensitäten der gestreuten Strahlen nicht nur die Lage der Atomschwerpunkte, sondern darüber hinaus prinzipiell die Verteilung der Elektronen im Kristallraum oder mit anderen Worten die von Ort zu Ort variierende Elektronendichte des Kristalls für jeden Punkt berechnen kann. Zu diesem Zwecke ist es aber meist unerlässlich, die Intensitäten der Interferenzen quantitativ und absolut zu messen. Das geschieht mit besonderen photographisch-photometrischen Methoden oder besser mit einer Ionisationskammer.

Das Verfahren wurde von *W. H. und W. L. Bragg* eingeführt und in deren Schule ausgearbeitet. Es benutzt, da es sich im Kristall um periodische Wiederholung der Elektronenanordnung (Elektronendichte) und bei der Überlagerung von Röntgenstrahlen um periodische Vorgänge (Wellen) handelt, periodische Reihen, die von *Fourier* zuerst entwickelt wurden und zur Analyse aller periodischen Zustände dienen können.

Eine grundsätzliche Schwierigkeit des Verfahrens besteht aber darin, daß man zur Aufstellung der *Fourier*-Reihen nicht direkt die Intensitäten, sondern die Amplituden der unter den verschiedenen Beugungswinkeln gestreuten Röntgenstrahlen benötigt. Da die Intensitäten, die allein der Messung zugänglich sind, die Quadrate der Amplituden darstellen, lassen sich aus ihnen die Amplituden zwar der Größe nach, jedoch nicht den Vorzeichen nach ermitteln. Die Vorzeichenbestimmung kann z. B. durch Kombination mit dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Verfahren, durch Austausch von Atomen verschiedenen Gewichts, sofern ein solcher ohne Änderung der Struktur möglich ist und dergleichen mehr geschehen. Das Endergebnis ist trotz der anfänglichen Unsicherheit betreffs der Vorzeichen von präzisionsmäßiger Genauigkeit, wenn die absoluten Intensitätsmessungen für alle maßgebenden Interferenzen genau ausgeführt werden.

Die Ergebnisse sind auch anschaulich darstellbar. Zu welchen interessanten Schlüssen sie führen, sei an Hand einiger Beispiele besprochen.

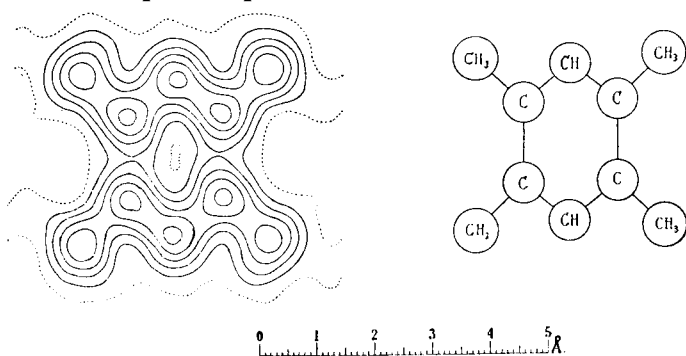


Abb. 14. Links: Ausschnitt aus einer Projektion der Elektronendichte im Durolkristall auf eine Grundebene der Elementarzelle. Die „Höhenlinien“ bedeuten einen Zuwachs um 1 Elektron pro Å². (Erste Linie mit der Elektronendichte 1 punktiert.) — Rechts: Projektion als Kugelmodell zum Vergleich. Nach *J. M. Robertson*, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 142, 666 [1933].

Die Bestimmung der Elektronendichte für jeden Punkt des Elementarkörpers erübrigt sich meistens. Statt dessen berechnet man die Projektion der Elektronendichte auf kristallographisch ausgezeichnete Ebenen. Punkte gleicher Elektronendichte werden etwa wie Punkte gleicher Höhe in einer Landkarte durch „Höhenlinien“ verbunden. Als Beispiel betrachten wir die Analyse eines Kristalles von Tetramethylbenzol oder Durol. Die linke Seite der Abb. 14 zeigt die Projektion eines Durolmoleküls auf eine Grundfläche des Elementarkörpers. Wir sehen, wie die Atome oder Atomgruppen sich als Häufungen der Elektronendichte wie „Berge“ herausheben. Auf der rechten Seite ist die bisher übliche Darstellung der Struktur zum Vergleich abgebildet. Zu berücksichtigen ist, daß die Ebene des Moleküls geneigt zur Projektionsebene steht und daher die Dimensionen des Benzolrings verzerrt erscheinen. Die wahren Abstände und Valenzwinkel erhält man durch

