

479. H. Mark: Über die röntgenographische Ermittlung der Struktur organischer besonders hochmolekularer Substanzen.

(Zusammenfassender Vortrag, gehalten auf Veranlassung der Deutschen Chemischen Gesellschaft auf der 89. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf am 23. September 1926; eingegangen am 12. Oktober 1926).

Wenn ein Chemiker das Resultat einer röntgenographischen Struktur-Analyse mitgeteilt erhält, so hat er meist ein unsicheres Gefühl bezüglich der Gültigkeit und Tragfähigkeit der gemachten Aussagen. Dies rührt — wie ich glaube — daher, daß der Weg, der bei solchen Struktur-Bestimmungen von den unmittelbaren experimentellen Feststellungen zu denjenigen Aussagen führt, die schließlich als das wissenschaftliche Ergebnis der ganzen Untersuchung hingestellt werden, ein ungewöhnlich langer und verwickelter ist, und daß die Schlußweisen, deren man sich hierbei bedient, von den dem Chemiker im allgemeinen geläufigen stark abweichen. Diese lange und nicht leicht zu übersehende Auswertung der experimentellen Messungen bietet die Möglichkeit, an verschiedenen Stellen Voraussetzungen in die Untersuchung hineinzubringen, die in ihren Grundlagen nicht notwendig enthalten sind, von denen man sich hinterher nur undeutlich sagen kann, an welcher Stelle sie eingeführt wurden und die die Tragfähigkeit der Aussagen ganz wesentlich beeinflussen können.

Ich möchte mir daher erlauben, Ihnen zunächst einen Überblick über den allgemeinen Gang einer Struktur-Analyse zu geben, damit Sie klar sehen können, aus welchen theoretischen und experimentellen Voraussetzungen sich eine solche Untersuchung aufbaut und an welchen Stellen die Einführung gewisser Annahmen zu ihrer Weiterführung notwendig wird. Im Rahmen dieser Disposition wird sich dann ganz von selbst die Stelle ergeben, an welche die hochmolekularen Substanzen hingehören, und ich möchte mich bemühen, möglichst klar zu stellen, wie die Ergebnisse, die sich auf diese Substanzen beziehen, im Verhältnis zu den Ergebnissen bei einfachen Stoffen zu werten sind, und genau auseinanderhalten, was man über die ersteren jetzt schon sicher sagen kann, und an welchen Stellen unsere Kenntnisse noch ergänzt oder vertieft werden müssen.

Eine Struktur-Analyse mit Hilfe von Röntgenstrahlen zerfällt in zwei dem Wesen nach voneinander recht verschiedene Teile, in die geometrisch-krystallographische Untersuchung der vorliegenden Substanz und in die chemisch-physikalische Ausdeutung der zunächst rein geometrischen Ergebnisse. Die erste dieser beiden Aufgaben wird gelöst durch Verwendung aller geometrischen und physikalischen Krystall-Untersuchungsmethoden, nach bestimmten Vorschriften, die im Laufe der Entwicklung dieser Methoden ausgebildet worden sind; für die Behandlung der zweiten liegen noch nicht so wohlvorbereitete Gedankengänge vor: Während über die zweckmäßige Durchführung der krystallographischen Untersuchung unter den Fachleuten bereits völlige Einigkeit herrscht, wird bei der Auswertung der Versuchs-Ergebnisse von dem einen dieser, von dem anderen jener Gesichtspunkt derzeit noch bevorzugt¹⁾. Es kann aber wohl kein

¹⁾ So betonen z. B. W. H. Bragg und seine Schule, sowie H. G. Grimm besonders die Raumerfüllungs-Fragen, während P. Niggli, K. Weißenberg, A. Reis und andere, sowie der Verfasser die Betrachtung der Symmetrie-Verhältnisse in den Vordergrund gestellt haben.

Zweifel sein, daß auch hier in Zukunft eine gleichmäßige Betonung der verschiedenen Möglichkeiten, Schlüsse zu ziehen, sich herausbilden wird.

Der analytisch-krystallographische Teil einer Struktur-Analyse erfolgt in drei Schritten:

Der erste Schritt führt zur Vermessung des sogenannten Elementarkörpers. Nach der krystallographischen Strukturtheorie²⁾ kann man sich jeden Krystall erzeugen denken durch Aneinanderreihung eines gewissen kleinsten, drei-dimensionalen Bereiches nach drei nicht komplanaren Richtungen im Raume. Dieser kleinste Bereich, der bereits sämtliche physikalischen Eigenschaften des Krystalls enthält, heißt der Elementarkörper oder die Basiszelle, und da der ganze Krystall durch lückenlose Aneinanderreihung solcher Elementarkörper entsteht, kann in ihm nichts vorkommen, was nicht schon in der Basiszelle enthalten wäre. Man kann also das Studium des Krystalls beschränken auf das Studium des Elementarkörpers. Um den Elementarkörper kennen zu lernen, muß man zunächst sein Volumen kennen; dieses findet man, wenn man seine Kantenlängen vermißt.

Zur Vermessung der Kantenlängen des Elementarkörpers bedient man sich am besten der Methode des gedrehten Einkrystalles unter Verwendung von monochromatischem Röntgenlicht und wertet die dabei erhaltenen Diagramme mit Hilfe der Polanyischen Schichtlinien-Beziehung aus. Dreht man nämlich einen Einkrystall im monochromatischen Röntgenlicht um eine krystallographische Achse und fängt das Beugungsbild auf einen zylindrischen Film auf, so erhält man Diagramme, die so aussehen wie das in Fig. 6 der Tafel wiedergegebene. An ihm fällt besonders auf, daß sich sämtliche Interferenz-Maxima auf geraden parallelen Linien anordnen. Eine von ihnen teilt das Bild in zwei symmetrische Hälften; sie wird Äquator genannt. Oberhalb und unterhalb des Äquators befinden sich die Schichtlinien, deren Abstand μ (im Winkelmaß ausgedrückt) vom Äquator in einer sehr einfachen Beziehung zu dem Abstand J identischer Punkte auf der Drehachse steht. Es ist nämlich:

$$J = \frac{n \cdot \lambda}{\sin \mu} \dots \dots \dots (1)$$

Hierbei mißt λ die Wellenlänge des monochromatischen Röntgenlichtes, während n eine ganze Zahl ist, welche die Nummer der Schichtlinie angibt. Wenn man einen kubischen Krystall vor sich hat und ein Drehdiagramm um die Würfelkante herstellt, so gelingt es auf diesem Wege leicht, die Länge dieser Kante und damit das Volumen des Elementarkörpers aus einem einzigen Diagramm zu erfahren. Beim Vorliegen niedriger Symmetrie muß man um die verschiedenen krystallographischen Achsen, die in diesem Falle nicht mehr gleichwertig sind, drehen, um sie alle gesondert vermessen zu können. So ist es z. B. bei einem rhombischen Krystall notwendig, um die drei aufeinander senkrecht stehenden Hauptachsen Dreh-

²⁾ Diese Theorie wurde von A. Schoenflies zum ersten Male vollständig entwickelt (A. Schoenflies, Theorie der Krystallstruktur, II. Aufl., Berlin 1923), von P. Niggli und R. W. G. Wyckoff in eine für Struktur-Untersuchungen besonders geeignete Form gebracht (P. Niggli, Geometrische Krystallographie des Diskontinuums, Berlin 1918) und neuerdings von K. Weissenberg in wichtigen Punkten erweitert (K. Weissenberg, Ztschr. f. Kristallogr. 62, 13 [1925]).

diagramme anzufertigen, wenn man die drei Kantenlängen des Elementarkörpers in unabhängiger Weise vermessen will.

