

Röntgenstrahlen als Hilfsmittel der Forschung in Wissenschaft und Industrie*)

Von Dr. R. BRILL, I. G. Farbenindustrie, Forschungslaboratorium Oppau

Es gibt wohl kaum eine Methode, die einerseits so vielseitige Anwendung in der Chemie gefunden hat und andererseits so fruchtend auf viele Arbeitsgebiete gewirkt hat, wie die der Beugung von Röntgenstrahlen an fester Materie. Hierüber soll in großen Zügen ein Überblick gegeben werden. Dabei wird entsprechend dem Thema des Vortrages eine Zweiteilung in Anwendung bei wissenschaftlicher und bei technischer Forschungsarbeit vorgenommen. Man muß sich aber darüber klar sein, daß diese Zweiteilung mit einer gewissen Willkür behaftet ist, weil die Forschungsmethoden auf beiden Gebieten im wesentlichen die gleichen sind und eigentlich nur die Problemstellungen sich unterscheiden. Weiterhin ist es unmöglich, an dieser Stelle vollständig zu sein. So kann z. B. auf die Methoden der Erzeugung von Röntgenstrahlen, der Aufnahme und Auswertung von Röntgendiagrammen und dergleichen mehr nicht eingegangen werden. Ebenso muß die Röntgenspektralanalyse, die ja einen tieferen Einblick in den Bau der Atomhüllen geliefert hat, und auch die vielseitige und fruchtbare Anwendung der Röntgenmethoden in der Metall- und Legierungskunde übergegangen werden. Ich muß mich damit begnügen, nur einige für die Entwicklung interessante Gesichtspunkte zu skizzieren. Selbstverständlich werden dabei zum Teil Dinge berührt, die schon Allgemeingut weiterer Kreise geworden sind, denn gerade diese sind natürlich die bedeutungsvollsten. Ich glaube aber um so weniger darauf verzichten zu dürfen, weil sich ja diese Ausführungen in erster Linie an solche Fachgenossen wenden sollen, die dem behandelten Arbeitsgebiet ferner stehen.

Es ist bekannt, daß die mit Röntgenstrahlen zu beobachtenden Beugungseffekte abhängig sind von der Anordnung der Atome relativ zueinander. Jede Änderung der Atomanordnungen oder des Molekülbaues macht sich daher im Röntgendiagramm bemerkbar. Es ist somit selbstverständlich, daß man schon durch rein qualitative Betrachtung einfacher Debye-Scherrer-Diagramme Fragen nach dem Vorliegen einer einheitlichen Verbindung oder eines Gemenges oder von Mischkristallen, verschiedener Modifikationen u. dgl. mehr beantworten kann. Besonders in der anorganischen Chemie, auf deren Arbeitsgebiet zunächst eingegangen sei, wird dieses Verfahren sehr häufig benutzt. Ich will das an Hand einiger Beispiele erläutern:

1. Läßt man auf Kupferoxydul bei erhöhter Temperatur Fluorwasserstoff einwirken, so erhält man eine Substanz, die durchaus analysenfest die Zusammensetzung CuF aufweist. Untersucht man jedoch diese Substanz röntgenographisch, so

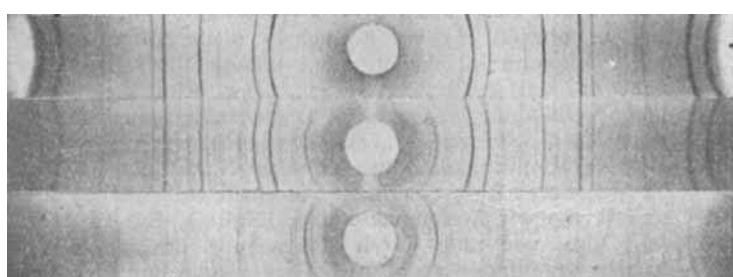


Abb. 1.

zeigt sich, daß sie keineswegs aus CuF besteht, sondern vielmehr ein Gemenge aus äquimolekularen Anteilen CuF_2 und metallischem Kupfer darstellt (vgl. Abb. 1). Diese einwandfreie und sichere Aussage ist bei der heutigen Experimentiertechnik mit einigen Milligramm Substanz in etwa $1/2$ h zu erbringen.

*) Vorgetragen auf der Arbeitstagung des VDCh in Wien am 17. Mai 1941.

2. Im System CeO_2 und La_2O_3 erhielten Zinil u. Croatto¹⁾ durch Erhitzen von Oxydgemischen auf höhere Temperatur die in Abb. 2 dargestellten Röntgenbefunde. Man erkennt ohne weiteres, daß die Linien des Lanthanoxyds bei Proben,

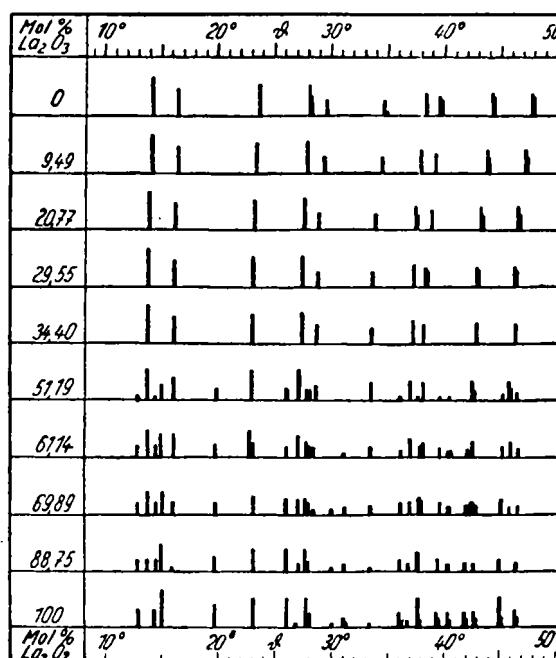


Abb. 2. Pulverdiagramme CeO_2 — La_2O_3 .

die bis zu 34.4 % La_2O_3 enthalten, nicht auftreten, und kann hieraus schließen, daß Lanthanoxyd und Ceroxyd in dem angegebenen Bereich miteinander Mischkristalle gebildet haben, obwohl sowohl die Gitter der Ausgangssubstanzen voneinander verschieden als auch die chemischen Formeln nicht vom gleichen Typ sind. Sichergestellt wird die Mischkristallbildung dadurch, daß man eine Veränderung der Gitterkonstanten des Ceroxyds in Abhängigkeit vom Lanthanoxydgehalt findet. Dies erkennt man insbesondere an der Verschiebung der Ceroxydlinien bei großen Beugungswinkel. Die Gitterkonstantenveränderung ermöglicht auch ohne weiteres die Feststellung der Sättigungsgrenze des Mischkristalls, ohne daß man an dieser Stelle selbst Messungen auszuführen braucht. Trägt man nämlich die Gitterkonstanten der Ceroxydphase gegen die Zusammensetzung der Mischungen auf, so erhält man das in Abbild. 3 abgebildete Diagramm. Aus dem Schnittpunkt der beiden Kurven ergibt sich ohne weiteres die Sättigungsgrenze bei etwa 44 % Lanthanoxyd.

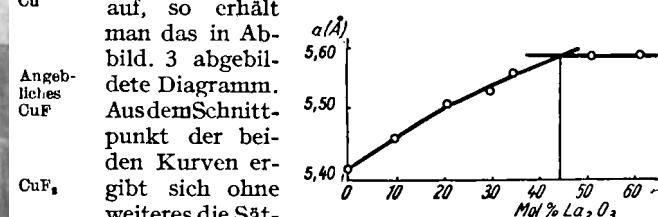


Abb. 3. Gitterkonstanten der Mischkristalle CeO_2 — La_2O_3 .

3. Bei einer Untersuchung über die Sesquioxyde des Caesiums und Rubidiums fanden Helms u. Klemm²⁾ Produkte, die ein neues Debye-Scherrer-Diagramm aufwiesen und deren Zusammensetzung in der Nähe von $\text{MeO}_{1.5}$ lag. Bei der Rb-Verbindung wurde z. B. bei zwei verschiedenen Präparaten $\text{O:Rb} = 1.38$ und 1.42 gefunden. Da Rb_3O_4 ein Verhältnis

1) Z. anorg. allg. Chem. 242, 79 [1939].

2) Ebenda 242, 201 [1939].

1:1,33 fordert, war aus den Analysen nicht zu entnehmen, ob es sich hierbei um ein Sesquioxid oder um Rb_3O_4 handelt. Die Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten wurde röntgenographisch erbracht. Es besteht zwischen dem röntgenographisch ermittelten Volumen (V) der Elementarzelle, der Dichte (d), dem Molekulargewicht (M) und der Zahl (n) der in der Elementarzelle vorhandenen Moleküle die Beziehung

$$n = \frac{d \cdot V \cdot 6,05 \cdot 10^{23}}{M}$$

Es ist nun zu fordern, daß n 1. eine ganze und 2. eine mit den Symmetrieverhältnissen des Gitters verträgliche Zahl ist. Beachtet man, daß die Formel des Sesquioxids höchstwahrscheinlich als $\text{Rb}_4(\text{O}_2)_3$ (mit zwei O_2^- - und einem O_3^- -Ion) zu schreiben ist, so erhält man aus der Gleichung $n = 3,92 \sim 4$ mit $M = 804$, dem Molekulargewicht des Rb_4O_6 , und $n = 5,4$ mit dem Molekulargewicht des Rb_3O_4 . Es ergibt sich also eine ganze und mit der Gittersymmetrie der kubisch kristallisierenden Substanz verträgliche Zahl eher unter Zugrundelegung der Zusammensetzung Rb_4O_6 . Gesichert wird dieser Befund durch die weitere Auswertung des Röntgenogramms, die zur vollständigen Strukturbestimmung führt. Dabei ergibt sich nämlich, daß das Rubidium- und auch das Caesium-Sesquioxid im gleichen Gittertyp kristallisieren wie Th_3P_4 , und zwar derart, daß die Th-Lagen durch O_2^- - und O_3^- -Ionen besetzt sind, während die P-Lagen von den Rb-Ionen eingenommen werden. Damit wird auch die Formulierung $\text{Rb}_4(\text{O}_2)_3$ sichergestellt.

