

jetzt einen zahlenmäßigen Anhalt dafür gewinnen. In der Steinkohle sind graphitähnliche Kristallkeime eingebettet in ungeordnetes organisches Material. Die Kristallkeime bestehen aus Kohlenstoffsechsringlebenen, die in einem Abstand von ungefähr  $3,6 \text{ \AA}$  übereinanderliegen. Die Schichtebenen sind vermutlich mit ihren Randatomen über C—C-Bindungen mit organischen Verbindungen aus Kohlenstoffringen und Ketten verwachsen. Nach den Röntgendaten kann man die Zahl der übereinanderliegenden Schichtebenen zu drei bis fünf schätzen. Jede Schichtebene enthält vielleicht 15—40 Sechsringe. Dabei nimmt (vgl. Schoon) die Zahl der übereinanderliegenden Ebenen und wohl auch die Größe der Schichtebenen mit dem Inkohlungsgrad zu. Beim Verkoken wachsen diese Kristallkeime auf Kosten des sich zersetzenden organischen Materials, bis sie sich berühren und an den Berührungsstellen miteinander verkleben. Dieses Wachsen erfolgt rasch in Richtung der Schichtebenen durch Anlagerung von C-Atomen aus dem zersetzten Material an die Ränder und langsam in die Höhe durch Bildung und Bindung neuer Schichtebenen oder vielleicht auch nur durch Zusammenkitten zweier übereinanderliegender Kristalle mit den Basisebenen. Wenn alles organische Material aufgezehrt ist, geht das Wachstum nur noch sehr viel langsamer weiter.

Es soll nochmals darauf hingewiesen werden, daß die absoluten Werte für die Kristalldimensionen aus den weiter oben dargelegten Gründen unsicher sind, wenn sie auch die Größenordnung sicher richtig treffen. Dagegen wird die Änderung der Kristalldimensionen durch die Änderung der Röntgendaten mit größerer Zuverlässigkeit wiedergegeben.

### Zusammenfassung.

Es wurden die Größe der Kristalle und die Gitterkonstanten an vier Proben von technischem Koks bestimmt.

Neben geringen Resten von Kohlenstoffverbindungen enthielt der Koks in überwiegender Menge graphitähnliche Kristalle von  $\sim 17 \times 23 \times 23 \text{ \AA}^3$ . Der Schichtebenenabstand in den Kristallen betrug  $\sim 3,5 \text{ \AA}$ , der C—C-Abstand in den Schichtebenen  $\sim 1,39 \text{ \AA}$ .

Dies bestätigt insbesondere das Bild, das Ramdohr durch Untersuchung von Koks im reflektierten polarisierten Licht gewonnen hat.

Durch Nachverkoken bei  $1100^\circ$  wurde unter Aufzehrung der letzten Kohlenstoffverbindungen eine Vergrößerung der Kristalle auf  $25 \times 35 \times 35 \text{ \AA}^3$  gemessen, die nach 160 h noch nicht beendet war und vielleicht auch in reinem, kristallinem Material unter Kornvergrößerung langsam weiter geht.

Koks fügt sich zwanglos in die Reihe der bekannten dichten kristallinen Kohlenstoffe zwischen Glanzkohlenstoff und Retortengraphit ein.

Das niedrige spez. Gewicht von Koks gegenüber Graphit wird durch die Anwesenheit von für Xylol nicht zugänglichen „Kryptoporen“ zwischen den Kristallen des kristallinen Aggregats erklärt.

Schon die Steinkohle enthält graphitähnliche Kristallkeime von noch geringerer Größe, die in die Kohlenstoffverbindungen der Kohle eingebettet sind und beim Verkoken bis zur gegenseitigen Berührung auswachsen.

E'ingeg. 30. April 1940. [A. 56.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Bunsen-Gesellschaft.

Diskussionstagung am 24.—25. Mai 1940 in Berlin-Dahlem.

Thema: *Röntgenmethoden in der Chemie*<sup>1)</sup>.

L. Bewilogua, Berlin-Dahlem: *Interferometrische Messungen von freien Molekülen*.

Die Erforschung des Molekülbaues mit kurzwelliger Strahlung beruht darauf, daß bei der Bestrahlung alle Atome des Moleküls zu Zentren von sekundären Kugelwellen werden, die in einiger Entfernung miteinander zur Interferenz kommen und die photographische Platte in konzentrischen verwachsenen Ringen stärker oder schwächer schwärzen. Vorbedingung für die rechnerische Auswertung ist, daß die Abstände zwischen verschiedenen Molekülen von höherer Größenordnung sind als die innermolekularen Abstände, da sonst die Interferenzerscheinungen, die diesen beiden Abständen zukommen, schwer voneinander zu trennen sind. Das Verfahren ist daher auf die Untersuchung des gasförmigen Zustandes beschränkt.

Die entstehenden Interferenzbilder setzen sich zusammen aus Systemen von Ringwellen, deren jedes einem Abstand zweier Atome im Molekül entspricht, derart, daß die Wellenlänge der Größe des Abstandes umgekehrt proportional ist, während die Wellenamplitude von den Massen der beiden Atome und von der Häufigkeit dieses Abstandes im Molekül bestimmt wird. Außer diesen Wellen enthält das Beugungsbild noch eine unperiodische Grundschwärzung, die gleichförmig von kleinen nach großen Streuwinkeln hin abklingt und sich aus Beiträgen der einzelnen Atome zusammensetzt.

Als Strahlung kommen für diese Untersuchungen Röntgenstrahlen oder Elektronenstrahlen (Kathodenstrahlen) in Frage. Die Elektronenstrahlen haben den Vorzug größerer Intensität, schärferer Maxima und langsameren Abklingens der Erscheinung bei großen Streuwinkeln; dafür ist aber der unperiodische Untergrund in der Nähe des Primärstrahls viel höher und klingt steiler ab. Interferenzringe, die in diesem Winkelbereich liegen, gehen häufig in diesem Steilabfall unter, während sie sich bei Röntgenaufnahmen von der weniger steilen Grundschwärzung noch deutlich abheben.