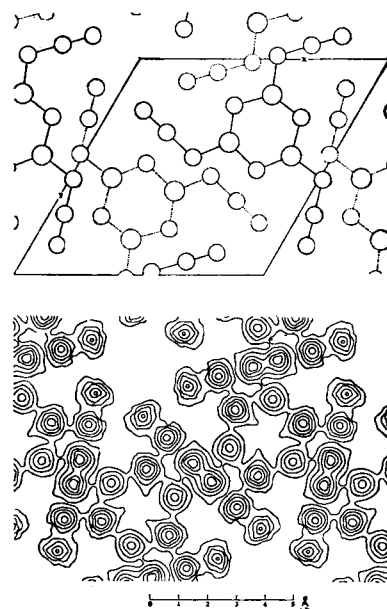


Abb. 15. Unten: Projektion der Elektronendichte im Kristall von Cyanursäuretriazid. — Oben: Projektion der in verschiedenen Höhen liegenden Moleküle als Kugelmodelle zum Vergleich. Nach *E. Knaggs*. (Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 150, 593 [1935].)

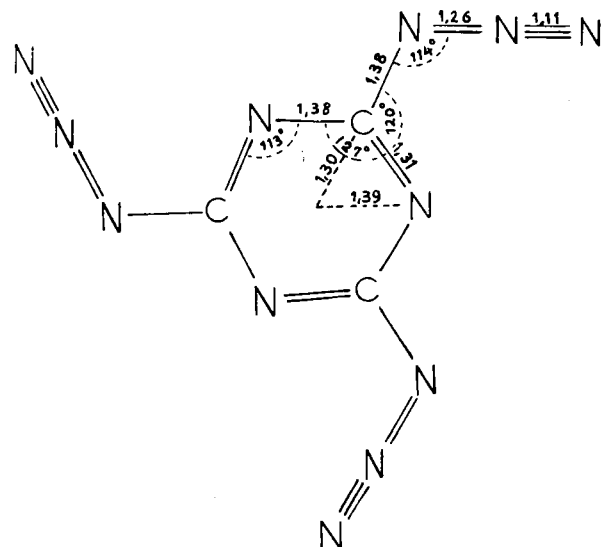


Abb. 16. Struktur und Dimensionen des Moleküls von Cyanursäuretriazid. Nach *E. Knaggs*, ebenda.

einfache Projektion auf die Molekülebene. Daraus ergibt sich ein regelmäßiges Sechseck mit der Seitenlänge 1,41 Å. Die Methylgruppen sind interessanterweise auseinandergedrängt (gespreizt) in Richtung der unsubstituierten Stellen des Ringes. Die Abweichung von der symmetrischen Lage beträgt 30°. Durch Projektion des Inhaltes des Elementarkörpers in andere Richtungen läßt sich das Molekül gewissermaßen von allen Seiten anschauen und (in praxi auf 1—2%) genau ausmessen.

E. Knaggs konnte mit Hilfe dieser Methode Kristalle des explosiven Cyanursäuretriazids C_3N_3 vollständig analysieren²⁷⁾. Abb. 15 gibt eine Projektion des Kristalls senkrecht zu einer Ebene des Elementarkörpers wieder. Auf den ersten Blick heben sich die Sechsringe der Moleküle heraus. Da in dieser Projektionsrichtung Moleküle, die in verschiedener Höhe liegen, sich zum Teil überdecken, tritt die Azidgruppe nicht deutlich hervor, ist aber leicht (unter Berücksichtigung anderer Projektionsrichtungen) aus dem Höhenlinienbild herauszuschälen, wie es im oberen Teil der Abb. 15 angedeutet ist, in dem Moleküle in verschiedener Höhe durch punktierte und ausgezogene Linien unterschieden sind. Die Struktur des Moleküls ist in Abb. 16 mit allen Dimensionen angegeben. Die Stickstoffatome der Azidgruppe sind auf einer geraden Linie angeordnet. Die äußeren stehen der dreifachen Bindung gemäß am nächsten zusammen. Der nächstgrößere Abstand entspricht der Doppelbindung zwischen zwei Stickstoffatomen. Der Abstand C—N im Ring und in der Seitenkette ist gleich. Im Ring wechseln Doppelbindung und einfache Bindung, kleinere und größere Abstände; er ist kein regelmäßiges Sechseck, sondern hat nur dreizählige Symmetrie. Die Doppelbindungen in diesem Ring sind nicht „fließend“, sondern fixiert.

Tabelle 3.

Beispiele röntgenographisch gefundener Atomabstände in organischen Verbindungen.