Diese Beispiele mögen genügen, um eine Anschauung zu geben von der Art und Weise, wie man in einfacheren und etwas komplizierteren Fällen bei der Anwendung der Röntgenmethode auf anorganisch-chemische Probleme vorgehen kann. Was diese Methode für die Chemie geleistet hat und wie anregend sie gewirkt hat, zeigt sich, wenn wir uns einige wichtige mit ihrer Hilfe gewonnene Ergebnisse ins Gedächtnis zurückrufen. Von besonderer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang offenbar die Tatsache, daß uns die Prinzipien, nach denen die anorganischen Kristalle aufgebaut sind, klar geworden sind. Dafür seien einige Beispiele gegeben:

Zunächst liefert uns die Kenntnis der Atomabstände in einer großen Anzahl von Verbindungen die Größe der wirkenden Radien der Atome in absolutem Maß. Nun zeigt sich sofort — wenigstens bei Salzen mit wenig polarisierbaren Ionen — als wichtiges Bauprinzip das Streben der Ionen, sich mit einer möglichst großen Zahl von Nachbarn des entgegengesetzten Vorzeichens zu umgeben. Wir entnehmen diese Gesetzmäßigkeit z. B. aus der Tab. 1, die Angaben über die Gitterstruktur und das Verhältnis der Radien der Kationen zu denen der Anionen bei solchen Fluor- und Sauerstoffverbindungen vom Typ MeX_2 enthält, die im Flußspat-, Rutil- oder Cristobalitgitter kristallisieren. Die Tabelle zeigt, daß der Flußspattyp immer angetroffen wird, wenn das Radienverhältnis größer als 0,69 ist. Der Rutiltyp hingegen tritt nur auf bei Verbindungen, deren Ionenradienverhältnis zwischen 0,69 und 0,39 liegt, während der Cristobalittyp an ein Radienverhältnis kleiner als 0,39 gebunden ist. Nun unterscheiden sich die drei genannten Gittertypen dadurch, daß im Flußspattyp jedes Kation von 8, im Rutiltyp von 6 und im Cristobalittyp von 4 Anionen umgeben ist. Nimmt man an, daß die Ionen als starre Kugeln betrachtet werden können und daß es für die Stabilität eines Gitters notwendig ist, daß alle ein Kation umgebenden Anionen jenes berühren, so läßt sich leicht ausrechnen, daß diese Forderungen bei 8 umgebenden

Anionen nur erfüllt sein können, wenn das Radienverhältnis nicht kleiner ist als 0,73. Bei 6 umgebenden Anionen liegt die berechnete Grenze bei 0,41. Man entnimmt den Tabellen, daß diese Bedingungen mit hinreichender Näherung erfüllt sind. (Am meisten fällt CuF_2 heraus. Diese Substanz scheint aber im Flußspatgitter schon instabil zu sein. Vgl. das Diagramm von CuF_2 in Abb. 1, das nicht dem CaF_2 -Typ angehört. Der Wert ist daher eingeklammert.) Man sieht also, daß sich die Unterschiede im Bau der Verbindungen vom Typ MeX_2 auf ganz primitive und einfache Vorstellungen zurückführen lassen. Das hat seinen Grund offenbar darin, daß zwischen den das Gitter bildenden Ionen im wesentlichen nur elektrostatische Kräfte wirksam sind, so daß sich irgendwelche bevorzugte Valenzrichtungen überhaupt nicht auswirken. Infolgedessen sind auch keine Moleküle ausgebildet. Nun kristallisieren natürlich nicht alle Verbindungen vom Typ MeX_2 in einem der drei genannten Gittertypen, aber das Prinzip der maximalen Umgebung mit Ionen des entgegengesetzten Vorzeichens ist doch immer vorherrschend. Nur können wir insbesondere bei größeren Anionen nicht mehr mit der Vorstellung der starren Kugel auskommen, sondern wir müssen noch die Ionendeformation in Betracht ziehen, die die Entstehung anderer Gittertypen verursacht. Auf solche Einzelheiten können wir aber hier nicht eingehen, müssen uns vielmehr auf das Prinzipielle beschränken. — Jedenfalls versteht man ohne weiteres, daß es unter diesen Umständen gar nicht wesentlich ist, was für ein Ion irgend einen Platz im Gitter einer bestimmten Substanz besetzt, sondern daß es vielmehr darauf ankommt, daß es die richtige Größe und den richtigen Ladungssinn besitzt. So erklärt sich zwangsläufig die ausgesprochene Fähigkeit zur Mischkristallbildung, die wir immer da finden, wo die räumlichen Verhältnisse zweier Substanzen von gleichem Formel- und Gittertyp ähnlich sind. Auf die Gleichheit der Zahl der Ladungen an gleichwertigen Punkten des Gitters kommt es dabei nicht an. Ein sehr schönes Beispiel dafür stellen die in Tab. 2 aufgeführten Doppeloxide³⁾ dar.

Tabelle 2.
Doppeloxide mit NaCl-Struktur.

Verbindung $\text{A}_{n-1}\text{BO}_n$	r_A ⁴⁾	r_B	r_A/r_B	Gitterkonstante a
LiFeO_2	0,69	0,67	1,03	4,14
Li_2TiO_3	0,69	0,64	1,08	4,10
Na_2CeO_3	0,98	1,02	0,96	4,82
Na_2PrO_3	0,98	1,0	0,98	4,84

Bei diesen Substanzen handelt es sich um Verbindungen mit gleicher Zahl von Kationen und Anionen. Jede Verbindung enthält als Anionen nur O_2^- , als Kationen verschiedene Metalle mit verschiedener Ladungszahl, jedoch annähernd gleichem Ionenradius. Hierdurch wird trotz der verschiedenen Ladungszahl bewirkt, daß die Substanzen der Tab. 2 im NaCl-Gitter kristallisieren, wobei die Kationen über die Na-Lagen ganz willkürlich verteilt sind. Stellt man sich also vor, daß im NaCl-Gitter alle Cl-Ionen durch O_2^- und ein Drittel aller Na-Ionen nach den Gesetzen des Zufalls durch Ce ersetzt sind, so kommt man zum Gitter des Na_2CeO_3 . Man kann nun weiter aus der Gleichheit der Gitterkonstanten und des Gittertyps von LiFeO_2 und Li_2TiO_3 folgern, daß diese beiden Substanzen Mischkristalle untereinander bilden werden, obwohl sie im Formeltyp nicht übereinstimmen. Solche Experimente sind in der Tat ausgeführt worden, zwar nicht in dem genannten System, aber beim Na_2PrO_3 . In dieser Verbindung ist von Zintl u. Morawietz³⁾ ein Teil des Pr durch das gleichräumige La ersetzt worden, was man auffassen kann als Mischkristallbildung zwischen NaLaO_2 und Na_2PrO_3 . Die genannten Autoren erhielten so einen einheitlichen Mischkristall von der Zusammensetzung $1\text{NaLaO}_2 \cdot 4\text{Na}_2\text{PrO}_3$. Man sieht also, wie man durch Erforschung des Kristallbaues einerseits zu interessanten Ergebnissen gelangt und andererseits zur Herstellung neuer Körper angeregt wird. Dafür will ich noch ein weiteres schönes Beispiel anführen:

Man kann natürlich auch Mischkristalle bei Salzen bilden, deren Ionen aus mehreren Atomen bestehen, wie z. B. den Radikalen $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{Ni}(\text{NH}_3)_6)^{2+}$ u. dgl., was zu sehr

³⁾ Zintl u. Morawietz, Z. anorg. allg. Chem. 245, 26 [1940].

⁴⁾ Es sind hier überall die Goldschmidtschen Radienwerte benutzt. Nur bei Li wurde das Mittel zwischen den von Goldschmidt und von Pauling angegebenen Zahl eingesetzt, weil hierbei die Angaben der beiden Autoren sehr stark differieren. Die Berechnung dieses Verfahrens ergibt sich daraus, daß die mit diesem Wert erhaltenen Zahlen viel näher an 1 liegen, als die von Zintl u. Morawietz (l. c.) berechneten.

Tabelle 1a. Fluoride.

Substanz	Radienverhältnis	Gittertyp	Koordinationszahl
BaF_2	1,08		
PbF_2	0,98		
SrF_2	0,95		
HgF_2	0,84	Flußspat	8-4
CaF_2	0,80		
CdF_2	0,78		
(CuF_2)	(0,61)		
MnF_2	0,69		
ZnF_2	0,62		
FeF_2	0,62	Rutil	6-3
CoF_2	0,62		
NiF_2	0,58		
MgF_2	0,58		
BeF_2	0,26	Cristobalit	4-2

Tabelle 1b. Oxyde.