Zur Beseitigung der störenden Wirkung dieses Untergrundes verwendet man rotierende Sektoren, welche die Strahlungsintensität bei kleinen Winkeln so weit schwächen, daß alle Teile der Aufnahme die gleiche Grundschwärzung erhalten. Die Form dieses Sektors läßt sich theoretisch nur näherungsweise angeben, etwa auf Grund der nach Hartree oder Thomas und Fermi berechneten Atomformen. Sie wird auf experimentellem Wege verfeinert, bis man eine Schwärzungskurve erhält, die in der ganzen Ausdehnung der Aufnahme um eine Horizontale schwankt und nach großen Winkeln hin im Mittel weder steigt noch fällt. Diese Definition der richtigen Sektor-

form genügt, um die Maxima der Schwärzung mit ausreichender Genauigkeit zu messen.

Die Zerlegung einer gemessenen Schwärzungskurve in Elementarwellen, die den Atomabständen entsprechen, ist nicht einfach. Meist geht man so vor, daß man nur die ersten starken Maxima genau vermisst, daraus ungefähre Abstände berechnet und diese unter Benutzung eines anschaulichen Molekülmodells so lange verbessert, bis die theoretisch errechnete Interferenzfigur der gemessenen möglichst genau entspricht.

In der *Aussprache* gab Vortr. auf verschiedene Fragen hin Auskunft über die Reichweite der Methode: Volle Bestimmung der Atomlagen ist in unsymmetrischen Molekülen mit 5—6 ungefähr gleichschweren Atomen gerade noch möglich. Bei symmetrischem Bau (häufigem Vorkommen der gleichen Abstände) sind entsprechend größere Moleküle der Rechnung noch zugänglich. Aber auch über große niedrigsymmetrische Moleküle lassen sich manchmal weitreichende Aussagen machen, wenn einzelne Stellen darin durch schwere Substituenten gekennzeichnet sind. Man findet dann nur die relative Lage dieser schweren Atome, kann aber daraus häufig Schlüsse ziehen auf die dazwischenliegenden leichten Molekülteile.

G. Hermann, Oppau: *Methodisches zur Fourier-Analyse*.

Die Erforschung von Kristallgittern mit Röntgenstrahlen beruht, ebenso wie die der Moleküle, auf der Beugung eines primären Röntgenstrahls an den Einzelatomen bzw. den Elektronen des Gitters und auf der Interferenz der entstehenden sekundären Kugelwellen. Die Periodizität des Gitters bringt es dabei mit sich, daß kein stetiger Intensitätsverlauf der gestreuten Strahlung entsteht, sondern daß nur unter ganz bestimmten Richtungen scharfe Sekundärstrahlen ausgesandt werden. Andererseits läßt sich nach einem bekannten mathematischen Satz jede periodische Funktion darstellen durch eine „Fourierreihe“, d. h. durch eine Überlagerung von reinen Sinuswellen verschiedener Wellenlängen und Richtungen. Die Amplituden dieser Wellen, die sog. Fourierkoeffizienten, der Elektronendichte im Kristallgitter stehen in einer eindeutigen Beziehung zu den Intensitäten der sekundären Röntgenstrahlen, die das Gitter liefert. Man kann daher aus einer Messung dieser Intensitäten zunächst die Fourierkoeffizienten und daraus die Elektronendichte im Gitter selbst rechnerisch gewinnen, wobei man nur eine Anzahl von Fehlerquellen zu berücksichtigen hat.

1. Mit gegebener Röntgenstrahlung kann man nicht alle Fourierkoeffizienten finden, sondern nur die der langen Wellen bis hinab zu einer kleinsten Grenzwellenlänge. Man hat daher für die Rechnung i. allg. nicht alle Wellen zur Verfügung, sondern nur einen Teil davon. Das Fehlen der kürzeren Wellen gibt Anlaß zum Auftreten zusätzlicher Maxima und Minima im Rechenresultat. Solche durch vorzeitigen Abbruch der Reihe vorgetäuschten „Abbrucheffekte“ lassen sich, auf Kosten der Bildschärfe, durch einen konvergenzverzwingenden Faktor vermeiden, der die Fourierkoeffizienten in ähnlicher Weise beeinflußt wie eine Temperaturerhöhung, und der daher formell durch Angabe einer „Rechentemperatur“ beschrieben werden kann.

<sup>1)</sup> Vgl. a. Brill u. Halle, „Anwendung röntgenographischer Methoden auf chemische Probleme“, diese Ztschr. 48, 785 [1935].

2. Eine zweite Fehlerquelle besteht darin, daß man nur die Amplitude, nicht die Phase der Fourierwellen kennt, d. h., daß man für jede Welle nur sagen kann, wie hoch ihre Wellenberge sind, nicht aber wo sie liegen. Dadurch wird der Aufbau des Gitters aus diesen Wellen i. allg. sehr vieldeutig. Nur bei Gittern mit bestimmten Symmetrieelementen (Symmetriezentren, zweifache Achsen u. a.) läßt sich diese Vieldeutigkeit durch Symmetriebetrachtungen so weit reduzieren, daß eine sichere Synthese des Gitters möglich wird. Durch diese Fehlerquelle wird einmal die Zahl der verwendeten Substanzen stark beschränkt, außerdem ist oft eine eingehende Diskussion der verschiedenen Phasen nötig, um zu eindeutigen Schlüssen zu gelangen.