Experimentell benutzt man bei dieser Bestimmung der Elementarkörperkanten nur die Lage der Interferenz-Maxima. Es sind also im wesentlichen Längenmessungen, die den weiteren Rechnungen zugrunde liegen. Diese Rechnungen selbst werden unter Voraussetzung der Gültigkeit der kristallographischen Strukturtheorie nach den Formeln der klassischen Wellenoptik durchgeführt, und man kann hier wohl sagen, daß einerseits die experimentellen Grundlagen sehr sicher sind, andererseits die Gültigkeit der verwendeten theoretischen Anschauungen außer jedem Zweifel steht.

Eine weitere, sehr wichtige Voraussetzung für die Möglichkeit, den Elementarkörper in der eben geschilderten Weise zu vermessen, ist das Vorhandensein gut ausgebildeter, im Goniometer justierbarer und vermeßbarer Krystalle. Wenn sie erfüllt ist und wenn genügend wohlgelungene Röntgendiagramme zur Verfügung stehen, dann beanspruchen die Ergebnisse der Elementarkörper-Bestimmungen eine große Sicherheit. Wenn auf diese Weise das Volumen V des Elementarkörpers feststeht, kann man durch Multiplikation mit der Dichte s der untersuchten Krystallart auch das Gewicht P des Elementarkörpers finden:

$$P = V \cdot s \quad \dots \dots \dots (2)$$

Kennt man andererseits auf Grund kinetischer Molekulargewichts-Bestimmungen in Dampf oder in der verd. Lösung das Gewicht M derjenigen Atomgruppe, die im gasförmigen Aggregatzustand als besonders abgeschlossenes Gebilde erscheint, so kann man durch Division der beiden Größen P und M berechnen, wieviele „kinetische Molekeln“ vom Gewicht M im Elementarkörper vom Gewicht P enthalten sind. Man erhält ihre Zahl z durch:

$$z = \frac{V \cdot s}{M \cdot 1.65 \cdot 10^{-24}} \quad \dots \dots \dots (3)$$

Der Faktor $1.65 \cdot 10^{-24}$ (reziproke Loschmidtsche Zahl) muß zu M hinzugefügt werden, um das kinetische Molekulargewicht in absoluten Einheiten zu erhalten. Dieses Ergebnis ist mit dem Elementarkörper-Volumen unmittelbar verknüpft und durch keine weitere Voraussetzung getragen.

Der zweite Schritt einer Struktur-Analyse ist die Bestimmung der Raumgruppe des vorliegenden Krystalles. Wenn man das Volumen des Elementarkörpers kennt, so geht die nächste Frage danach, wie sich die Atome oder Atomgruppen, aus denen die Substanz gemäß der chemischen Elementaranalyse und der kinetischen Molekulargewichts-Bestimmung zusammengesetzt ist, in dem gefundenen Volumen verteilen. Bevor man an dieses Studium des Elementarkörper-Inneren herangeht, ist es zweckmäßig, zunächst seine Symmetrie-Eigenschaften möglichst vollständig kennenzulernen, denn es ist klar, daß man sich hierdurch den zu studierenden Raum immer mehr verkleinert. Hat man z. B. herausgefunden, daß der Elementarkörper durch eine Spiegelebene in zwei Hälften geteilt wird, so genügt es, die Massenverteilung in der einen Hälfte festgestellt zu haben, da man weiß, daß die in der anderen Hälfte vorhandene Verteilung durch bloße Spiegelung aus der ersteren hervorgeht. Man wird also zuerst alle Symmetrie-Elemente des Elementarkörpers aufsuchen.

Dies geschieht zunächst durch makroskopisch-physikalische Beobachtungen der Wachstums-Formen und Lösungs-Erscheinungen des Krystalles, im weiteren unter Verwendung der Röntgendiagramme durch Feststellung der größten Intensitäts-Effekte. Für das Vorliegen einer bestimmten Raumgruppe entscheidet nämlich die Anwesenheit bzw. das Fehlen eines bestimmten Interferenz-Maximums. Während bei der Bestimmung der Elementarkörper-Größe nur die Lage der Interferenz-Maxima bekannt sein mußte, verwendet man zur Raumgruppen-Bestimmung auch noch die größten Intensitäts-Effekte, nämlich die Frage, ob eine Interferenz vorhanden ist oder ob sie fehlt. Wenn man geeignete Untersuchungsmethoden zur Anwendung bringt und unter Umständen diejenigen Reflexionen, deren Fehlen oder Auftreten für die Raumgruppe charakteristisch ist, durch besondere Versuchsanordnungen nachweist, läßt sich auch die Raumgruppen-Bestimmung mit großer Sicherheit durchführen. Als theoretische Voraussetzungen werden wiederum nur die Krystallstruktur-Theorie und die klassische Wellenoptik verwendet. Für die ausreichende Anwendbarkeit der verschiedenen röntgenographischen Methoden ist auch hier wiederum das Vorhandensein wohl ausgebildeter Kryställchen wesentlich, und man kann wohl sagen, daß in solchen Fällen immer die Raumgruppe mit größter Sicherheit bestimmt werden kann, wenn man mit experimentellen Bemühungen nicht spart und die besonders charakteristischen Reflexionen in geeigneten Apparaten besonders eingehend auf ihr Verhalten prüft³⁾.

In einfachen Fällen ist durch die aus der Elementarkörper-Bestimmung her bekannte Zahl z im Verein mit den Symmetrie-Elementen der Basiszelle die Lage aller vorkommenden Atome bereits fixiert. Die Atom-Schwerpunkte befinden sich in solchen Fällen im Schnittpunkt von Symmetrie-Elementen und besitzen daher — in der Sprache des Krystallographen ausgedrückt — keinen Freiheitsgrad, d. h., würde man sie aus ihrer Lage verschieben, so würde die von der Erfahrung geforderte Symmetrie verloren gehen. In diesen einfachen Fällen ist nach der Bestimmung der Raumgruppe der analytische Teil der Struktur-Untersuchung abgeschlossen. Man kennt das Volumen V des Elementarkörpers, kennt seine gesamten Symmetrie-Elemente und kann die Lage der in ihm befindlichen Atome in Ångström-Einheiten angeben. Gitter von der eben geschilderten Art sind z. B. das Diamant-Gitter, das Kochsalz-Gitter, das Aluminium-Gitter und sehr viele andere Atom- bzw. Ionen-Gitter.