Substanz	Radienverhältnis	Gittertyp	Koordinationszahl
UO_2	0,79		
(CeO_2)	0,76		
PrO_2	0,75		
TeO_2	0,67	Flußspat	8-4
PbO_2	0,63		
SnO_2	0,56		
NbO_2	0,51		
MoO_2	0,51		
WO_2	0,51		
OsO_2	0,50	Rutil	6-3
IrO_2	0,50		
RuO_2	0,49		
TiO_2	0,48		
VO_2	0,46		
MnO_2	0,39		
SiO_2	0,29	Cristobalit	4-2

interessanten Körpern führt. So kann man z. B. im NaCaPO_4 nach Klement u. Steckenreiter⁵⁾ (PO_4^{3-}) durch (SO_4^{2-}) und/oder (SiO_4^{4-}) ersetzen, sofern man nur für einen entsprechenden Valenzausgleich durch richtige Wahl des Verhältnisses $\text{Na}^+ : \text{Ca}^{++}$ sorgt. Ersetzt man z. B. ein Drittel aller (PO_4^{3-})-Ionen durch (SO_4^{2-}), so muß man auch von 3 Ca^{2+} -Ionen eines durch ein Na^+ -Ion ersetzen. Man erhält so abgeleitet aus $(\text{NaCaPO}_4)_3$ die „Mischverbindung“ $\text{Na}_4\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)$. Man kann natürlich auch den Valenzausgleich beim Ersatz von einem Drittel der (PO_4^{3-})-Ionen durch (SO_4^{2-})-Ionen dadurch vornehmen, daß man ein zweites Drittel der (PO_4^{3-})-Ionen durch die höherwertigen (SiO_4^{4-})-Ionen ersetzt. Dann bleibt das Verhältnis $\text{Na} : \text{Ca} = 1$, und man erhält die

Mischverbindung

$\text{Na}_3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{SiO}_4)$. Auf Grund derartiger Überlegungen kann man sofort eine ganze Anzahl neuer Mischverbindungen voraussagen, wie sie auch von Klement u. Steckenreiter (I. c.) beschrieben sind. — Von Bedeutung ist hier wie allgemein bei der Mischkristallbildung, daß man dadurch die chemischen und physikalischen Eigenschaften innerhalb eines durch die Grenzkomponenten gegebenen Spielraums kontinuierlich ändern kann.

Eine besondere Rolle spielt ein derartiger Ersatz von Zentralatomen in Radikalen, wie er eben besprochen wurde, in der Silicatchemie, in die überhaupt erst durch die Strukturforschung Klarheit und Übersichtlichkeit gebracht wurde. Bei den Silikaten findet man stets SiO_4 -Gruppen mit tetraedrischer Anordnung der Sauerstoffatome um das Zentralatom Si, wie es z. B. Abb. 4 an Hand der Struktur des Zirkons zeigt. Nach diesem Strukturschema mit isolierten SiO_4 -Tetraedern sind alle Orthosilicate gebaut. Die SiO_4 -Tetraeder zeigen aber eine ausgesprochene Neigung, sich durch gemeinsame Sauerstoffatome zu verknüpfen nach Art der Darstellungen von Abb. 5. Neben den isolierten SiO_4 -Tetraedern gibt es also Strukturen mit Si_2O_7 , Si_3O_9 , Si_6O_{18} -Inseln im Gitter, zwischen die die Kationen eingebaut sind. Die Verknüpfung der Tetraeder kann aber auch so erfolgen, daß unendliche Ketten (einfache

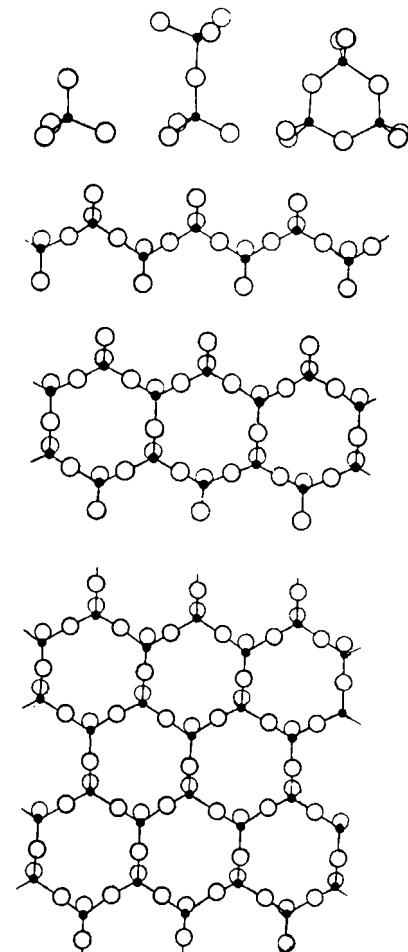


Abb. 5.

und doppelte) sowie ebene und räumliche Netze (vgl. Abb. 6) entstehen. In den Tetraedern findet man häufig einen Ersatz des Si-Atoms durch ein anderes, z. B. Al. Dadurch wird aus (SiO_4^{4-}) ein (AlO_4^{5-}), so daß außerhalb des Komplexes ein Ladungsausgleich stattfinden muß, der z. B. durch Ersatz von Na^+ durch Ca^{++} erfolgen kann. Er kann auch durch (PO_4^{3-}) bewirkt werden, was zur Folge hat, daß eine Substanz wie AlPO_4 im gleichen Gitter kristallisiert wie SiO_2 (als Quarz).

⁵⁾ Z. anorg. allg. Chem. 245, 236 (1940).

Darin liegt auch der Grund, daß eine rationelle Klassifikation der Silicate durch die chemische Analyse nicht möglich ist, weil man analytisch z. B. nicht zwischen Al-Atomen unterscheiden kann, die als Zentralatom innerhalb eines Sauerstofftetraeders vorhanden sind, und solchen, die sich als Ion außerhalb befinden. Bei den in Tab. 3 angegebenen Formeln⁶⁾ ist durch die Schreibweise angedeutet, wie das Al auf die beiden Möglichkeiten zu verteilen ist.

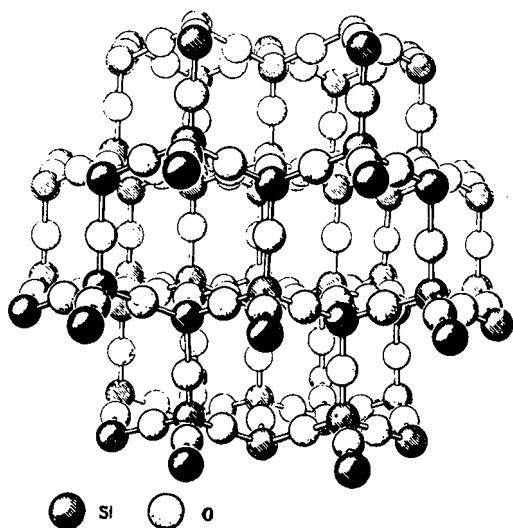


Abb. 6. Struktur von Cristobalit.

Tabelle 3.

I. $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Anionen: Orthosilicate.

Chrysolith	$\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$
Phenakit	$\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$
Cyanit	$\text{AlOAl}[\text{SiO}_4]$
Zirkon	$\text{Zr}[\text{SiO}_4]$
Nephelin	$\text{NaAl}[\text{SiO}_4]$
Granat	$\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$

II. Polymere endliche Si-O-Komplexe.

$[\text{Si}_4\text{O}_7]^{6-} - [\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ (Ring)	$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ (Ring)
Barysilit	$\text{Pb}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$
Benitoit	$\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$
Beryll	$\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

III. Si-O-Ketten.

A. Einfache Ketten $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_\infty$.

Pyroxen	$\text{CaMg}[\text{SiO}_3]_2$
Enstatit	$\text{Mg}[\text{SiO}_3]$
Wollastonit	$\text{Ca}[\text{SiO}_3]$

B. Doppelte Ketten $[(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}]_\infty$.

Amphibol	$\text{Ca}_2\text{Mg}_4[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_8 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$
Serpentin	$\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{11}] \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

IV. (Si, Al)-O-Ebenen.

$[(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}]_\infty$	$[(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})^{5-}]_\infty$ usw.
Talk	$\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$
Kaolin	$\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$
Glimmer	$\text{KAl}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$
Sprödglimmer	$\text{CaAl}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}]$

V. (Si, Al)-O-Raumnetze.

$[\text{SiO}_2]_\infty$	$[(\text{AlSi}_3\text{O}_8)^-]_\infty$ usw.
Quarz	$[\text{SiO}_2]$
Feldspat	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
Zeolith	$\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_10] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Leucit	$\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$

Die Silicatchemie läßt auch besonders schön den Zusammenhang hervortreten, der zwischen Molekülbau und physikalischen Eigenschaften bei hochmolekularen Verbindungen besteht und der eine wichtige Anwendung in der Kunststoffchemie findet. Man kann nämlich alle durch gemeinsame Sauerstoffatome verknüpften SiO_4 -Tetraeder als zum gleichen, unendlich ausgedehnten Molekül gehörig betrachten. Dann finden wir unter den Silikaten Modelle von hochmolekularen Verbindungen mit linearen Kettenmolekülen sowie mit zweidimensional und dreidimensional vernetzten Molekülen. Die Moleküle der linearen Ketten und der zweidimensionalen Netze werden dabei untereinander durch Ionenbindungen zusammengehalten (vgl. Abb. 7, S. 72). Vergleichen wir als derartige Modelle z. B. Asbest (lineare Kette), Glimmer (zweidimensionales Netz) und Cristobalit (dreidimensionales Netz) miteinander, so sehen wir beim linearen Molekül die Tendenz zur Bildung biegsamer Fäden, bei zweidimensionalen Vernetzungen biegsame Blättchen und bei dreidimensionaler

⁶⁾ Nach H. G. Grimm, Naturwiss. 27, 1 (1939).