3. Weitere Fehlerquellen sind physikalischer Natur. In der theoretischen Berechnung der Intensitäten lassen sich die Energieverluste des Primärstrahls, teils durch Umwandlung in andere Energieformen (Absorption), teils durch Energieabgabe an die gestreuten Strahlen (Extinktion), nur in wenigen Fällen, die nicht immer realisiert werden können, formelmäßig berücksichtigen. In den meisten Fällen muß die Absorption graphisch ermittelt werden; die Extinktion wird mit Näherungsformeln oder graphisch interpoliert zwischen den beiden der exakten Rechnung allein zugänglichen Grenzfällen des Idealkristalls mit maximaler Extinktion und des vollkommenen Mosaikkristalles ohne Extinktion. Beide Fälle sind nie rein verwirklicht. Häufig kann man sich dem Grenzfall des Mosaikkristalles weitgehend nähern durch geeignete thermische oder mechanische Behandlung eines vorhandenen Kristalls oder durch Auswahl von Kristallen mit deutlichen Störungen (z. B. Rauch- oder Milchquarz).

**Cl. Peters, Oppan:** Anwendung der röntgenographischen Fourier-Analyse auf Fragen der chemischen Bindung<sup>2)</sup>.

Vortr. brachte Anwendungen der vorstehend besprochenen Methoden auf eine Reihe von konkreten Fällen. Die Messungen sind durchweg mit Molybdänstrahlen durchgeführt worden; in einem Ausnahmefall wurde auch die kurzwelligere Palladiumstrahlung zu Hilfe genommen. Die Strahlen werden monochromatisiert durch Reflexion an einer Steinsalzoberfläche oder durch Filterung. Die Messung der Sekundärstrahlen geschieht in einer Ionisationskammer mit Argon- oder Xenonfüllung, deren Strom über einen Röhrenverstärker auf ein Spiegelgalvanometer geleitet und photographisch registriert wird, während der Kristall langsam durch die reflexionsfähigen Stellungen gedreht wird.

Von den bisher untersuchten Kristallen wurden genannt:

1. Steinsalz. Zu erwarten war reine Ionenbindung, in der die einzelnen Ionen zu erkennen sind, getrennt durch weite ladungsfreie Gebiete. Das Ergebnis entspricht im wesentlichen dieser Erwartung, doch erscheint in dem Rechenergebnis eine schwache Elektronenbrücke zwischen benachbarten Cl-Ionen, die bei der erreichten Meßgenauigkeit nicht mit Sicherheit verbürgt werden kann, aber doch durch schwache systematische Abweichungen der gefundenen Intensitäten von den theoretisch zu erwartenden Werten wahrscheinlich gemacht wird.

2. Diamant. Die homöopolare Bindung äußert sich, wie zu erwarten war, durch kräftige Elektronenbrücken zwischen den Atomen, deren Kugelsymmetrie in den Außenbezirken deutlich gestört ist.

3. Hexamethylentetramin. Es waren abgeschlossene Moleküle erwartet worden, die durch ladungsfreie Räume voneinander getrennt sind. Tatsächlich sind aber im Ergebnis deutliche Ladungsbrücken zwischen den Molekülen zu erkennen, die von dem N-Atom des einen zu der  $\text{CH}_2$ -Gruppe des andern übergehen und pro Molekül etwa 2 Elektronen enthalten. Sie lassen sich nicht durch Messungengenauigkeiten oder Mehrdeutigkeit der Rechnung erklären und sind wahrscheinlich der Ausdruck für die starken Restvalenzen, die gerade diese Verbindung aufweist. Außerdem zeigen die C-Atome deutliche Unregelmäßigkeiten in ihrer Ladungsverteilung, die eine feinere Analyse als H-Atome erkennen läßt.

4. Oxalsäure-Dihydrat. Die C- und die Carbonyl-O-Atome erscheinen in der Projektion als ungefähr kreisrunde Ladungshäufungen. Die Hydroxylgruppen und die Kristallwassermoleküle zeigen deutliche Auswüchse aufeinander zu, offenbar als Andeutungen des Wasserstoffs, der hier eine Brückenbindung herstellt. Das Wassermolekül zeigt außerdem noch weitere deutliche Vorsprünge und Ecken als Kennzeichen weiterer H-Atome. Im Gegensatz zu der früheren Bestimmung der Struktur von *Robertson* u. *Woodward* geht also die H-Brückenbindung von der Hydroxylgruppe der Säure aus und bedeutet somit eine Wechselstruktur zwischen einem Oxalsäurehydrat und einem Oxoniumoxalat. Der Fehlschluß der beiden früheren Autoren beruht auf dem in ihren Reihen enthaltenen Abbrucheffekt, der zu kleinen Fehlern in den Parametern der Struktur und damit zu einer falschen Verteilung der Einfach- und Doppelbindungen im Säuremolekül führte.

5. Magnesium. Die dreidimensionale Analyse des Mg-Gitters zeigt das bei einem Metall zu erwartende Bild: Weit voneinander getrennte Ionen, eingebettet in einen gleichmäßigen Ladungsuntergrund, der ungefähr die theoretische Höhe von zwei

Elektronen pro Atom hat und vielleicht noch eine leichte Feinstruktur zeigt, einen Anstieg auf den doppelten Wert im Mittelpunkt zwischen fünf Metallatomen, der durch zwei benachbarte Senken auf den Wert Null kompensiert wird. Ähnliche Erscheinungen sind schon an anderen hexagonalen Metallen beobachtet worden, so von *Brindley* an Ruthenium.

In der *Aussprache* zu den beiden Vorträgen zur Fourier-Analyse wurde noch ein Verfahren von *W. L. Bragg* erwähnt, bei dem in eine Schablone Löcher gestanzt werden, deren Größe den Fourierkoeffizienten der Reihe entspricht, und bei dem eine Projektion des Kristallgitters durch Beugung von sichtbarem Licht an dieser Schablone erreicht wird. Das Verfahren erreicht aber bisher noch keine großen Genauigkeiten und ist außerdem nur angewendet worden auf Fälle, in denen alle Wellen gleiche Phase haben.

**R. Fricke, Stuttgart:** Röntgenuntersuchung von Gitterstörungen.

Gitterstörungen können sich auf das Röntgendiagramm eines Kristallgitters in doppelter Weise auswirken: durch Linienverbreiterung oder durch Intensitätsminderung.