Häufig aber läßt sich durch bloße Symmetrie-Betrachtungen die Lage der in der Basiszelle enthaltenen Atome nicht eindeutig fixieren, es bleiben vielmehr noch Gelegenheiten für eine gegenseitige Verschiebung der Atome übrig. Ohne die Symmetrie der Basiszelle zu verletzen, lassen sich die Koordinaten der Atome in gewissen Grenzen verändern, so daß ihre Lage durch noch zu bestimmende Parameter oder Freiheitsgrade näher charakterisiert werden muß. In solchen Fällen ist es zur völligen Festlegung der Massenverteilung im Gitter notwendig, diese Parameter zu bestimmen. Dies ist der dritte (und letzte) Schritt der Struktur-Analyse; er geschieht, indem man berechnet, in welcher Weise unter Zugrundelegung gewisser Parameter

³⁾ vergl. hierüber z. B. R. W. G. Wyckoff, *The structure of crystals*, Washington 1923, oder H. Mark, *Die Verwendung der Röntgen-Strahlen in Chemie und Technik*, Barth, Leipzig 1926, S. 363 ff.

Werte die verschiedenen einfachen Atom-Gitter, aus denen der Krystall sich zusammensetzt, miteinander interferieren und wie durch dieses Zusammenwirken der Atome in der Basiszelle die Intensitäten der Interferenz-Maxima beeinflußt werden. Experimentell ist also zur Bestimmung der Parameter-Werte die quantitative Kenntnis der Interferenz-Intensitäten notwendig, eine Voraussetzung, welche bereits eine wesentlich kompliziertere Meßtechnik erfordert, als die Vermessung der Interferenz-Lagen. Es ist nämlich nur mit beschränkter Genauigkeit möglich, die Intensitäten der reflektierten Röntgenstrahlen zu messen, weil die Konstanthaltung der Versuchs-Bedingungen hier beträchtliche Schwierigkeiten bereiten kann. Die photographische Methode erwies sich im Laufe der Zeit hier nicht als die geeignetste, so daß man im allgemeinen bei der Messung der Interferenz-Intensitäten der ionometrischen Methode den Vorzug geben wird. Mit ihr gelingt es, die Intensität reflektierter Röntgenstrahlen bis auf etwa 5% genau zu vermessen, eine Fehlergrenze, welche wesentlich höher liegt als der bei der Lagenmessung auftretende Fehlerbereich.

Wenn somit einerseits die experimentellen Voraussetzungen für diesen dritten Schritt einer Krystallstruktur-Analyse wesentlich schwieriger zu erfüllen sind als für die ersten beiden Schritte, so sind andererseits auch unsere Kenntnisse über die Vorgänge, die den Formeln für die Auswertung der Intensitäts-Messungen zugrunde liegen, noch recht mangelhaft. Es sind nämlich eine Reihe von Einflüssen zu berücksichtigen, die beim Zustandekommen der Interferenz-Intensitäten sehr wesentlich mitspielen. Sie sind zum Teil in der Natur der Röntgenstrahlung selbst begründet, zum Teil in der Wechselwirkung zwischen dem Raumgitter des Krystalls und der Strahlung gelegen. So macht sich einerseits die Polarisation, die Absorption und die quantenmäßige Streuung (Compton-Effekt) der Röntgenstrahlen, andererseits die Temperatur-Bewegung des Krystallgitters, sowie die Form und Größe der Atome, aus denen es aufgebaut ist, bemerkbar.

All dies hat zur Folge, daß eine Parameter-Bestimmung aus den Interferenz-Intensitäten nur bei verhältnismäßig einfachen Substanzen Aussicht auf Erfolg haben kann, und daß die Ergebnisse rasch an Sicherheit verlieren, wenn man zu komplizierteren Gittern übergeht. Trotzdem muß es natürlich bei jeder Struktur-Analyse das Bestreben sein, in der eben geschilderten Stufenleiter möglichst weit vorzudringen, und man wird bei einiger Aussicht auf Erfolg stets versuchen, von den vorhandenen Parametern durch genaue Vermessung der Intensitäten und eingehende Diskussion der Ergebnisse möglichst viele festzulegen.

Nach der Bestimmung der Parameter ist der analytische Teil einer Struktur-Untersuchung beendet. Man kennt:

1. das Volumen V des Elementarkörpers und mit ihm die Zahl z der in ihm enthaltenen Atome bzw. Atomgruppen vom Gewicht M ,
2. sämtliche Symmetrie-Elemente des Elementarkörpers nach Art und Lage (die Raumgruppe),
3. die Koordinaten sämtlicher Atom-Schwerpunkte, angegeben in Ångström-Einheiten in Bezug auf irgendeinen zweckmäßig gewählten Koordinaten-Anfangspunkt.

Diese Ergebnisse sind zunächst rein geometrisch, und erst im zweiten Teil einer Struktur-Analyse geht man daran, aus ihnen chemisch-physi-

kalische Folgerungen zu ziehen. Wie weitgehend die Aussagen hierbei sind, hängt ganz wesentlich davon ab, bis zu welchem Punkte man die rein kristallographische Untersuchung hat treiben können. Am klarsten lassen sich die Aussagen wohl dann formulieren, wenn es gelungen ist, sämtliche Atom-Schwerpunkte in der Basiszelle festzulegen.

Als Beispiel für einen solchen Fall diene hier das Gitter des Hexamethylentetramins, das an zwei verschiedenen Stellen unabhängig voneinander mit genau übereinstimmenden Ergebnissen vermessen wurde. Hexamethylentetramin kristallisiert kubisch, die Kantenlänge des Elementarkörpers beträgt 7.02 Å, es befinden sich in ihm 12 C-Atome, 8 N-Atome und 24 H-Atome. Da das „kinetische Molekulargewicht“ 140 beträgt, enthält der Elementarkörper zwei „kinetische“ Molekeln von der Formel $C_6H_{12}N_4$. Die Raumgruppe des Hexamethylentetramins ist T_d^2 . Die Lage der Atome im Elementarkörper zeigt die Figur 1. Sie läßt die Form der Molekel erkennen. Die Abstände der einzelnen Atome sind:

$$C-N \infty 1.5 \text{ \AA.}$$

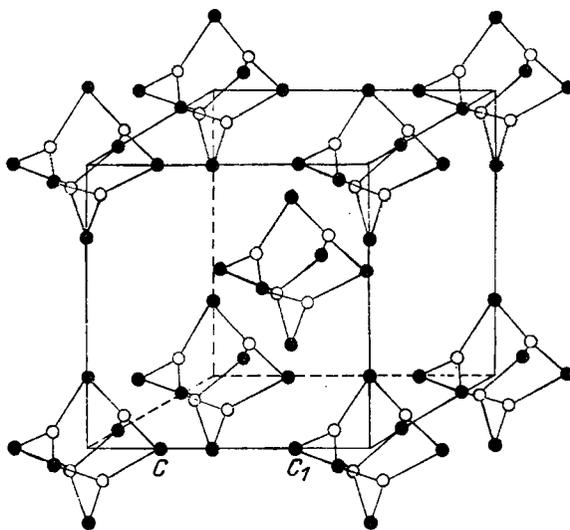


Fig. 1.