Vernetzung einen festen, starren Körper. Die im Verhältnis zu den „zwischenmolekularen“ Ionenbindungen stärkeren Bindungen der SiO_4 -Tetraeder aneinander lassen die Verknüpfungsart der Tetraeder auch in den mechanischen Eigenschaften hervortreten, genau so wie bei den hochmolekularen organischen Kunststoffen die Eigenschaften durch die Haupt-

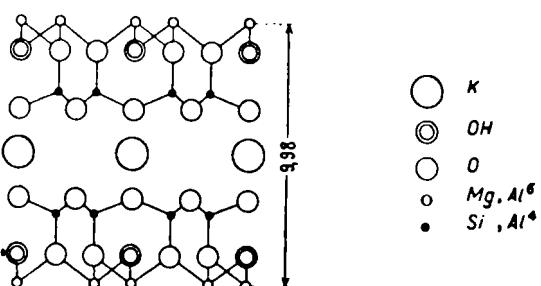


Abb. 7. Querschnitt durch das Gitter von Glimmer, senkrecht zur Blättchenebene.

valenzen und nicht durch die *van der Waalsschen* Kräfte bedingt sind. Die Synthese von hochmolekularen anorganischen Substanzen mit besonderem Molekülbau ist zweifellos von größerem Interesse, steckt aber zurzeit noch in den ersten Anfängen.

Die Ergebnisse, über die bisher berichtet wurde, liefern uns ein Bild vom Aufbau des Gitters in idealen Kristallen. In neuerer Zeit richtet sich nun die Aufmerksamkeit vieler Forscher insbesondere auf die **Abweichungen vom idealen Zustand**. Dabei können wir folgende Fälle unterscheiden:

1. Ein makroskopisch oder mikroskopisch einheitlich erscheinender Einzelkristall ist zusammengesetzt aus einer großen Zahl submikroskopisch kleiner ideal gebauter Gitterblöcke, die gegeneinander ein wenig verwackelt sind (sog. Mosaikstruktur des Realkristalls).
2. Ein Kristallgitter zeigt Gitterstörungen, die durch im Mittel regellose, geringfügige Verschiebung der Atome aus ihren Normallagen gekennzeichnet sind.
3. Ein Kristallgitter zeigt Störungen, die durch geregelte, geringfügige Verschiebung der Atome aus ihren Normallagen (geringe Verschiedenheit der Gitterkonstanten an verschiedenen Stellen des Gitters) gekennzeichnet sind.
4. Abnorm kleine Einzelkristallchen.

Alle diese vier Fälle können wir röntgenographisch unterscheiden und quantitativ charakterisieren, nämlich 1 und 2 durch Intensitätsmessungen (wobei bei 1 die Interferenzen mit kleinem, bei 2 die mit großem Beugungswinkel anomal werden), 2 und 3 durch Messung der Breite der Interferenzlinien (verschiedene Interferenzwinkelabhängigkeit der Linienverbreiterung in beiden Fällen). Die Erfassung so feiner Unterschiede in der Sekundärstruktur der kristallinen Materie erscheint von großer Bedeutung, insbesondere im Hinblick auf die katalytische Forschung. Hier ergeben sich interessante Ansätze, z. B. aus den Arbeiten von *Fricke* u. Mitarb., die u. a. bei pyrophorem Fe Gitterstörungen nach Fall 2 und bei pyrophorem Ni sowohl Gitterstörungen nach Fall 2 als auch sehr kleine Einzelteilchen bis hinab zum amorphen Zustand fanden, und die weiterhin feststellten, daß aktives $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit Gitterstörungen nach 2 aus Lösungen von tertiärem Kaliumphosphat um so mehr Kationen adsorbiert als Anionen, je größer die Gitterstörungen sind u. dgl.^{a)}. — Einen anderen interessanten Fall zeigt Abb. 7a, in der die

Länge der c-Achse des Elementarkörpers von Graphit in Abhängigkeit von der Teilchengröße dargestellt ist^{b)}. Man bemerkt eine Zunahme mit abnehmender Teilchengröße. Man kann dieses Verhalten vielleicht so charakterisieren, daß sozusagen der Dampfdruck einer ganzen Schichtebene im Graphitgitter um so mehr wächst, je weniger Atome in ihr enthalten sind.

In der **organischen Chemie** findet man eine Anwendung der in der anorganischen Chemie so fruchtbaren, eingangs geschilderten, diagnostischen Methode viel seltener. Das hat seinen Grund in dem Streben des Organikers nach Herstellung wohldefinierter, kristalliner Substanzen, die auch in Lösung und Dampfform ihren molekularen Zusammenhalt beibehalten und deren Reinheit verhältnismäßig einfach, z. B. durch die Schärfe des Schmelzpunktes nachweisbar ist, während der Schwerpunkt der Anwendung auf anorganischem Gebiet bei der Verfolgung der Reaktionen von festen Körpern miteinander oder von festen Körpern mit Gasen lag, bei deren Auflösung und Analyse die gebildeten Moleküle wieder zerstört werden müssen. Trotzdem könnte auch auf organisch-chemischem Gebiet eine häufigere Anwendung dieser Methoden von Vorteil sein, denn z. B. der Befund eines unscharfen Schmelzpunktes sagt nur aus, daß die Substanz verunreinigt ist. Die mit der gleichen Substanzmenge mit nicht viel mehr Zeitaufwand zu erhaltende Röntgenaufnahme kann darüber hinaus noch Aussagen über die Art der vorhandenen Verunreinigungen und ihre Menge, verschiedene Modifikationen u. dgl. m. ermöglichen. — Der Schwerpunkt der Forschung liegt aber hier bisher auf dem Gebiet der Kristallstrukturbestimmung. So hat uns eine große Anzahl sorgfältiger Arbeiten genaue Kenntnisse von der räumlichen Anordnung der Atome bei vielen einfacheren und komplizierter gebauten organischen Molekülen gebracht. Man fand als Bauprinzip aliphatischer Moleküle die bekannte Zickzackkette und stellte fest, daß die aromatischen Ringe eben gebaut sind u. dgl. m. In manchen Fällen konnte die Gitterbestimmung eine Entscheidung zwischen verschiedenen, möglichen Konstitutionsformeln bringen, wie z. B. beim Hexamethylentetramin, wo

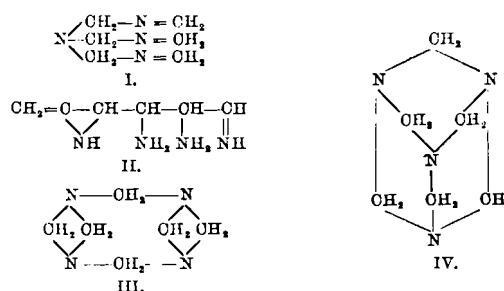


Abb. 8. Mögliche Strukturformeln des Hexamethylentetramins.

sich nur die Strukturformel IV (Abb. 8) mit den Röntgendifferenzen vereinbaren ließ. Das Raumgitter dieser Verbindung zeigt Abb. 9, in der auch gut zu erkennen ist, wie in den Kristallen organischer Verbindungen das Molekül als solches als Baustein auftritt. Insbesondere aber wurde ein reiches Erfahrungsmaterial über die Abstände der verschiedenen Atome und ihre Valenzwinkel bei einfacher, mehrfacher und aromatischer Bindung aufgestellt, wodurch man in die Lage versetzt wurde, sich ein ziemlich genaues Bild von den Größenverhältnissen und der Raumfüllung von Molekülen allein an Hand der Strukturformel zu machen. Nun gibt es aber eine ganze Anzahl von Strukturen, bei denen man eine Abweichung von der Erwartung findet. So beträgt z. B. der Abstand C—N bei einfacher Bindung normalerweise 1,47 Å

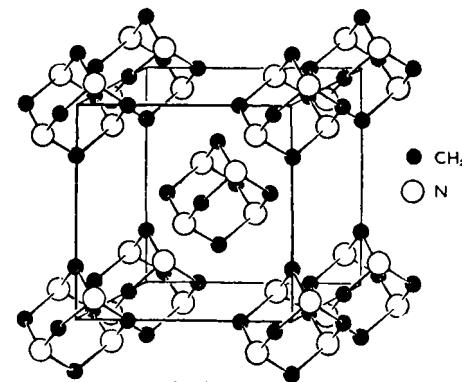


Abb. 9. Elementarzelle von Hexamethylentetramin $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$.

Abb. 7a. Abhängigkeit von Teilchengröße und Gitterkonstante bei Ruß.

^{a)}Fricke, Blaschke u. Schmitt, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1738 [1938]; Fricke u. Dipl., ebenda **72**, 1518 [1939]; Fricke u. Keefer, ebenda **72**, 1573 [1939].

^{b)}Vgl. dazu U. Hofmann u. D. Wilm, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 504 [1936].