	Abstand in Å	Atome	Substanz
Einfache aliphatische Bindung	1,54	C—C	Diamant n-Kohlenwasserstoff Chinon
	1,55	CH ₂ —CH ₂	
	1,50	C—C	
Aliphatisch - aromatische Bindung	1,47	C—CH ₂ C—CH ₃	Dibenzyl Duro
„Anderthalbfache“ od. aromatische Bindung	1,42 bis 1,41	C—C	Graphit, Hexamethylbenzol, Diphenyl, Diphenylbenzol, Naphthalin, Anthracen, Chrysen, Duro und Dibenzyl
Doppelbindung	1,32	C=C	Chinon
Doppelbindung	1,14	C=O	Chinon Harnstoff Thioharnstoff
	1,25	C=O	
	1,64	C=S	
Einfache Bindung	1,37	C—NH ₂	Harnstoff
	1,38	C—N	Cyanursäuretriazid
	1,42	CH ₂ —N	Hexamethylentetramin
	1,79	C—Cl	Hexachlorbenzol

²⁷⁾ E. Knaggs, Nature, London **135**, 268 [1935]; J. chem. Physics **3**, 241 [1935]; W. H. Bragg, Nature, London **134**, 138 [1934]; Proc. Roy. Inst. 18. Jan. 1935; E. Knaggs, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **150**, 576 [1935].

Mit der gleichen Methode analysierte Robertson²⁸⁾ die Kristallstruktur von Chinon und fand aus dem Höhenlinienbild die in Abb. 17 wiedergegebenen Dimensionen des Chinonmoleküls. Auch hier sind die Doppelbindungen im

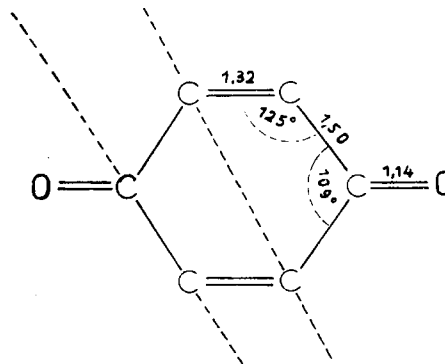


Abb. 17. Struktur und Dimensionen des Chinon-Moleküls nach J. M. Robertson, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **150**, 106 [1935].

Ring fixiert. Wir finden abwechselnd den Abstand der einfachen aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung und der Doppelbindung. Der Ring ist kein regelmäßiges Sechseck. Es ist bekannt, daß der Benzolring ein ebenes, regelmäßiges Sechseck von Kohlenstoffatomen darstellt, deren Abstand von 1,41 Å genau das arithmetische Mittel zwischen dem Abstand der einfachen Kohlenstoffbindung (1,50 Å) und der Doppelbindung (1,32 Å) im Chinonmolekül ist. In Tabelle 3 sind einige röntgenographisch gefundene Atomabstände zusammengestellt.

Zusammenfassung.

Zum Schluß sei in kurzen Sätzen wiederholt, für welche chemischen Probleme die Methoden als „Angewandte Röntgenographie“ besonders in Frage kommen²⁹⁾.

Röntgendiagramme können vorteilhaft zur Identifizierung von Stoffen dienen. Sie gestatten festzustellen, ob Gemenge, Mischkristalle, Verbindungen, allotrope und polymorphe Modifikationen vorliegen. Röntgenographische Aufnahmen in verschiedenen Zeitabständen ermöglichen das Studium von Reaktionen, die das Kristallgitter verändern, insbesondere von „topochemischen“ Reaktionen, und das Studium der Diffusion in festen Stoffen. In Gemengen lassen sich nach dem Debye-Scherrer-Verfahren auf Grund der Linienintensität die einzelnen Bestandteile quantitativ bestimmen. Man kann Größe und Form submikroskopisch kleiner Kriställchen auf Grund der Linienschärfe ermitteln und Gitterstörungen auf Grund des Intensitätsabfalls feststellen. Röntgenographische Aufnahmen erlauben ferner die Bestimmung der Anordnung oder Orientierung von Kristalliten, z. B. in Fasern und Filmen. Man kann ferner Abstände in atomaren oder molekularen Bereichen messen, Symmetrie und Konfiguration von Molekülen, das Molekulargewicht oder die Dichte bestimmen. Schließlich läßt sich bei vollständiger Auswertung, die allerdings unter Umständen einen gewissen experimentellen und rechnerischen Aufwand erfordert, die präzisionsmäßige Bestimmung der Atomlagen im Kristall (Feststellung der Stereoformel des Kristallmoleküls einschließlich der Bestimmung der Atomabstände und Valenzwinkel) durchführen. [A. 107.]

²⁸⁾ J. M. Robertson, ebenda A **150**, 106 [1935].

²⁹⁾ Die röntgenographische Spektralanalyse (ein völliges Analogon zur optischen) wurde nicht behandelt, da sie ein selbständiger und weit entwickelter Zweig der Röntgeninterferenzmethoden ist, der nur gesondert dargestellt werden kann.