Elementarkörper des Hexamethylentetramins; die leeren Kreise sind N-, die vollen C-Atome. Die Lage der H-Atome läßt sich experimentell nicht feststellen.

Die Struktur-Analyse liefert also in diesem Falle eine quantitative räumliche Strukturformel der „chemischen Molekel“ und erreicht hierdurch das ideale Ziel der Stereochemie. Eine Betrachtung des Gitters läßt hier ferner unmittelbar erkennen, daß diejenige Atomgruppe, die sich im gelösten Zustande nach Aussage der Molekulargewichts-Bestimmung als besonders abgeschlossen erwiesen hat, diese Rolle auch im kristallisierten Zustande offenbar noch weiter spielt, denn die Abstände zwischen den Atomen, die einer Molekel angehören, sind sehr viel kleiner, als die zwischen Atomen verschiedener Molekeln, so daß der Charakter der Hexamethylentetramin-Molekel als einer durch besonders geartete Kräfte

in sich zusammengehaltenen Atomgruppe auch im Krystallgitter noch deutlich hervortritt.

Leider kommt man aber bei der Untersuchung nur ganz weniger organischer Substanzen so weit, daß man sämtliche Atome in der Basiszelle lokalisieren kann. In fast allen Fällen ist man angesichts der komplizierten Struktur und der niedrigen Symmetrie genötigt, die krystallographische Untersuchung beim zweiten Schritt abzubrechen, da es aussichtslos erscheint, durch eine Diskussion der Interferenz-Intensitäten die Atomlagen zu bestimmen. Daher entsteht besonders für den, der die Röntgenanalyse in der organischen Chemie verwenden will, die Frage, ob man nicht auch aus der bloßen Bestimmung des Elementarkörpers und der Raumgruppe bereits gewisse Folgerungen ziehen kann, die geeignet erscheinen, das Interesse des Chemikers zu erwecken. Von der Antwort auf diese Frage hängt es ab, ob man überhaupt mit Hilfe röntgenographischer Krystall-Untersuchungen in der organischen Chemie etwas anfangen kann oder nicht. Es lassen sich nun in der Tat auch ohne Kenntnis sämtlicher Parameter-Werte Aussagen über die Struktur der untersuchten Substanzen machen, die wohl die Anwendung der Röntgenanalyse im Bereich der organischen Chemie rechtfertigen.

Die erste Aussage betrifft die Symmetrie der „kinetischen Molekel“. Wenn man nämlich das in Dampf oder Lösung bestimmte Molekulargewicht der krystallisierenden Substanz kennt, so kann man nach Gleichung (3) auf Grund der Elementarkörper-Bestimmung angeben, wieviele Molekeln dieser Zusammensetzung in der Basiszelle enthalten sind. Kennt man andererseits die Gesamtsymmetrie des Elementarkörpers (also die Raumgruppe), so läßt sich mit Hilfe krystallographischer Tabellen die Eigensymmetrie der kinetischen Molekel im Krystallgitter finden; denn, um die experimentell gefundene Gesamtsymmetrie mit Hilfe der experimentell gefundenen Zahl z von Bausteinen zu erzeugen, muß man jedem einzelnen Baustein eine gewisse mindeste Eigensymmetrie erteilen.

Die Untersuchung des Tetrajod-methans⁴⁾ hat zum Beispiel ergeben, daß die Symmetrie der Molekel CJ_4 die Tetraeder-Symmetrie ist, d. h. die 4 Jod-Atome umgeben das Kohlenstoff-Atom so wie die vier Ecken eines Tetraeders um den Mittelpunkt gelagert sind; sie sind krystallographisch gleichwertig, also gleich weit vom Zentral-Kohlenstoffatom entfernt. Diese Aussagen enthalten eine völlige Bestätigung der Vorstellungen, die man sich auf Grund der van 't Hoff'schen Theorie über die Struktur des Tetrajod-methans gemacht hat.

Die Untersuchung des Pentaerythrit-Krystalles⁵⁾, die unter Verwendung aller röntgenographischen Untersuchungsmethoden mit voller Sicherheit bis zur Bestimmung der Raumgruppe geführt werden konnte, hat andererseits ergeben, daß die Eigensymmetrie der Pentaerythrit-Molekel eine tetragonale ist, d. h. die vier Substituenten $CH_2.OH$ dieses symmetrisch substituierten Methan-Derivates liegen im Krystallgitter nicht, wie man es nach der van 't Hoff'schen Theorie zunächst erwarten würde, in den Ecken eines Tetraeders, sondern sie bilden die Grundflächen einer tetragonalen Pyramide. In der Pentaerythrit-Molekel sind also im Krystallgitter für die Lagerung der Substituenten Kräfte maßgebend, welche eine sehr beträchtliche Abweichung von der Tetraeder-Symmetrie zur Folge haben.

Die Untersuchung des Krystallgitters des Tetranitro-methans⁶⁾ hat ergeben, daß der Elementarkörper der kubischen Modifikation dieser Substanz vier Molekeln

⁴⁾ H. Mark, B. 57, 1820 [1924].

⁵⁾ H. Mark und K. Weißenberg, Ztschr. f. Phys. 17, 301 [1923].