(gefunden z. B. bei $(CH_3)_3N$). Bei Harnstoff findet man aber nur einen Abstand von 1,37 Å. Man schließt aus dieser Tatsache, daß dem Harnstoff keineswegs die einfache übliche Strukturformel (II) zukommt, sondern daß er eine mesomere

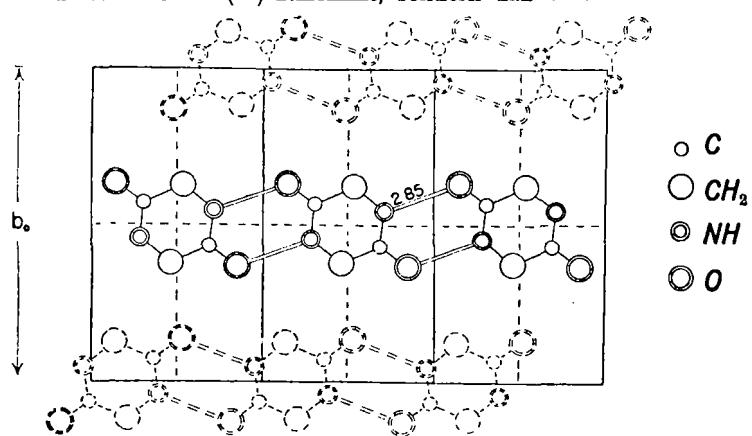
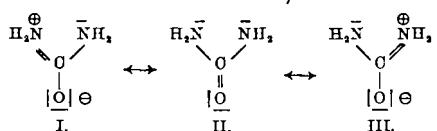
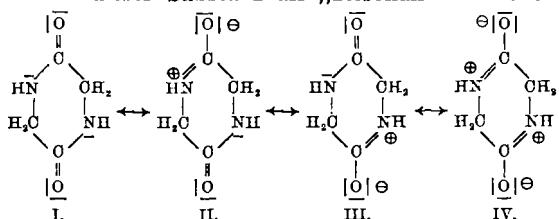


Abb. 10. Schematische Darstellung des Gitters von Diketopiperazin. Struktur⁸⁾ besitzt, die man als „Resonanz“ zwischen den folgenden Zuständen ansehen kann^{8a)}:

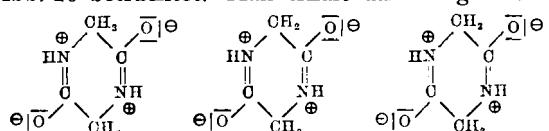


Diese mesomere Struktur wird bestätigt durch Untersuchungen am Glycin-anhydrid, dem Diketopiperazin. Hier findet man einen noch geringeren Abstand zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, nämlich nur 1,33 Å. Beschreibt man die Struktur dieser Substanz als „Resonanz“ zwischen



so sieht man, daß die einfache C—N-Bindung im Harnstoff einen Anteil von $1/3$ Doppelbindung besitzt, bei Diketopiperazin jedoch einen Anteil von $2/4 = 1/2$.

Es ist so verständlich, warum die C—N-Entfernung hier geringer ist als bei $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Außerdem macht man im Gitter des Diketopiperazins noch eine andere interessante Beobachtung: Abb. 10 gibt ein Bild von der räumlichen Anordnung der Moleküle im Kristall. Man sieht, daß CO- und NH-Gruppen benachbarter Moleküle einander gegenüberstehen. Diese Gruppen kommen nun einander ungewöhnlich nahe, nämlich bis auf 2,85 Å, während ihre normale Entfernung bei $\sim 3,5$ Å liegen sollte. Dies deutet man als Wasserstoffbindung zwischen den Molekülen. Sie ist als eine schwache, leicht spaltbare chemische Bindung anzusehen. Im Fall des Diketopiperazins und anderer die Carbonamidgruppe enthaltender Verbindungen läßt sich ihr Zustandekommen leicht verstehen, wenn man die oben unter II, III oder IV angeführte Konfiguration im Zusammenhang mit der nachbarlichen Anordnung der Moleküle nach Abb. 10 betrachtet. Man erhält dann folgendes Bild^{8b)}:



⁸⁾ Bereits von F. Arndt aus rein chemischen Gründen vorgeschlagen.

^{8a)} Jeder Strich bedeutet ein Elektronenpaar.

^{8b)} Die Formeln sind spiegelbildlich zu Abb. 10.

und sieht ohne weiteres ein, daß schon infolge elektrostatischer Kräfte eine gewisse Bindung zwischen den Molekülen eintreten sollte. Daß die Wasserstoffbindung aber wahrscheinlich nicht auf eine elektrostatische Wechselwirkung allein zurückzuführen ist, kann man vielleicht aus einer Röntgenuntersuchung am Dihydrat der Oxalsäure schließen, bei der die Wassermoleküle mit Wasserstoffbindung an die Oxalsäuremoleküle gebunden sind, und wobei man die für eine chemische Bindung charakteristische Deformation der Elektronenwolke beobachtet (vgl. Abb. 11)⁹⁾.

Diese Bindung spielt nun sicherlich eine große Rolle bei allen Eiweißkörpern, für die ja die Carbonamidgruppe charakteristisch ist. Astbury stellt sich auf Grund seiner Untersuchungen an Keratinen die Struktur der Eiweißkörper so vor, daß lange Kettenmoleküle nebeneinander gemäß Abb. 12 angeordnet sind. Dieser Molekülbau wird der Tatsache, daß die Eiweißkörper aus verschiedenartigen α -Aminosäuren aufgebaut sind, gerecht. Die mit R bezeichneten Reste sollen dabei durch verschiedene Seitenketten unterschiedene Aminosäuren darstellen. Astbury nimmt an, daß diese Seitenketten sich senkrecht zur Zeichenebene erstrecken und in dieser Richtung einen großen Netzebenenabstand (~ 10 Å) verursachen. Dazu muß man bemerken, daß diese Auslegung der Röntgendiagramme nur eine mögliche Deutung darstellt, also keineswegs zwingend ist. So hat sich auch inzwischen schon gezeigt, daß die in Weiterverfolgung der Astburyschen Anschauungen von der Faltung der Polypeptidketten entwickelte Cyclotheorie nicht aufrechterhalten werden kann¹⁰⁾. Ebenso sieht sich Astbury veranlaßt, seine Modelle der gefalteten Polypeptidketten, wie er sie für das α -Keratin und die superkontrahierte Form des Keratins entwickelt hat, in einer neueren Arbeit zurückzuziehen¹¹⁾. Man sieht also, daß die Strukturfragen der Eiweißkörper noch weitgehend ungeklärt sind. Mit großer Wahrscheinlichkeit läßt sich nur aussagen, daß eine Verknüpfung benachbarter Ketten, die im orientierten Keratin z. B. gemäß Abb. 12 angeordnet sind, durch Wasserstoffbindungen (in der Abb. 12 punktiert gekennzeichnet) stattfindet. Das bestätigen insbesondere Experimente an synthetischen Substanzen, auf die später noch eingegangen werden soll. Damit läßt sich aber verstehen, daß ein Gerüst, wie es Abb. 12 andeutet, durch geringfügige Eingriffe an den Wasserstoffbindungen leicht in seiner ganzen Konfiguration geändert werden kann, und es liegt nahe, anzunehmen, daß auf solchen Änderungen viele Vorgänge beruhen, die sich im lebendigen Organismus abspielen.

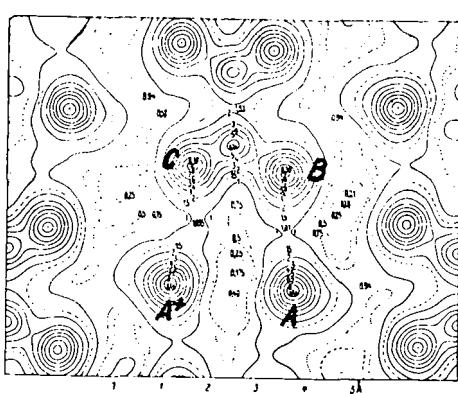


Abb. 11. Wasserstoffbindung zwischen A und B macht sich durch Ausbuchtung der Höhenlinien 1,5 und 2 zwischen diesen beiden Atomen bemerkbar. Zwischen C und A⁺ ist keine Ausbuchtung und auch keine Wasserstoffbindung.

Es gibt nun noch eine ganze Anzahl von wohlkristallisierten Eiweißkörpern, die bessere Röntgenogramme zeigen als Keratine (Haar, Wolle), und es ist zu erwarten, daß die Auswertung solcher Diagramme uns einen ganz wesentlichen Schritt in der Kenntnis vom Bau der so wichtigen Eiweißstoffe weiterbringen wird. Jedoch birgt deren Deutung vorerst noch außergewöhnlich große Schwierigkeiten. Man muß sich zurzeit mit der Feststellung begnügen, daß in solchen Substanzen sehr große Elementarkörper vorkommen, deren Erfüllung mit Materie in befriedigender Übereinstimmung ist mit den mit der Ultrazentrifuge ausgeführten Molekular-

⁹⁾ Brill, Hermann u. Peters, Naturwiss. 27, 677 [1939].

¹⁰⁾ Vgl. z. B. Pauling u. Niemann, J. Amer. chem. Soc. 61, 1860 [1939].