Linienverbreiterung entsteht bei langsamen Schwankungen der Gitterkonstanten in Bereichen, die groß sind gegen die Röntgenwellenlänge, etwa derart, daß die Gitterkonstante den gleichen Wert behält innerhalb eines kohärenten Bereichs eines Mosaikkristalls, aber von einem Bereich zum nächsten sich ändert. Diese Art der Verbreiterung läßt sich unterscheiden von dem ebenfalls linienverbreiternden Einfluß durch geringe Teilchengröße dadurch, daß sie bei kleinen Beugungswinkeln gegen 0 strebt (die Breite ist proportional  $\tan \vartheta$ ), während der Teilchengrößeneffekt hier einen endlichen Grenzwert hat (prop.  $1/\cos \vartheta$ ). Ähnlich wie langsame Schwankungen der Gitterkonstanten wirken nach *U. Dehlinger* auch kurze Schwankungen, vorausgesetzt, daß sie periodisch wiederkehren.

Dagegen wirken kurze, unregelmäßige Gitterstörungen nicht mehr linienverbreiternd, sondern intensitätsmindernd. Sie lassen sich am besten beschreiben als eingefrorene Temperaturbewegung der Atome und äußern sich im Röntgendiagramm wie eine Temperaturerhöhung: Die Interferenzen werden geschwächt um einen Faktor  $e^{-B \sin^2 \vartheta / \lambda^2}$ . Man kann die Größe B bestimmen entweder durch direkten Intensitätsvergleich entsprechender Linien des gestörten und des ungestörten Gitters oder, wenn die absolute Meßgenauigkeit dazu nicht ausreicht, durch Vergleich entsprechender Intensitätsverhältnisse an beiden Substanzen. Ist die Gitterstörung in allen Richtungen die gleiche, so muß man aus allen Röntgenlinien das gleiche B berechnen und kann daraus die der Störung gleichwertige Temperatur und damit ihren Wärmehalt bestimmen. Man erhält dabei größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit Messungen der Lösungswärme. Ist die Störung richtungsabhängig, so erhält man für die verschiedenen Richtungen verschiedene B-Werte, und der Vergleich mit thermodynamischen Daten ist schwieriger.

Der Temperaturfaktor strebt für kleine Beugungswinkel gegen 1, d. h. hier dürfen die Intensitäten des gestörten Gitters nicht merklich hinter denen des ungestörten zurückbleiben. Tun sie es doch, so ist das ein Zeichen für die Anwesenheit röntgenamorpher Materials. Eine genauere Bestimmung solcher amorpher Beimengungen ist möglich durch Vergleich der B-Werte, die aus Einzelintensitäten gewonnen sind, mit denen aus Intensitätsverhältnissen. Als amorphes Material wirkt dabei 1. wirkliche amorphe Substanz mit glasartig unregelmäßiger Atomanordnung; 2. Einzelteilen von solcher Kleinheit, daß ihre Röntgenlinien wegen ihrer Breite nicht mehr bei der Intensitätsmessung erfaßt werden können; 3. einzelne abnorme Netzebenenabstände, wie sie manchmal in der Nähe von Kristalloberflächen auftreten; 4. die Störstellen im Kristall selber, also fehlende Atome, eingelagerte oder substituierte Fremdatome, Verhakungen und Versetzungen.

Eine besondere Art von Gitterstörungen wird noch erwähnt, die sich manchmal bei Schichtgittern findet: Im Röntgenbild sind die Reflexe der Basisebene scharf, ebenso die aller darauf senkrecht stehenden Ebenen (der sog. Prismenflächen), während die schiefe dazu liegenden Ebenen (die sog. Pyramiden) nur sehr schwache und verschwommene Reflexe geben. Die Erklärung dafür ist, daß zahlreiche dünne Blättchen genau parallel und unter Wahrung des richtigen Netzebenenabstandes, aber mit geringen Verschiebungen oder Drehungen in ihrer Ebene aufeinandergepackt sind. Die Prismenreflexe werden dann scharf, weil sie von der Hauptausdehnung der Einzelkristalle herrühren, die Basisreflexe, weil allein für diese der ganze Blätterstoß wie ein kohärentes Gebiet wirkt, die Pyramidenreflexe werden verschwommen, weil in ihren Richtungen die Kriställchen nur dünn sind und die reflektierenden Ebenen in Nachbarblättern nicht kohärent zueinander liegen.

**R. Hosemann, Stuttgart:** Röntgenographische Untersuchung des hochdispersen Verteilungszustandes in einem Faserstoff.

Um Aussagen über Größe und Form der kleinsten zusammenhängenden Materieteilchen zu bekommen, kann man bei einheitlich kristallisierten Substanzen die Verbreiterung der Röntgeninterferenzen benutzen und nach *Laue* auswerten. Ist die kristalline Struktur innerhalb der Partikel nicht mehr einheitlich, so ergibt

<sup>2)</sup> S. dazu den Aufsatz von *Brill*, diese Ztschr. 51, 277 [1938].

sich dabei nur die Größe der kohärenten Bereiche, nicht mehr der ganzen Partikel; ist sie so weit gestört, daß die Substanz für Röntgenstrahlen amorph erscheint, so verschwinden die Interferenzen ganz. Sie werden ersetzt durch diffuse Ringe, die durch den mittleren Molekülabstand bedingt sind, aber über die Größe der streuenden Teilchen keinen Aufschluß mehr geben. Hierfür bleibt dann nur die unmittelbare Umgebung des Primärstrahls, die je nach der Teilchengröße mehr oder weniger diffus geschwärzt erscheint.