⁶⁾ W. Noethling, Dissertat., Berlin 1926.

von der in der Lösung festgestellten Zusammensetzung $C(NO_2)_4$ enthält. Da man von dieser Substanz keine wohl ausgebildeten, goniometrisch justierbaren Krystalle erhalten konnte, ließ sich die Raumgruppen-Bestimmung nicht mit völliger Eindeutigkeit durchführen, es stehen vielmehr zwei Raumgruppen zur Diskussion. Nimmt man an, daß tetraedrische Symmetrie vorliegt⁷⁾, so ergibt sich die Eigensymmetrie der Tetranitromethan-Molekel als die einer trigonalen Achse. Es müssen also ein Kohlenstoff-Atom, 4 N-Atome und 8 O-Atome so gelegt werden, daß die Anordnung trigonale Symmetrie besitzt. Dies ist in verschiedener Weise möglich. Die einzige, für den Chemiker diskutierbare Möglichkeit aber ist die folgende: Das Kohlenstoff-Atom selbst muß man auf die trigonale Achse legen, da es nur in einem Individuum vorhanden ist und nur dann seitwärts der trigonalen Achse liegen könnte, wenn es in drei Exemplaren in der Molekel vorhanden wäre. Drei von den vier vorliegenden NO_2 -Gruppen kann man in die Grundfläche einer trigonalen Pyramide so legen, daß das C-Atom ihre Spitze bildet, während die vierte NO_2 -Gruppe wiederum auf die trigonale Achse gelegt werden muß, da sie sonst in zwei weiteren Exemplaren vorhanden sein müßte. Man kann aber der Gruppe NO_2 nur dadurch trigonale Symmetrie erteilen, daß man alle drei Atome auf die trigonale Achse „aufädelt“; aus chemischen Gründen kommt dabei nur die Anordnung ONO in Frage. Durch bloße Symmetrie-Betrachtung folgt also für die Gestalt der Tetranitromethan-Molekel im kristallisierten Zustand die in Fig. 2 (S. 2990) gezeichnete Form. Drei NO_2 -Gruppen sind einander gleichwertig, eine aber besitzt die Anordnung O.N.O. Da es bekanntlich zahlreiche chemische Gründe gibt, die gegen eine Gleichwertigkeit der vier NO_2 -Gruppen des Tetranitromethans sprechen, sind verschiedene Formeln für die Tetranitromethan-Molekel im gasförmigen und flüssigen Zustand vorgeschlagen worden⁸⁾, von denen die von E. Schmidt angegebene Formel $(NO_2)_3C.O.N:O$ die meiste Verwandtschaft mit der aus der Röntgen-Analyse folgenden Struktur im kristallisierten Zustande besitzt⁹⁾.

Diese Beispiele mögen zeigen, daß man auch schon aus dem ersten und zweiten Schritt einer Struktur-Bestimmung, ohne Kenntnis der Atomschwerpunkts-Lagen, durch bloße Symmetrie-Betrachtung Schlußfolgerungen ziehen kann, die chemische Aussagen enthalten.

Man kann aber noch wesentlich mehr. Man kann nämlich unter Hinzunahme eines zuerst von A. Reis betonten Gesichtspunktes, der in neuerer Zeit von K. Weißenberg¹⁰⁾ zu einer ausführlichen Theorie des Krystallbaues ausgearbeitet worden ist, etwas über die Zusammengehörigkeit gewisser Atomgruppen innerhalb des Krystallgitters aussagen.

Wenn ich auch im Rahmen dieses Vortrages keineswegs die Grundlagen dieser Schlußweise ausführlich auseinandersetzen kann, so möchte ich doch versuchen, zu erklären, auf was es hierbei im wesentlichen ankommt.

Im Gaszustand ist die Möglichkeit, etwas über abgeschlossene Atomgruppen auszusagen, physikalisch dadurch gegeben, daß die Kräfte, welche

⁷⁾ Bei der Annahme höherer Symmetrie ergeben sich alle im Folgenden gezogenen Schlüsse unverändert, nur kann man dann noch weitergehende Aussagen machen; es wurde daher hier die am wenigsten voraussetzende Annahme tetraedrischer Symmetrie zugrunde gelegt.

⁸⁾ Claisen, B. **36**, 3680 [1903]; R. Willstätter und V. Hottenroth, B. **37**, 1779 [1904]; E. Schmidt, B. **52**, 402 [1919].

⁹⁾ Daß das chemische Verhalten des Tetranitromethans zu so verschiedenen Strukturformeln führt, läßt sich wohl in Parallele mit der Tatsache stellen, daß von dieser Substanz verschiedene Modifikationen beobachtet werden konnten. Es scheint für die Molekel mehrere relative Minima der potentiellen Energie zu geben, welche voneinander nur durch verhältnismäßig niedrige Maxima getrennt sind.

¹⁰⁾ A. Reis, Ztschr. f. Phys. **1**, 201 [1920]; K. Weißenberg, B. **59**, 1526 [1926]. Dort Zitate über andere ausführlichere Arbeiten.

diese Gruppen in sich zusammenhalten, von anderer Größenordnung sind als diejenigen Kräfte, die diese Gruppen aufeinander ausüben. Die Folge dieser „dynamischen Abgeschlossenheit“ ist es, daß man die kinetische Theorie der Gase in der Form einer statistischen Mechanik abgeschlossener Massenteilchen entwickeln konnte. Die für die chemischen Anwendungen wichtigste Folgerung dieser Betrachtungs-Möglichkeit ist das Avogadro'sche Gesetz, auf Grund dessen die Molekulargewichts-Bestimmungen in Dampf und Lösung erfolgen. Es fragt sich nun, ob im Krystallgitter, wo zwar der größenordnungsmäßige Unterschied der inner- und zwischenmolekularen Kräfte nicht mehr so ausgeprägt sein wird, sich eine diesem Gesetz analoge Regel auffinden läßt, die das Herausfinden abgeschlossener Atomgruppen ermöglicht. Im Gegensatz zu dem flüssigen Aggregatzustande, in welchem ein Auffinden abgeschlossener Atomkomplexe infolge der durch die Beweglichkeit der Bestandteile hervorgerufenen Unübersichtlichkeit nicht möglich ist, gelingt im krystallisierten Zustande das Auffinden zusammengehöriger Atomgruppen mit Hilfe der Symmetrie-Elemente. Wieso dies möglich ist, sei an einem einfachen Beispiel erläutert.

Die Fig. 3 (S. 2991) zeigt die Punktanordnung, welche der Symmetrie einer digonalen Drehachse entspricht. Die Punkte A und B bzw. A' und B' usw. werden ineinander durch Drehung um 180° um die Achse XX übergeführt. Denkt man sich die beiden Punkte A und B durch eine Kraft aneinander gebunden und hierdurch zu einer Atomgruppe vereinigt, so verlangt die dem Krystallgitterbau zugrundeliegende Translation J, daß eine identische Kraft auch die Punkte A'B', A''B'' und die Punkte A'''B''' zu je einer identischen Atomgruppe zusammenhält. Es entstehen somit im Innern des Krystallgitters abgeschlossene Atomgruppen — nach K. Weissenberg „Inseln“ —, die im vorliegenden Fall aus je 2 Atomen bestehen. Die durch die digonale Drehachse einander zugeordneten, kristallographisch gleichwertigen Punkte A und B lassen sich also in abgeschlossene Gruppen zusammenfassen. Denn es besteht aus Symmetrie-Gründen nicht die Notwendigkeit, daß die zwischen den Atomen wirkenden — „molekel-bildenden“ — Kräfte auch noch auf weitere Teilchen innerhalb des Krystallgitters wirken: sie sind nach der Bildung der Gruppe AB abgesättigt.