¹¹⁾ Trans. Faraday Soc. 36, 871 [1940]; diese Ztschr. 54, 310 [1941].

gewichtsbestimmungen (vgl. Tab. 4)¹²⁾. Auch vom Tabakmosaik-virus hat man Röntgenogramme erhalten, aus denen sich ergibt, daß die Moleküle in diesen Körpern eine sehr regelmäßige Anordnung aufweisen, jedoch zeigt sich, daß

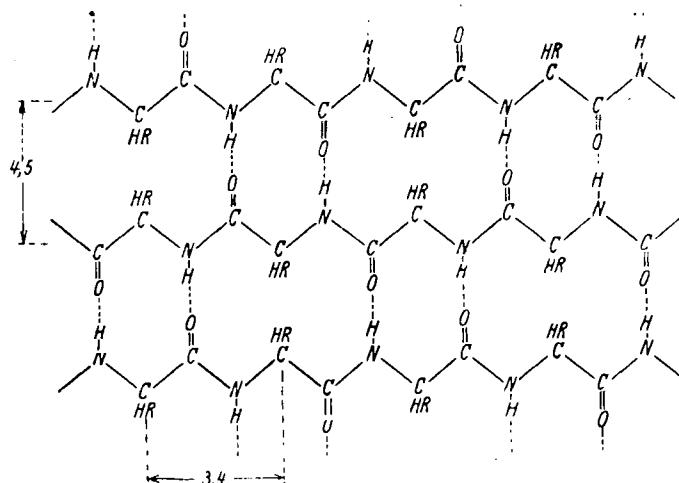


Abb. 12. Struktur des β -Keratins nach Astbury.

die großen, mikroskopisch sichtbaren Viruskristalle aus vielen kleinen Einheiten in regelmäßiger Folge zusammengesetzt sind¹³⁾. An der vollständigen Auswertung der erhaltenen Diagramme, die bisher nicht möglich war, besteht sehr großes Interesse, würde sie doch Licht werfen auf ganz akute Fragen, die die chemische und die medizinische Forschung heute in gleicher Weise bewegen.

Tabelle 4.

	Pepsin	Hämoglobin	Chymotrypsin	Lactoglobulin Tafel	Lactoglobulin Nadeln	Insulin	Globulin aus Tabaksamen
	hexagonal	monoklin	monoklin	rh. ¹⁴⁾	tetragonal	hexagonal	kubisch
Fencht							
a	67	100	49,6	63,5	63,5	—	—
b	—	63,2	67,8	63,5	63,5	—	—
c	461	54,2	66,5	145	125	—	—
β	—	112 ⁹	102 ⁹	—	—	—	—
Dichte	1,32	1,242	1,277	$\leq 1,257$	—	—	—
Angenommene Zahl der Moleküle in der Elementarzelle	—	2	4	8	8	—	—
Trocken							
a	—	102	45	59	54	74,8	122
b	—	56	62,5	59	54	—	122
c	—	49	57,5	105	125	30,9	122
β	—	134 ⁹	112 ⁹	—	—	—	—
Dichte	—	1,26	1,31	1,27	—	1,31	1,287
Angenommene Zahl der Moleküle in der Elementarzelle	—	2	4	8	8	—	—
Molekulargewicht	—	77 000 mit 9,0% Wasser 70000 wasserfrei	30 000	35 300	—	39 700 m, 5,35% Wasser = 37600 wasserfrei	300 000 m, 10,4% Wasser = 325000 wasserfrei
Molekulargewicht nach Messungen mit der Ultrazentrifuge	—	68 000	—	39 000	37 000	300 000	—

¹⁴⁾ rh = rhombisch (pseudotetragonal).

Wir haben uns damit — ausgehend von ganz einfachen und z. T. geläufigen Beispielen — bis an die vorderste Front der Forschung begeben und können uns bezüglich der Erfolge, die mit den Röntgenmethoden bei der Erforschung der Struktur anderer hochmolekularer Stoffe, wie z. B. Cellulose und Kautschuk, erzielt wurden, mit einem bloßen Hinweis begnügen, zumal die Ergebnisse auf diesem Forschungsbereich in neuerer Zeit öfter auch in allgemeinverständlicher Form dargestellt wurden. Ebenso will ich nicht eingehen auf jene Forschungen über die röntgenographische Ermittlung der Elektronenverteilung in Abhängigkeit von der chemischen Bindung, die wir selbst ausgeführt haben, weil hierüber Grimm unlängst auf einer Tagung des VdCh in München berichtet hat¹⁴⁾.

¹²⁾ Aus Meyer-Mark: Hochpolymere Chemie II, S. 496.

¹³⁾ Vgl. z. B. Bernal u. Pankuchen, Nature [London] **139**, 923 [1937].

¹⁴⁾ Vgl. R. Brill, diese Ztschr. **51**, 277 [1938]; H. G. Grimm, ebenda **53**, 288 [1940]; Brill, Grimm, Hermann u. Peters, Ann. Physik **34**, 393 [1939]; C. Hermann, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 425 [1940]; C. Peters, ebenda **48**, 436 [1940].

Wir kommen nun zum letzten Kapitel meines Vortrages, zur Anwendung der Röntgenstrahlen bei **Industrieller Forschung**. Zweifellos die größte Bedeutung haben hier die rein diagnostischen Methoden, wie ich sie anfangs bei der Anwendung auf anorganische Probleme besprochen habe. Diese Methoden werden hier in völlig analoger Weise zur Analyse von Gemengen, zur Unterscheidung verschiedener Modifikationen, Feststellung der Bildung von Mischkristallen, Untersuchung von Substanzen auf Gitterstörungen, Größe submikroskopisch kleiner Teilchen, Rekristallisationsvorgänge, Kristallorientierungen in geformten Gebilden u. dgl. m. mit Vorteil benutzt. Damit ist klar, daß sich das Anwendungsbereich auf alle erdenklichen Industriezweige erstreckt. Hier wiederum kann es sich um die Untersuchung von Endprodukten der Fabrikation, um die Definition von Zwischenprodukten, die Erforschung des Verlaufs bestimmter Reaktionen, die Untersuchung von Katalysatoren, die Verfolgung von Korrosionsvorgängen u. dgl. m. handeln. Dabei scheint es mir besonders zweckmäßig zu sein, wenn man z. B. in größeren Industriezweigen ein zentrales Röntgenlaboratorium einrichtet statt vieler kleiner, die man etwa auf verschiedene Betriebe verteilt. Gerade dadurch, daß an einer Zentralstelle eine große Anzahl von Proben zur Untersuchung einläuft, erhält diese Stelle neben einer großen Erfahrung in der Präparations-technik (Aufnahmen an hygroskopischen oder luftempfindlichen Substanzen, Aufnahmen unter extremen Bedingungen der Temperatur, des Druckes usw.) ein reiches Erfahrungsmaterial in Form eines Kataloges von Röntgenaufnahmen der verschiedenartigsten Substanzen. Dieses Erfahrungsmaterial spart 1. viel Zeit, die man sonst zur Herstellung von Vergleichsaufnahmen benötigt, und ermöglicht 2. häufig die Identifizierung von Substanzen oder Beimengungen allein an Hand des Röntgendiagramms. Amerikanische Forscher haben aus ähnlichen Erwägungen heraus bereits vor Jahren begonnen, einen Katalog von Röntgendifferenzen verschiedenartigster Substanzen anzulegen und diese nach einer bestimmten Systematik zu ordnen, so daß es möglich ist, ein vorgegebenes Röntgendiagramm sofort mit dem Inhalt des ganzen Kataloges zu vergleichen¹⁵⁾. Für die Herstellung vieler Röntgenaufnahmen in kurzen Zeiten haben die gleichen Verfasser eine Apparatur entwickelt, die in Abb. 13 wiedergegeben ist. Man kann hier an einem einzigen Röntgenrohr 12 Debye-Aufnahmen gleichzeitig herstellen. Wir selbst sind einen anderen Weg gegangen

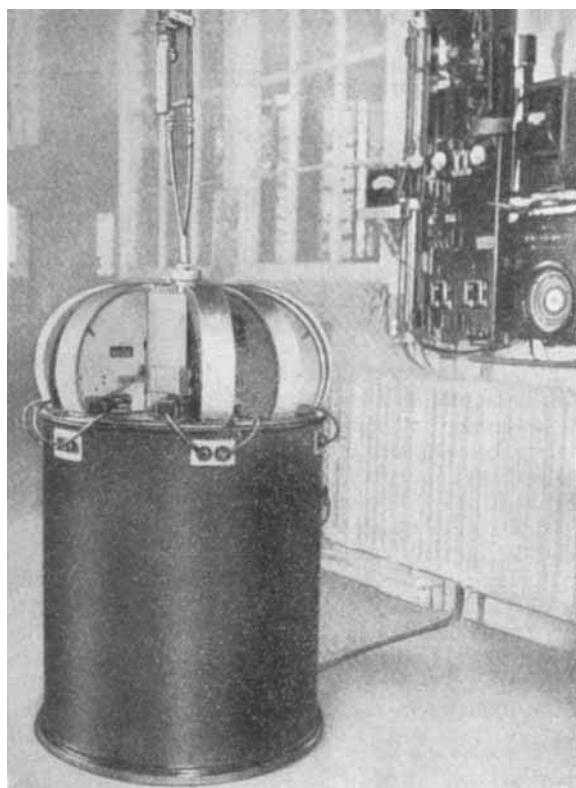


Abb. 13. Apparatur zur Herstellung vieler Aufnahmen mit einem Röntgenrohr.

¹⁵⁾ Eine Zusammenstellung der Röntgendiagramme von 1000 Substanzen befindet sich z. B. in der Zeitschrift Ind. Engng. Chem. **30**, 467 [1938].