Diese diffuse Schwärzung muß sorgfältig von ähnlichen Erscheinungen unterschieden werden: Man muß durch sehr feine Ausblendung (Votr. hat mit 2,8' gearbeitet) verhindern, daß sie durch die natürliche Unschärfe des Primärstrahls beeinflusst wird. Der Strahl muß genügend monochromatisch sein, damit nicht Interferenzerscheinungen des kontinuierlichen Spektrums in dieser Gegend eine Strahlverbreiterung vortäuschen. (Verwendet wurde allerdings nur die kontinuierliche Stahlung einer Al-Antikathode bei 4,5 kV, mit einer mittleren wirksamen Wellenlänge von 3,6 Å.) Auch die Streuung in der Luft muß durch möglichst kurze Strahlwege herabgesetzt werden. Ferner muß man sich überzeugen, daß an der Streuung in dem betrachteten Gebiet keine äußeren Interferenzen beteiligt sind, d. h. solche, die einem mittleren Abstand von Nachbarpartikeln entsprechen. Diese Möglichkeit hält Votr. für ausgeschlossen, sobald eine genügend große Streuung der Teilchengrößen vorhanden ist.

Die Auswertung geschieht, indem aus der Form des Schwärzungsabfalls zwei Zahlenwerte entnommen (Länge des aufsteigenden und des absteigenden Astes der mit  $x^2$  multiplizierten Schwärzungskurve) und durch geeignete Wahl der beiden Parameter einer idealisierten Verteilungsfunktion der Teilchengrößen wiedergegeben werden, aus denen sich dann die häufigste Teilchengröße und die mittlere Streuung angeben läßt.

Eine Reihe von untersuchten, mehr oder weniger stark bearbeiteten Cellulosefasern<sup>3)</sup> zeigte ein sehr ähnliches Verhalten: Es gibt keine „häufigste Micelldicke“, vielmehr sind überall die dünnsten Micellen bis hinab zur Dicke einer einzigen Molekülkette am zahlreichsten vertreten. Mit zunehmender Dicke werden die Micellen immer seltener. Der mittlere Streubereich der Dicken liegt bei den verschiedenen Präparaten zwischen 20 und 400 Å. Dagegen gruppieren sich die Micelllängen um einen definierten häufigsten Wert, der für Ramiefaser bei über 3000 Å liegt, für Triacetylcellulose nur etwa bei 200 Å, obwohl gerade hier die mittlere Molekülänge viscosimetrisch zu 3500 Å bestimmt war. Ein Grenzdextrinacetat zeigt ungefähr kugelige Micellen mit einem häufigsten Durchmesser von 68 Å, in guter Übereinstimmung mit der viscosimetrisch bestimmten Molekülänge von etwa 50 Å. Schließlich wurde noch ein Paraffin  $C_{31}H_{64}$  untersucht. Es besteht aus dünnen Blättchen, deren Dicke etwa 400 Å beträgt, während die Querausdehnung mit der Apparatur nicht mehr erfassbar ist und weit über 10000 Å betragen muß.

Aus den Ergebnissen an den Cellulosefasern wird ein Cellulosemodell aufgestellt. Die Faser besteht danach aus Kettenmolekülen, die sich stellenweise in kleineren oder größeren Verbänden geordnet parallel legen. Diese Gebiete erscheinen bei der Untersuchung als „Micellen“. Ihre Größe steht in keiner Beziehung zur Molekülänge. Die Molekülketten können mitten in der Micelle endigen oder als isolierte Fransen von einer Micelle zur anderen hinüberführen.

In der *Aussprache* erwähnt Kratky, daß durch Einlagerung von kolloidalem Gold in Cellulosefasern der kristallisierte Anteil reversibel auf Kosten des amorphen vergrößert wird, wie das Röntgenogramm es ausweist. Gleichzeitig nimmt die Festigkeit der Faser beträchtlich zu. Offenbar handelt es sich um lokale Spannungszustände, durch welche Einzelfasern zu größeren Micellen zusammengezogen werden.

R. Kohlhaas, Berlin-Dahlem: *Röntgenerkundung von Gittern mit Kettenmolekülen*<sup>4)</sup>.

Votr. bot eine ausführliche Literaturzusammenstellung der Röntgenuntersuchungen von langkettigen aliphatischen Verbindungen. In allen untersuchten Fällen werden geradlinige Ketten mit konstantem C—C-Abstand von 1,54 Å und mit dem Tetraederwinkel zwischen den Valenzrichtungen gefunden. Eine Messung von Paraffin durch A. Müller, die dies nicht zu bestätigen schien, ist inzwischen durch eine vollständige Fourieranalyse von Bunn aufgeklärt worden, welche eine Auflösung der  $CH_2$ -Gruppen in C- und H-Atome erlaubt. Die Längsausdehnung der kristallographischen Zellen entspricht bald der einfachen, bald der doppelten Molekülänge, wenn nämlich die Moleküle an einem Ende eine stark polarisierbare Gruppe tragen und sich mit diesen Gruppen gegenseitig anziehen. Die geradzahlig und ebenso die ungeradzahlig Verbindungen einer homologen Reihe kristallisieren meist unter sich im gleichen Typ, bzw. in den meisten Fällen in den gleichen 2 oder 3 polymorphen Formen. Schoon<sup>5)</sup> hat die häufigsten Polymorphie-

erscheinungen vollständig geklärt: Die relative Lage der Ketten ist in allen diesen Formen die gleiche, nur die Kettenenden sind in Nachbarketten um eine ganze Anzahl von Kettengliedern gegeneinander verschoben. Aus den verschiedenen möglichen Gesetzmäßigkeiten dieser Verschiebungen lassen sich die verschiedenen polymorphen Zellen quantitativ voraussagen.

Für das Alternieren der Schmelzpunkte und Schmelzwärmen in homologen Reihen hat A. Müller eine plausible Begründung gegeben. Nimmt man als verbindendes Symmetrieelement zweier Molekülschichten ein Symmetriezentrum an, so ergibt sich für geradzahlig, symmetrisch gebaute Moleküle eine monokline Zelle der einfachen Molekülänge, für ungeradzahlig eine rhombische Zelle der doppelten Länge. Diese allgemeine Regel hat sich in den seitherigen vollständigen Strukturbestimmungen nur zum Teil bestätigt. Die Dicarbonsäuren bilden zwar Gitter der vorausgesagten Zellgrößen, sind aber alle nur monoklin. Außerdem wurde in dem einzigen bisher untersuchten geradzahlig Paraffin,  $C_{30}H_{62}$ , zwischen benachbarten Molekülschichten kein Symmetriezentrum, sondern eine Spiegelebene gefunden.