Anders liegen die Verhältnisse im Falle einer digonalen Schraubachse, der in Figur 4 schematisch dargestellt ist. Wenn man hier die beiden Punkte A und B durch eine Kraft zusammenfaßt, dann bewirkt aus Symmetrie-

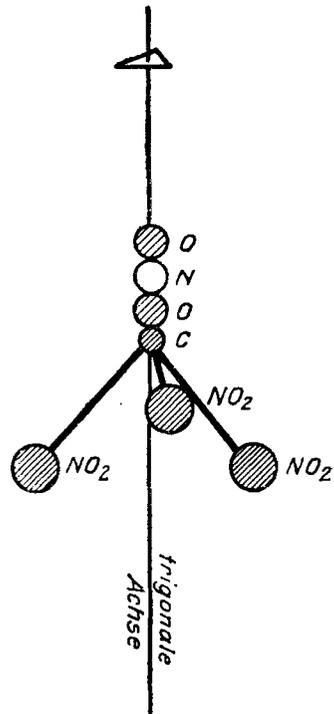


Fig. 2.

Gestalt der Tetranitro-methan-Molekel in der kubischen Modifikation; über die gegenseitigen Abstände der Atome läßt sich hier nichts aussagen.

gründen dieselbe Kraft auch eine Zusammenfassung der Punkte B und A', A' und B', B' und A'', A'' und B'' usw. Es läßt sich also in diesem Falle nicht eine endliche abgeschlossene Gruppe von Punkten innerhalb des Krystallgitters abgrenzen, sondern ein Kraftfeld, dessen Punktanordnung einer digonalen Schraubenachse entspricht, ist von solcher Natur, daß es nicht nach dem Zusammentreten einer bestimmten endlichen Atomzahl abgesättigt wird; vielmehr entsteht bei Anlagerung eines neuen Atoms

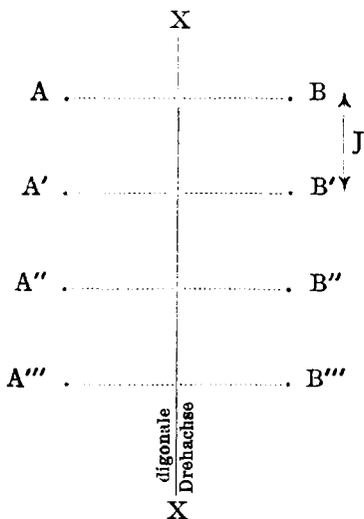


Fig. 3.

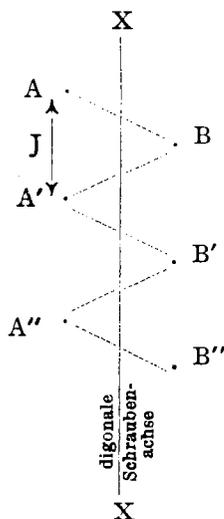


Fig. 4.

wiederum eine der früher vorhanden gewesenen Kraft analoge weitere Kraft, die einen Weiteraufbau der Kette bewirkt. Man kann den Gegensatz zwischen dem einer digonalen Drehachse bzw. dem einer digonalen Schraubenachse entsprechenden Kraftfeld auch kurz so formulieren: Das erstere ist nach dem Zusammentreten einer bestimmten Atomzahl abgesättigt, das letztere bewirkt ein Wachstum in einer bestimmten Richtung.

Die Unterscheidung der Symmetrie-Elemente von diesem Gesichtspunkte ist zunächst eine rein geometrische Angelegenheit, und ebenso geometrisch ist auch der Inhalt der von Weißenberg auf Grund dieses Gesichtspunktes entwickelten Tabellen. Physikalischen Gehalt gewinnt dieses geometrische Schema durch die Annahme, daß die auf diese Weise im Krystallgitter zusammenfaßbaren Atomgruppen — „Mikro-bausteine“ — auch physikalisch-chemische Bedeutung besitzen, also in engen Beziehungen zu denjenigen Atomgruppen stehen sollen, die man in Dampf und Lösung als besonders zusammengehörig erkannt hat. Das Zutreffen dieser Annahme, die nur an der Erfahrung geprüft werden kann, entscheidet über den physikalischen Wert der Weißenbergschen Tabellen, deren in sich geschlossene Richtigkeit an sich noch nichts über ihre Brauchbarkeit vorhersagen ließe. Das Wichtigste war also zunächst die experimentelle Prüfung der oben genannten Annahme.

Sie erfolgt am besten so, daß man zunächst Substanzen, deren Molekulargewicht auf Grund der kinetischen Molekulargewichts-Bestimmung, auf Grund ihres strukturchemischen und allgemeinen physikalisch-chemischen Verhaltens außer Zweifel steht, röntgenographisch analysiert und in ihnen die größten zusammenfaßbaren Atomgruppen — nach Weißenberg die größten „Mikrobausteine“ — bestimmt. Hierbei hat sich in allen bisher untersuchten Fällen, also z. B. beim Harnstoff und seinen Derivaten, beim Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, beim Benzol und seinen einfachsten Substitutionsprodukten, bei den aliphatischen Fettsäuren usw., ergeben, daß der größte „Mikrobaustein“ mit der kinetischen Molekel identisch ist. Immer dann, wenn man aus chemischen Gründen annehmen mußte, daß die Substanz monomer sei, erwies sie sich auch im kristallisierten Zustande als monomolekular.

Die weitere Prüfung geschah durch das Anstellen der Gegenprobe. Es wurden Substanzen untersucht, bei denen aus chemischen Gründen anzunehmen war, daß mehrere Molekeln einer Grundsubstanz zu einer größeren Einheit zusammentreten, wie dies z. B. beim Metaldehyd, beim Acetaldehyd-ammoniak usw. der Fall ist. Die Röntgenanalyse hat in allen diesen Fällen ergeben, daß der „Mikrobaustein“ ein Mehrfaches der durch die chemische Analyse erhaltenen Bruttomolekel beträgt. So fand man, daß beim Metaldehyd der „Mikrobaustein“ aus vier Molekülen Acetaldehyd gebildet ist, während im α -Trioxymethylen drei Formaldehyd-Moleküle eine abgeschlossene Gruppe im Gitter bilden. Dieselbe Betrachtungsweise führte ferner dazu, im rhombischen Schwefel ein Molekül von der Zusammensetzung S_{16} anzunehmen, das als eine durchaus zu erwartende Fortsetzung der in Dampf und im flüssigen Zustande bekannten Molekülgrößen erscheinen mußte.