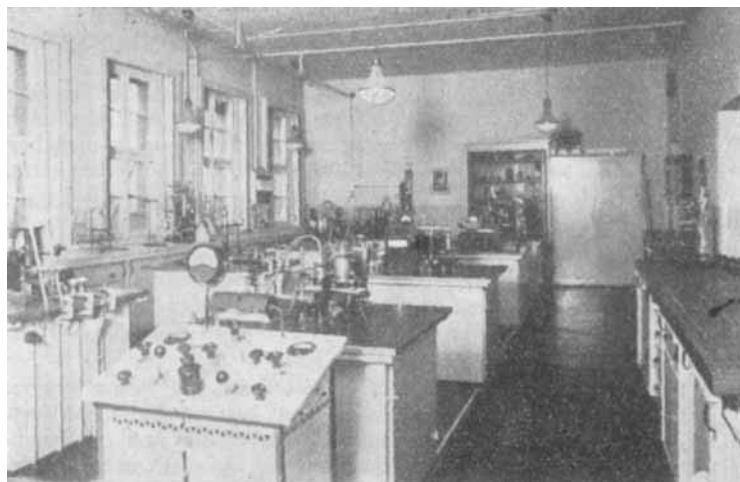


Abb. 14. Einrichtung des Oppauer Röntgenlaboratoriums.

und haben viele Röhren, bei denen man je 3 Aufnahmen gleichzeitig machen kann, nebeneinander aufgestellt. Dieses Verfahren ermöglicht eine individuellere Behandlung einzelner zur Untersuchung eingehender Proben. Abb. 14 zeigt die Einrichtung des für derartige Untersuchungen zur Verfügung stehenden Teils des Oppauer Röntgenlaboratoriums. Jedes Röntgenrohr befindet sich auf einem Tisch, die Hochspannung wird von unten zugeführt, und es ist völlig unmöglich, Hochspannung führende Teile zu berühren. Die Anoden sind dank der besonderen Konstruktion der Röntgenröhren in wenigen Minuten auswechselbar, so daß mit jedem Rohr praktisch jede beliebige Strahlung erzeugt werden kann. Die Anlage ist so betriebssicher, daß sie auch von ungeübten Hilfskräften bedient werden kann.

Wenn nun auch diese Ausführungen noch durch die Anführung einiger weniger Beispiele aus der Praxis erläutert werden, so beachte man folgendes: In der Wissenschaft pflegt man die Probleme so zu stellen, daß ihre Bearbeitung eine gewisse Aussicht auf Erfolg in sich birgt, während man in der Industrie die Aufgaben so nehmen muß, wie sie anfallen. Außerdem kann aus naheliegenden Gründen gerade auf die interessantesten Dinge nicht eingegangen werden.

1. Die Abscheidung von Calciumnitrat, das einen geschätzten Kunstdünger darstellt, aus wässriger Lösung bereitet Schwierigkeiten, weil diese Lösungen sehr stark unterkühlt werden können. Es zeigte sich nun, daß ein Zusatz geringer Mengen von Ammoniumnitrat die Kristallisation von Calciumnitrat außerordentlich beschleunigt. Der Grund dafür läßt sich röntgenographisch leicht ermitteln¹⁶⁾. Vergleicht man eine Röntgenaufnahme von Calciumnitrat, das unter Zusatz von Ammoniumnitrat erstarrt ist, mit der eines

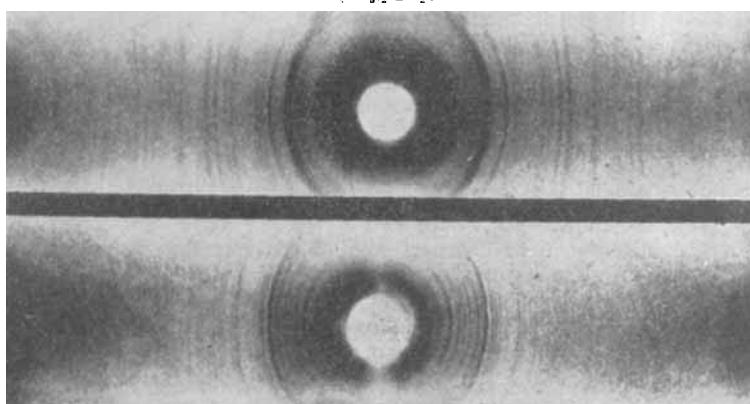
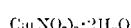
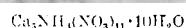


Abb. 15.



Calciumnitrats gleichen Wassergehalts, das ohne diesen Zusatz erhalten wurde, so erhält man zwei völlig verschiedene Röntgenogramme (vgl. Abb. 15). Es läßt sich nun an Hand von Röntgenaufnahmen von Produkten mit variiertem NH_4NO_3 -Zusatz zeigen, daß das Röntgenogramm des unter Zusatz von hinreichenden Mengen Ammoniumnitrat erstarrten Kalk-

salpeters ein Doppelsalz zwischen Calciumnitratdihydrat und Ammoniumnitrat darstellt. Die Zusammensetzung des Doppelsalzes ist $\text{Ca}_5\text{NH}_4(\text{NO}_3)_{11} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Während aus Kalsalpeterlösungen mit $\sim 20\%$ H_2O sich oberhalb von $51,3^\circ$ das Anhydrid ausscheidet und erst unter dieser Temperatur das Dihydrat auskristallisiert¹⁷⁾ könnte, besitzt das Doppelsalz mit NH_4NO_3 einen Schmelzpunkt von 102° , so daß schon bei hohen Temperaturen eine Ausscheidung des Hydrats und damit eine Festlegung des Wassers stattfinden kann, worauf die kristallisationsbeschleunigende Wirkung des NH_4NO_3 beruht.

2. Der Leunasalpeter besteht aus dem Doppelsalz $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$. W. Eißner stellte nun im Oppauer Forschungslaboratorium im System $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ auch Kristalle mit höherem NH_4NO_3 -Gehalt dar, die etwa der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ entsprachen. Da ein solches Doppelsalz zwar schon beschrieben, seine Existenz aber umstritten war, war eine röntgenographische Nachprüfung erforderlich. Die Debye-Scherrer-Aufnahme zeigte große Ähnlichkeit mit dem Diagramm des Leuna-Salpeters. Durch Dreiaufnahmen an einem Einkristall ließen sich aber die Elementarkörpermassen bestimmen. Diese lieferten nach der oben (S. 70) bereits benutzten Beziehung

$$n \cdot M = V \cdot d \cdot 6,05 \cdot 10^{23}$$

die Kenntnis des n -fachen Molekulargewichts. Setzt man für n nacheinander die aus kristallographischen Gründen möglichen Werte 1, 2 und 4 ein, so erhält man für das gefundene Elementarkörpervolumen ein Molekulargewicht von 738 bzw. 369 bzw. 185. Von diesen Zahlen stimmt die mittlere mit dem Molekulargewicht von $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_3\text{NO}_3$ (372,3) gut überein, während keine von ihnen dem des Leuna-Salpeters (292,3) hinreichend nahekommt. So ergibt sich aus der röntgenographischen Molekulargewichtsbestimmung die Existenz des Doppelsalzes mit 3 Mol NH_4NO_3 .

Südseite: $\gamma\text{-FeOOH}$ neben mehr $\alpha\text{-FeOOH}$.

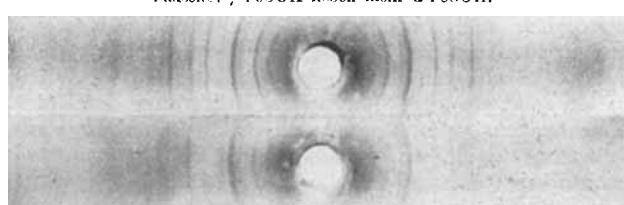


Abb. 16. Röntgenogramme von Rostproben.

3. Für Fragen der Korrosion durch Atmosphärelinen ist ein Befund von Interesse, der zeigte, daß bei der Bewitterung ausgesetzten Eisenblechen an der Nord- und Südseite sich Rost von verschiedener Zusammensetzung ausgebildet hatte (vgl. Abb. 16). Er besteht zwar in jeder Probe aus FeOOH , jedoch ist das Verhältnis der α - zur γ -Modifikation verschieden.

4. Die stabilisierende Wirkung eines Zusatzes von Al_2O_3 bei einem Ammoniakkontakt aus Eisen läßt Abb. 17 (S. 76) erkennen. Hier ist je eine Interferenzlinie des Debye-Scherrer-Diagramms eines mit und ohne Zusatz von Al_2O_3 hergestellten Kontaktes vergrößert wiedergegeben. Beide Kontakte wurden längere Zeit zur Ammoniaksynthese benutzt, wobei der erstere eine über lange Zeit konstante Ausbeute ergab, während der letztere nach kurzer Betriebszeit schon praktisch unwirksam wurde. Der wirksame Kontakt zeigt schwach verbreiterte Eiseninterferenzen, die auf eine Größe der Eisenkristalle von 10^{-6} cm hindeuten, während bei dem anderen die Interferenzen in einzelne Pünktchen aufgelöst sind, d. h. die einzelnen Eisenkristalle sind schon so groß, daß sie sich selbst im Röntgenreflex abbilden. Der Ammoniakkontakt ohne Aktivatorzusatz ist also unwirksam geworden, weil das Eisen in ihm nicht mehr durch Aluminiumoxyd vor der Sinterung geschützt ist, so daß seine wirksame Oberfläche durch Kristallwachstum schnell verkleinert wurde.

5. Auch bei der Untersuchung von Kunststoffen erhält man röntgenographisch oft interessante Aufklärungen über die Struktur und auch über Zusammenhänge zwischen

¹⁶⁾ Vgl. dazu Brandenberger, Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 13, 91 [1933], sowie R. Brill. Forschungsdienst 7, Sonderheft, 255 [1938].