Einige besonders interessante reversible Umwandlungen wurden noch erwähnt: Von Thießen u. Ehrlich wurde eine Umwandlung von fettsauren Salzen<sup>6)</sup> gefunden, die genau am Schmelzpunkt der reinen Fettsäure einsetzt. Es handelt sich hier um das Auftreten von Schwingungen der aliphatischen Ketten gegeneinander, die aber noch nicht zum Schmelzen des Kristalles führen, weil die Ketten noch durch die festen  $COONa$ -Schichten zusammengehalten werden. Eine andere Umwandlung fand A. Müller an langen Paraffinen, die bei 5–10° unter ihrem Schmelzpunkt hexagonal werden, offenbar infolge der Rotation der Moleküle um ihre Längsachse.

In der *Aussprache* erwähnte R. Brill<sup>7)</sup>, daß er und F. Rieder bei monomolekularen adsorbierten Schichten von Natriumstearat ebenfalls hexagonale Gitterformen gefunden haben. P. A. Thießen fügte hinzu, daß derartige dünne Schichten oft eine abnorm hohe Beweglichkeit haben, so daß sich z. B. keine Langmuirschen Mehrschichten aufbauen ließen, die ihre polaren Gruppen in der Außenschicht haben; vielmehr kehrte sich in solchen Schichten in kurzer Zeit die äußerste Schicht um, selbst bei beträchtlicher Länge der Alkylreste.

A. Trost, Berlin-Dahlem: *Röntgenographische Werkstoffprüfung*.

Grobstrukturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen werden beobachtet: mit dem Leuchtschirm, mit der photographischen Platte oder mit Strahlungsmeßgeräten (Zählrohren u. dgl.).

Der Leuchtschirm ermöglicht zwar die schnellste Messung, ist aber ziemlich unempfindlich und braucht daher hohe Röntgenstrahlenenergie. Er ist nur bei Werkstücken geringer Dicke und von leichtem Atomgewicht am Platze, wobei nur verhältnismäßig grobe Fehler (z. B. Löcher von mindestens 5% der durchstrahlten Dicke des Werkstücks) deutlich erkennbar sind.

Die photographische Methode erlaubt bei geringer Belastung der Röhre die Durchleuchtung ausgedehnter Gebiete in einer Aufnahme. Die Zeichenschärfe ist i. allg. besser als für den Leuchtschirm und hängt ab von der Geometrie der Anordnung, weshalb man zweckmäßig Röhren mit möglichst kleinem Brennfleck und eine möglichst geringe Vergrößerung wählt, und der „inneren Unschärfe“, d. h. dem Bereich der Platte, der bei Einfall eines unendlich scharfen Lichtstrahls noch von den Sekundärelektronen erreicht wird. Die innere Unschärfe ist bei gegebenem Aufnahmematerial konstant. Da immer der größere Unschärfefaktor die Güte des Bildes bestimmt, so erhält man das beste Bild, wenn die geometrischen Bedingungen so gewählt werden, daß beide Unschärfen von gleicher Größe sind.

Die Zählrohrmethode ist bezüglich der Intensität der erforderlichen Strahlung am empfindlichsten, dagegen ist hier eine scharfe Zeichnung von kleinen Strukturfehlern nicht möglich. Sie ist sehr geeignet zum Kontrollieren der Wandstärke von Röhren, zum laufenden Verfolgen von Korrosionsvorgängen u. dgl. und ist hier noch bei Materialdicken anwendbar, wo die anderen Verfahren versagen. Bei besonders dicken Stücken ersetzt man vorteilhaft die Röntgenröhre durch einen radioaktiven  $\gamma$ -Strahler.

Votr. brachte einen Überblick über einige technische Verbesserungen der Aufnahmeapparate<sup>8)</sup>: Röntgenröhren mit hoher Belastbarkeit und sehr kleinen Brennflecken; Einpolröhren mit geerdeter Anode am Ende eines langen, dünnen Röhrenkörpers, die geeignet sind, selbst enge Gefäße und Rohre von innen her zu beleuchten; Zählrohre besonders hoher Empfindlichkeit und von besonders kleinem, empfindlichem Volumen. Letztere finden Anwendung nicht nur bei Grobstrukturuntersuchungen, sondern selbst zum Durchmessen von Debye-Scherrer-Aufnahmen, wobei bei ungefähr gleichem Zeitaufwand schärfere Linien und geringerer Streuungsgrund erhalten werden als bei einer photometrierten Filmaufnahme.

<sup>3)</sup> Vgl. dazu Kratky, „Der micellare Aufbau der Cellulose und ihrer Derivate“, diese Ztschr. 53, 153 [1940].

<sup>4)</sup> Kohlhaas u. Soremba, „Der Feinbau des n-Triakontans nach röntgenographischen Untersuchungen“, ebenda 51, 483 [1938].

<sup>5)</sup> Ebenda 51, 179 [1938].

<sup>6)</sup> P. Thießen, „Von neuen Ergebnissen und Fragestellungen der Kolloidforschung“, diese Ztschr. 51, 318 [1938].

<sup>7)</sup> Brill u. Riederer, „Nachweis adsorbierter Seifenschichten mit Elektronenbeugung“, ebenda 53, 100 [1940].

<sup>8)</sup> Vgl. dazu Trost, Technische Zählrohrgeräte für Grob- und Feinstrukturuntersuchungen, Chem. Fabrik 12, 464 [1939].