Wenn man dieses Material überblickt, so kommt man wohl zu dem Schluß, daß die oben formulierte Annahme durch die Experimente bis heute bestens gestützt ist, und daß man mit ihrer Zuhilfenahme aus der Raumgruppen-Bestimmung auch Aussagen über die Zusammengehörigkeit gewisser Atome zu einer abgeschlossenen Gruppe im Gitter — kurz, über die Größe der „Mikrobausteine“ — machen kann¹¹⁾.

Ich glaube also, daß man sagen kann: Selbst wenn es nicht gelingt, eine Struktur-Analyse bis zur Festlegung aller Parameter-Werte zu führen, hat es doch einen Zweck, sich der röntgenographischen Methode zu bedienen; denn auch aus der Bestimmung des Elementarkörpers und der Raumgruppe allein lassen sich bereits Aussagen über Symmetrie und Größe der „Mikrobausteine“ machen, denen ein gewisses Interesse nicht abzusprechen ist.

Wenn man nun die Röntgenanalyse auf die Untersuchung einer hochmolekularen Substanz, wie Cellulose, Kautschuk, Seiden-Fibroin u. dgl., anzuwenden versucht, dann muß man in den an das Ergebnis zu stellenden Erwartungen einen weiteren Schritt nach abwärts tun; denn bei diesen Substanzen gelingt es nicht einmal, die Raumgruppe einwandfrei festzustellen. In all diesen Fällen sind nämlich die früher erwähnten prä-

¹¹⁾ Weitere Folgerungen der Weißenbergschen Theorie, die sich auf das Verhalten der Racemate beziehen, konnte Hr. A. Reis neuerlich — wie er mir freundlichst mitteilte — in einer sehr interessanten Untersuchung über Traubensäure und $K_2S_2O_8$ experimentell bestätigen.

parativen Voraussetzungen nur sehr ungenügend erfüllt: man verfügt nicht über wohlausgebildete, vermeßbare Krystalle, sondern hat es stets mit feinkrystallinen Aggregaten zu tun, die für eine makroskopisch physikalische Krystall-Untersuchung keine Handhabe bieten, und die nur durch den glücklichen Umstand, daß die Einzelkryställchen in ihnen orientiert sind, überhaupt die Aussicht auf eine Behandlung mit Hilfe der Röntgenanalyse gestatten.

Da erhebt sich nun die weitere Frage: Läßt sich aus der Größe des Elementarkörpers allein auch dann, wenn man nicht alle seine Symmetrien auffinden kann, noch irgendeine Aussage formulieren, die von Interesse wäre, oder lohnt sich in einem solchen Falle die Untersuchung überhaupt nicht?

Greifen wir auf die Schlußfolgerungen zurück, die man bei Kenntnis der Raumgruppe zu ziehen imstande war, so sieht man sofort ein, daß man jetzt über die *Symmetrie* irgendwelcher Atomgruppen nichts mehr aussagen kann, weil ja gerade die Gesamtsymmetrie des Elementarkörpers, die man hierzu benötigt, nicht bekannt ist. Auch den „Mikro-baustein“ kann man nicht feststellen, weil man auch hierzu die Kenntnis der vorliegenden Symmetrie-Elemente braucht, denn die Symmetrien des Krystalles sind es ja gerade, mit Hilfe derer das Herausfinden abgeschlossener Atomgruppen im Gitter möglich ist. Eine quantitative, definierte Aussage über Größe und Symmetrie der „Mikro-bausteine“ ist also bei bloßer Kenntnis der Elementarkörpergröße nicht zu machen, wohl aber lassen sich gewisse Möglichkeiten ausschließen, und es läßt sich eine obere Grenze für den endlichen „Mikro-baustein“ angeben.

Wenn man z. B. festgestellt hat, daß der Elementarkörper eines Elementes A vier Atome A enthält, so kann man, auch ohne Kenntnis der Raumgruppe, Folgendes sagen: Der „Mikro-baustein“ — das ist die größte, im Gitter auf Grund des früher erwähnten Kriteriums zusammenfaßbare Atomgruppe — kann nur entweder A oder 2A oder 4A sein, das Gitter könnte auch 2 „Mikro-bausteine“ enthalten: A und 3A. Andere Möglichkeiten, abgeschlossene endliche Atomgruppen zusammenzufassen, gibt es nicht. Den Grund hierfür kann man aus folgender Überlegung ersehen: Wenn man sich die 4 A-Atome irgendeines Elementarkörpers durch besondere Kräfte zu einer Gruppe zusammengefaßt denkt, so muß — infolge der Translation — dieselbe Zusammengehörigkeit der 4 A-Atome in allen anderen Elementarkörpern gelten: jeder Elementarkörper bildet für sich einen „Mikro-baustein“; die ihn zusammenhaltenden Kräfte sind durch seine Symmetrie-Elemente charakterisiert. Würde man aber z. B. versuchen, 5 oder 6 A-Atome zu einem „Mikro-baustein“ zusammenzufassen, etwa weil man Anhaltspunkte dafür hat, daß im gasförmigen Aggregatzustand 6 A-Atome die Rolle einer kinetischen Molekel spielen, so würde man sehen, daß dies in dem zugrunde gelegten Gitter nicht geht, daß also der Gruppe A_6 im Gitter keine Bedeutung zukommen kann. Denn wenn man die 6 Atome A_1 bis A_6 zu einer Gruppe zusammenfaßt, dann muß — wiederum infolge der Translation — auch zwischen den Atomen A_5 bis A_{10} dieselbe Zusammengehörigkeit bestehen. Dies bedeutet aber, daß die Atomgruppen A_1 bis A_6 und A_5 bis A_{10} nicht voneinander abgeschlossen sind, denn sie enthalten die Atome A_5 und A_6 gemeinsam. Wenn man also versuchen würde, in dem zugrunde gelegten Gitter, dessen Elementarkörper 4 Atome enthält, 6 A-Atome zusammenzufassen, so geht dies nicht. Ebenso

wie früher (S. 2991) bei der digonalen Schraubenachse würden auch hier bei dieser Zusammenfassung nicht abgeschlossene Gruppen A_6 im Gitter entstehen, sondern es würden dieselben Kräfte, welche die Gruppe A_6 in sich zusammenhalten, auch das Anlagern weiterer A-Atome zur Folge haben.

Wenn man sich zwei miteinander translatorisch identische Punkte durch eine Kraft zusammengefügt denkt, dann ist diese Kraft hierdurch nicht abgeschwächt, sondern sie wirkt weiter und hat die Anlagerung neuer identischer Punkte zur Folge: sie besitzt den Charakter einer Wachstumskraft.