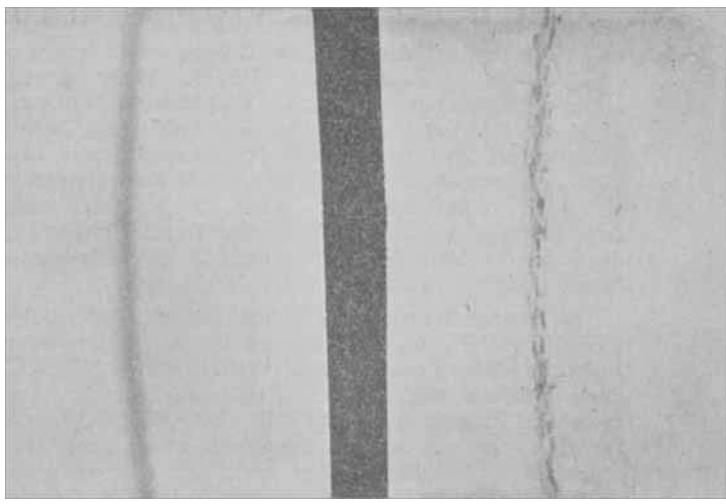


Abb. 17. Je eine Debye-Linie eines Ammoniakkontaktes: a) wirksam, b) unwirksam.

Struktur und Eigenschaften. Selbst in Fällen, wo die untersuchten Substanzen amorph sind, lassen sich mitunter Aussagen über die Struktur machen. Bei amorphen Substanzen, also Flüssigkeiten oder Gläsern, erhält man Beugungerscheinungen, weil sie wenigstens in kleinen Bereichen immer gewisse Regelmäßigkeiten in der Molekülordnung zeigen, die auf die Raumerfüllung zurückzuführen sind. Die Röntgenuntersuchung liefert uns also hier Abstände, die mit den Molekülabmessungen in Zusammenhang zu bringen sind. So besteht z. B. die Beugungerscheinung bei Polystyrol im wesentlichen — neben einer ausgeprägten diffusen „Untergrundstreuung“ — aus drei verschiedenen Interferenzringen (sog. amorpher Halos), die den Abständen 8,6 Å, 4,6 Å und 2,2 Å entsprechen. Ersetzt man nun den Benzolkern des Polystyrols durch andere Substituenten von anderer Dimensionierung, so beobachtet man lediglich eine Verschiebung des Abstandes von 8,6 Å, die proportional zu den Dimensionen der Substituenten geht, während die anderen Abstände konstant bleiben. Dieses Verhalten zeigt also, daß die mittlere Entfernung der Moleküle in einer Richtung des Raumes durch die Abmessungen der Seitenketten des linear gebauten Moleküls bestimmt wird. Den gefundenen Abstand von 4,6 Å, der durch die Substitution nicht beeinflußt wird und den man in der gleichen Größe auch bei Paraffinen bzw. Fettsäuren¹⁷⁾ findet, muß man dann deuten als Abstand der Moleküle in einer zweiten Richtung des Raumes, von der wir annehmen können, daß sie etwa auf der die Benzolringe enthaltenden Molekülebene¹⁸⁾ senkrecht steht. Den dritten Abstand von 2,2 Å schließlich, dessen Größe ebenfalls durch Wahl anderer Substituenten nicht beeinflußt wird,

¹⁷⁾ Vgl. Trillat, Z. Physik **64**, 191 [1930].

¹⁸⁾ Diese Ebene kann selbstverständlich nur näherungsweise als eben betrachtet werden

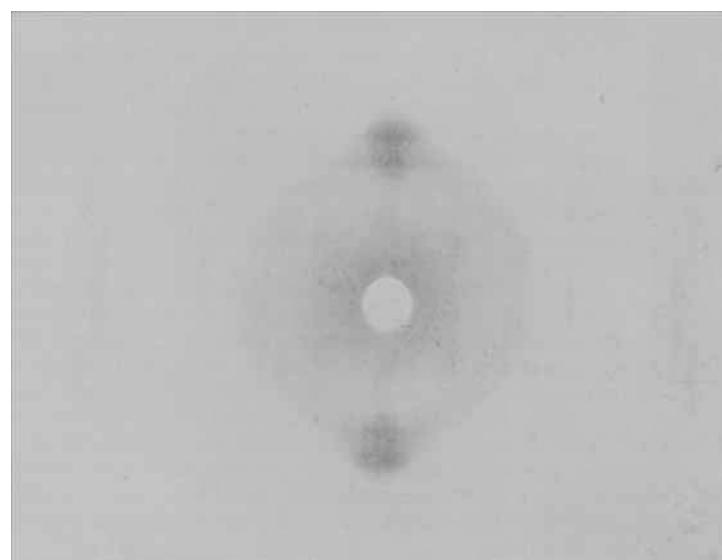
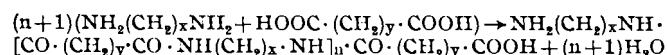


Abb. 18. Faserdiagramm eines Polyamides aus $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$.

kann man als zweite Ordnung des Abstandes 4,6 (4,6/2 ~ 2,2) oder als Ausdruck für eine häufig vorkommende C—C-Entfernung deuten. Längs einer Zackenkette beträgt ja der Abstand aufeinanderfolgender identischer C-Atome 2,5 Å. Man sieht also, daß man auch aus dem Flüssigkeitsdiagramm einer Substanz in manchen Fällen schon Schlüsse über ihre Konstitution ableiten kann.

(Von besonderem Interesse dürfte es sein, die Konstitution flüssiger, paraffinischer Kohlenwasserstoffe [Benzine] in ähnlicher Weise zu ermitteln. Es ist vielleicht möglich, mittels des Flüssigkeitsdiagramms zu unterscheiden zwischen normalen und verzweigten Kohlenwasserstoffen und gegebenenfalls auch Aussagen über die Kettenlänge der Verzweigung zu machen.)

Besonders interessant gestalteten sich Untersuchungen an den aus Superpolyamiden bestehenden neuartigen Kunststoffen. Solche Substanzen erhält man bekanntlich z. B. durch Kondensation von ω, ω_1 -Dicarbonsäuren mit ω, ω_1 -Diaminen¹⁹⁾ nach dem Schema:



Dabei entstehen hochmolekulare Substanzen aus linearen Kettenmolekülen. Stellt man aus solchen Substanzen z. B. Fäden her, so lassen sich diese um das Mehrfache ihrer Länge dehnen, wobei eine erhebliche Verfestigung eintritt. Die Röntgenuntersuchung zeigt nun, daß beim Dehnen eine Orientierung der Moleküle parallel zur Faserachse erfolgt, so daß wir schließlich vom gedehnten Faden ein Faserdiagramm (Abb. 18) erhalten ebenso wie bei Naturseide oder Cellulose, und wir gehen sicher nicht zu weit, wenn wir aus dem ganzen Charakter des Diagramms und sonstigen Beobachtungen schließen, daß diese Substanz auch die gleiche Micellarstruktur besitzt wie die genannten Körper. Die Auswertung des Diagramms zeigt, daß die Moleküle aus Zackenkettten bestehen, wie wir sie von den Paraffinen her kennen. Beobachtungen an einem größeren Material verschiedener Superpolyamide ergeben nun, daß die Moleküle so angeordnet sind, daß in benachbarten Ketten jeweils CO- und NH-Gruppen einander gegenüberstehen. Wir haben schon oben gesehen, daß sich in solchen Fällen zwischen diesen Gruppen eine Wasserstoffbindung ausbildet, und dies ist auch der Grund für die große Festigkeit der Fäden aus Polyamiden. Abb. 19 zeigt die Anordnung der Moleküle bei einem Kondensat aus Hexamethylenediamin und Hexamethylenedicarbonsäure. Man erkennt ohne weiteres die enge Beziehung dieser Struktur zu den Vorstellungen, die man sich über die Konstitution der Eiweißkörper macht. Nur können wir hier unsere Aussagen mit viel größerer Sicherheit machen, weil die Auswertung der Polyamiddiagramme eindeutiger ist als

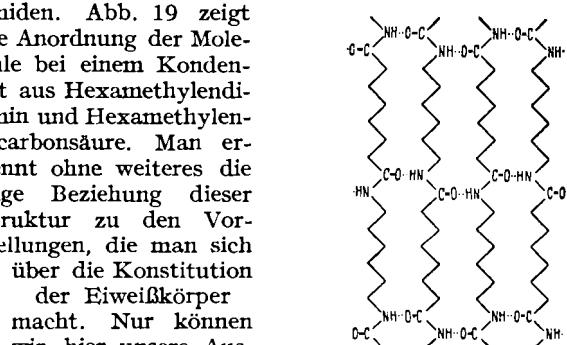


Abb. 19. Anordnung der Moleküle in einem Polyamid aus $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$.

die der Eiweißkörper, so daß wir hier aus dem Feinbau eines Kunststoffes einen Beitrag zur Konstitution wichtiger Naturstoffe erhalten. Mit diesem Übergang von einer rein technischen Problemstellung zu einem für die wissenschaftliche Forschung interessanten Ergebnis möchte ich schließen.

Wir konnten nur einige Streiflichter auf ausgewählte Gebiete werfen, ich hoffe aber doch, einen ungefähren Eindruck von der Vielseitigkeit der Röntgenmethoden und der Fruchtbarkeit ihrer Anwendung bei chemischen Arbeiten gegeben zu haben. Besonders befriedigend finde ich es aber immer, daß sich dieses Arbeitsgebiet in hervorragendem Maße auf der Arbeit deutscher Forscher aufbaut, auf den Entdeckungen von *Wilhelm Conrad Röntgen* und *Max v. Laue*.

Einen. 5. Juli 1941. [A. 54.]

¹⁹⁾ Vgl. Maurer, „Polyester und Polyamide als Grundlage z. Entwicklung neuer Kunst- und Spinnstoffe“, diese Ztschr. **54**, 389 [1941].