**K. Molière**, Berlin-Dahlem: *Die Erkennung der submikroskopischen Gestalt von Oberflächen im Elektronenbeugungsbild*<sup>9)</sup>.

Die Elektronenstrahlen unterscheiden sich von den Röntgenstrahlen durch ihre stärkere Wechselwirkung mit der Materie. Für die Theorie ihrer Beugung gibt es nur geringe Ansätze, da eine Reihe von Wechselwirkungen, die bei den Röntgenstrahlen als kleine Störungen einer einfachen Theorie behandelt werden können, wie Absorption, Brechung, Mehrfachstreuung, hier eine viel größere Wichtigkeit bekommen. Dagegen sind die Elektronenstrahlen gerade wegen dieser Eigenschaften besonders geeignet zur Untersuchung kleinster Substanzmengen, insbesondere dünner Oberflächenschichten.

Rauhigkeiten der Oberfläche äußern sich einmal durch Änderung des Brechungswinkels, da die Eintrittsfläche nicht mehr mit der makroskopischen Oberfläche übereinstimmt. Dadurch werden die Gitterinterferenzen deutlich verschoben; außerdem erfahren bei gleichmäßig geformten und orientierten Rauhigkeiten die Interferenzflecken typische Gestaltsveränderungen und Aufspaltungen, aus denen die bevorzugten Oberflächen der Mikrostruktur wieder bestimmt werden können.

Polierte Oberflächen geben i. allg. Elektronenbeugungsdiagramme mit wenigen, sehr verwachsenen Ringen. Diese Tatsache wurde von *Beilby* so gedeutet, daß die oberste polierte Schicht amorph sei und das eigentliche Kristallgitter erst in größerer Tiefe anfangen. Neuere Untersuchungen ergeben dagegen, daß auch die Oberfläche kristallin ist, aber sehr feine Korngröße und regellose Orientierung hat und daß Korngröße und Orientierung nach dem Innern des polierten Metallstücks in mehreren Schichten allmählich zunehmen.

Zahlreiche Untersuchungen liegen vor über Orientierung und Mikrooberflächen von dünnen aufgedampften Schichten fremder Materie auf irgendwelchen Oberflächen<sup>7)</sup>. Die aufgedampfte Substanz bildet immer kleine dreidimensionale Kriställchen, auch wenn die Menge gerade genügen würde, um die Grundfläche mit einer einatomigen Haut zu überziehen. Ist die Grundlage amorph, so legen sich die aufgedampften Kriställchen mit einer ausgezeichneten, meist besonders dicht besetzten Netzebene parallel dieser Fläche, sind im übrigen aber regellos orientiert. Ist die Grundlage kristallin, so liegen die Kriställchen alle parallel, u. U. mit einer durch die Symmetrieverhältnisse bedingten geringen Mehrdeutigkeit. So wachsen Silberkriställchen auf einer Steinsalzwürfelfläche mit ihrer (211)-Fläche in den vier verschiedenen möglichen gleichwertigen Lagen auf, da hierbei die Gitterkonstanten der beiden Gitter besonders gut miteinander übereinstimmen. Stoßen beim Weiterwachsen zwei Partikel verschiedener Orientierung zusammen, so gehen beide durch Zwillingsbildung nach der Oktaederebene in eine neue Orientierung über, deren Würfelflächen denen des Steinsalzkristalls parallel liegen. In sehr dünnen Silberschichten auf Steinsalz findet man daher eine ganz andere Orientierung als in dichteren, die schon eine zusammenhängende Schicht bilden.

Kobalt und Nickel wachsen nach *Cochrane* bei elektrolytischer Abscheidung auf einer Kupfer-(110)-Fläche in parallel orientierten kubischen Gittern weiter, wobei als Mikrooberflächen immer die Oktaederflächen auftreten, und zwar bildet Co kleine Kriställchen, deren 4 Oktaederflächen ungefähr in gleicher Größe auftreten, Ni dagegen bildet gestreckte, dachförmige Streifen mit besonderer Auszeichnung der beiden Oktaederflächen, die auf der Unterlage nicht senkrecht stehen. Sehr ähnliche Oberflächenformen fand *Miyake* in der  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -Schicht, die sich durch oberflächliche Oxydation auf Antimonglanz,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , bildet.

**W. Wittstadt**, Berlin-Dahlem: *Röntgenaufnahmen unter extremen Bedingungen*.

Vortr. brachte eine Zusammenstellung von technischen Einrichtungen zur Bewältigung von Spezialaufgaben:

Zur Verkürzung der Belichtungszeit kann man die Röntgenröhre mit erhöhter Spannung und entsprechend verminderter Stromstärke betreiben. Das Verfahren hat seine Grenze in der sehr verstärkten Schleierschwärzung und im Auftreten der halben oder Drittelwellenlänge im kontinuierlichen Spektrum, die man durch Monochromatisieren schlecht unterdrücken kann. — Bei höheren Ansprüchen an die Röhrenleistung verwendet man Röhren mit beweglicher Antikathode, die während der Aufnahme pendelnde, schwingende oder Drehbewegungen ausführt und dadurch die Wärmeentwicklung des Brennflecks auf ein größeres Gebiet verteilt. Dabei ist die Leistung der Drehanode wesentlich höher als die der anderen Bewegungsformen, bringt aber die Schwierigkeit mit sich, daß das Kühlwasser eingeführt werden muß, ohne das Röhrenvakuum zu stören.

Eine große Zahl von Röntgenkammern für Aufnahmen bei bestimmter Temperatur wurde beschrieben. Das Präparat wird auf einem Metallblock befestigt, der in Durchbohrungen von konstant temperierten Flüssigkeiten durchströmt wird, oder auf einem elektrisch beheizten Draht oder einer von flüssiger Luft oder flüssigem Wasserstoff erfüllten oder durchströmten Capillare. Bei

den Hoch- und Tieftempera-turaufnahmen sind ferner besondere Schutzvorrichtungen für den Film nötig, damit er nicht unter den extremen Temperaturen leidet. So wird er gelegentlich außerhalb der eigentlichen Kammer angebracht oder erhält besondere Schutzschichten aus Aluminiumfolie oder Papier.

Auch eine Reihe von Vorrichtungen zum Arbeiten bei hohem Druck sowie zur Behandlung und Aufnahme von Substanzen, die gegen Luft, Wasserdampf oder andere chemische Einflüsse besonders empfindlich sind, wurde noch angegeben.

## Göttinger Chemische Gesellschaft.

227. Sitzung am 8. Juni 1940.

Doz. Dr. Goubeau, Göttingen: *Raman-Effekt in Gemischen*.

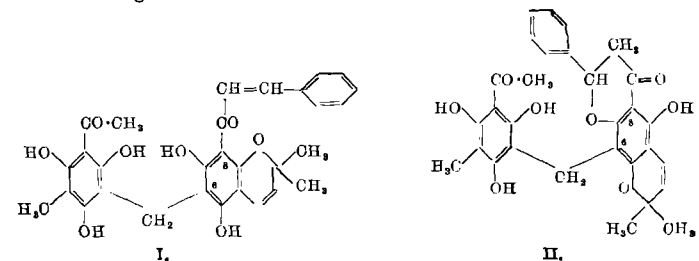
Im Zusammenhang mit Versuchen über die quantitative Raman-Spektralanalyse erfolgte eine Messung der Intensitäten der Raman-Linien in binären Gemischen. Dabei ergab sich die Intensität der Raman-Linien als nicht proportional der Konzentration, sondern die Streufähigkeit der einzelnen Moleküle erwies sich als abhängig vom Gemischpartner und von der Konzentration. Auf Grund der vorliegenden Versuche muß diese Änderung der Streufähigkeit auf Verschiedenheiten der zwischenmolekularen Kräfte zurückgeführt werden. Da der gleiche Effekt auch in Kohlenwasserstoffgemischen und Mischungen mit anderen dipollosen Substanzen beobachtet werden konnte, so müssen auch die Dispersionskräfte dieser Substanzen verschieden sein. Es besteht die Möglichkeit, mit Hilfe der Änderung der Streufähigkeit Rückschlüsse auf die herrschenden zwischenmolekularen Kräfte zu ziehen, vor allem auch in bezug auf Einzelteile des Moleküls.

Prof. Zeile, Göttingen: *Über die Konstitution des Cytochroms c*.

Nach einem Überblick über die Entwicklung des Cytochroms wurde über die vor kurzem veröffentlichten Untersuchungen<sup>10)</sup> zusammenfassend berichtet. Danach ist das der prosthetischen Gruppe des Cytochroms c zugrunde liegende Porphyrin ein Dicysteinaddukt des Protoporphyrins; die hämochromogenbildende Gruppe ist in den Eiweißträger des Chromoproteids eingebaut.

Doz. Dr. Brockmann, Göttingen: *Über die Konstitution des Rottlerins*.

Vortr. berichtet zusammenfassend über gemeinsam mit *K. Maier* durchgeführte Arbeiten zur Konstitutionsermittlung des wurmtreibenden Farbstoffes Rottlerin, des wirksamen Prinzips der Droge „Kamala“. Aus den Analysenzahlen einer Reihe von Rottlerin-derivaten wurde abweichend von den bisherigen Befunden die Bruttoformel  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_8$  aufgestellt, die sich als richtig erwiesen hat. Beim Abbau mit Ozon wurden 0,9 Mol Benzaldehyd, beim Abbau mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  Zimtsäure gefunden. Daraus und aus der Tatsache, daß sich beim Kochen des Rottlerins mit Alkali Benzaldehyd entwickelt, ergibt sich die Anwesenheit eines Zimtsäurerestes. Durch Umsetzen des Rottlerins mit Diazo-amino-benzol gelang es, einen gut kristallisierten Azofarbstoff zu fassen, dessen Konstitution als 3-Acetyl-5-methyl-2,4,6-trioxy-azobenzol ermittelt wurde. In Analogie zu Befunden an der Filixsäure wurde daraus geschlossen, daß im Rottlerin ein Methyl-phloracetophenon-Rest durch eine  $\text{CH}_2$ -Brücke mit dem restlichen Teil des Moleküls verknüpft ist. Dieser Rest enthält nach Befunden von *Robertson* und Mitarbeitern ein 2,2-Dimethyl-5,7-dioxy-chromen-Ringsystem. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde von dem Vortr. sowie von *Robertson* die Formel I für Rottlerin aufgestellt, in der die Stellung der Substituenten an  $\text{C}_6$  und  $\text{C}_8$  des Chromenringes auch vertauscht sein konnte.



Für die endgültige Konstitutionsermittlung wurde ein vom Vortr. aus Rottlerin durch Säureeinwirkung erhaltenes Isomeres, das Isorottlerin, von Bedeutung. Es wurde angenommen, daß seine Entstehung durch Ringschluß des Zimtsäurerestes zu einem Flavanonring zu deuten ist. Aus Isorottlerin wurde durch milde Alkalieinwirkung ein neues dem Rottlerin sehr ähnliches Isomeres, das Pseudorottlerin erhalten, von dem ebenso wie vom Isorottlerin eine Reihe von Derivaten dargestellt werden konnte. Die Entstehung des Pseudorottlerins aus Isorottlerin wurde durch Annahme einer Enolisierung der Ketogruppe des Flavanonringes gedeutet, was auf Grund neuerer Befunde von *Robertson* aber nicht zutreffend ist. Aus *Robertson*s Befunden ergibt sich mit Sicherheit, daß bei

<sup>9)</sup> Vgl. a. *Schoon*, „Erkundung des Feinbaues von Grenzflächen“, diese Ztschr. **51**, 510 [1938].

<sup>10)</sup> *K. Zeile* u. *H. Meyer*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **262**, 178 [1939]; *K. Zeile* u. *G. Guant*, ebenda **263**, 147 [1940].