Man kann also aus der Kenntnis der Elementarkörper-Größe sagen: Der „Mikro-baustein“ der untersuchten Substanz muß kleiner oder gleich sein dem Elementarkörper; wenn man eine Atomgruppe zusammenfassen will, die größer ist als der Elementarkörper, dann durchsetzt sie den ganzen Krystall¹²⁾ Wenn diese Aussage auch nicht wie im Falle der Kenntnis der Raumgruppe eine quantitative Angabe über den „Mikro-baustein“ liefert, so liefert sie doch eine wichtige Alternative, eine Alternative, die gerade bei den hochmolekularen Substanzen auch chemisches Interesse beansprucht.

Ehe ich aber auf ihre Diskussion eingehen kann, muß ich Ihnen noch über die experimentellen Grundlagen der Bestimmung von Elementarkörper-Größen bei den hochmolekularen Substanzen berichten. Der bestuntersuchte Fall ist der der nativen Cellulose. Die ersten Röntgendiagramme natürlich gewachsener Cellulose erhielten Herzog und Jancke¹³⁾ einerseits und Scherrer¹⁴⁾ andererseits. Es waren Diagramme von einer damals noch unbekanntem Struktur, deren Deutung und Auswertung man Polanyi¹⁵⁾ verdankt. Ein weiterer Fall wurde von Brill¹⁶⁾ durch die Untersuchung des Seiden-Fibroins hinzugefügt, während als letzte, besser untersuchte Substanz der Kautschuk zu nennen ist, von dem Katz¹⁷⁾ die ersten orientierten Röntgendiagramme erhalten konnte. E. A. Hauser¹⁸⁾ und der Vortragende haben dann diese Diagramme quantitativ ausgewertet und zu einer Abschätzung der Elementarkörper-Größe des Rohkautschuks benutzt.

Das monochromatische Röntgendiagramm der natürlichen Cellulose, wie man es bei der Durchleuchtung von Hanffasern erhält, ist in Fig. 5 der Tafel wiedergegeben. Aus ihm läßt sich eine Kantenlänge des Elementarkörpers mit Hilfe der Beziehung (1) mit großer Sicherheit ableiten, nämlich die parallel der Faserachse liegende Identitätsperiode. Durch geeignete geometrische Bedingungen — Schiefstellung des Präparates gegen den Röntgenstrahl — lassen sich bei der Cellulose bis zu 10 „Schichtlinien“ photographieren und vermessen, so daß man für den Abstand identischer Punkte in der Richtung der Faserachse 10 voneinander unabhängige Messungen zur Verfügung hat, die dadurch ausgewertet werden, daß man in Gleichung (1) für n die ersten 10 Zahlen einzusetzen hat. Da die Identitätsperiode J und die Wellenlänge λ des verwendeten Röntgenlichtes bei diesen Versuchen

¹²⁾ Diese Alternative ist bereits von M. Polanyi im Jahre 1921 formuliert worden, bevor noch die abgeschlossene Weissenbergsche Theorie vorlag.

¹³⁾ R. O. Herzog und W. Jancke, B. **53**, 2162 [1920].

¹⁴⁾ P. Scherrer, Zsigmondy, Kolloid-Chemie, 3. Aufl. [1920] S. 408.

¹⁵⁾ M. Polanyi, Naturwiss. **1921**, 288. ¹⁶⁾ R. Brill, A. **434**, 204 [1923].

¹⁷⁾ J. R. Katz, Koll.-Ztschr. **36**, 300 [1925].

¹⁸⁾ E. A. Hauser und H. Mark, Kolloidchem. Beihefte **22**, 63 [1926].

konstant bleiben, müssen sich die Sinus der den einzelnen Schichtlinien angehörigen μ -Werte so verhalten, wie die ersten 10 natürlichen Zahlen. Denn durch Umschreiben der Gleichung (1) erhält man direkt die Beziehung:

$$\frac{J}{\lambda} = \frac{n}{\sin \mu} = \text{const.}, \text{ also } n = \text{prop. } \sin \mu.$$

Tabelle 1.

n	ϑ	$\sin \frac{\vartheta}{2}$	n gef.	n gef.
1	8° 37'	0.0753	1	10.21
2	17° 20'	0.1506	2.04	10.22
3	26° 8'	0.225 ₉	3.00	10.23
4	35° 4'	0.301 ₂	3.98	10.22
5	44° 14'	0.376 ₆	5.01	10.23
6	53° 44'	0.451 ₈	5.98	10.21
7	63° 36'	0.527 ₁	7.02	10.23
8	74° 6'	0.602 ₄	7.99	10.22
9	85° 20'	0.677 ₇	8.98	10.21
10	97° 46'	0.753 ₀	10.1	10.22

$$J = 10.2.$$

Die Tabelle 1 zeigt, mit welcher Genauigkeit diese Forderung erfüllt ist, wie exakt also die von der Beziehung (1) verlangte Zusammengehörigkeit der einzelnen Schichtlinien gilt. Die Sicherheit der aus diesen Messungen zu erschließenden Identitätsperiode auf der Faserachse:

$$J_{\text{Faserachse}} = 10.22 \text{ \AA}$$

muß also nach allen auf diesem Gebiete vorliegenden Erfahrungen sehr hoch eingeschätzt werden. Sie besitzt einen überraschend kleinen Wert, wenn man bedenkt, daß man nach den bisherigen Anschauungen die chemische Molekel der Cellulose für sehr groß gehalten hat. Da, wie schon erwähnt, die bisherige Erfahrung auf dem Gebiete der organischen Struktur-Analyse dahin geht, daß die auf Grund kinetischer Versuche festgestellte Molekel stets kleiner ist als der Elementarkörper, hätte man im Sinne dieser Erfahrung bei der Cellulose einen ungewöhnlich großen Elementarbereich erwartet. Eine Kantenlänge dieses Bereiches beträgt aber, wie durch den Versuch sichergestellt ist, nur 10.2 Å.

Nun wäre es wohl möglich, daß der Elementarkörper in der einen Richtung nur wenig, dafür aber in den beiden anderen besonders weit ausgedehnt ist, daß er also die Form einer flachen Schachtel besitzt, wie dies schon bei verschiedenen organischen Substanzen festgestellt werden konnte¹⁹⁾. Um die Größe der anderen Kanten des Elementarkörpers zu bestimmen, hat man die Verteilung der Interferenzpunkte am Äquator und auf den Schichtlinien zu studieren. So wie nämlich die senkrechten Abmessungen des Beugungsbildes maßgebend sind für die Dimensionen der Basiszelle in Richtung der Faserachse, so bestimmen die wagrechten Dimensionen des Bildes die zur Faserachse senkrechten Identitätsperioden.

¹⁹⁾ Krystallographisch würde dies durch das Vorliegen eines sehr großen Achsenverhältnisses ausgedrückt ein.

Hier ist es nun zunächst ein rein qualitativer, sehr auffälliger Befund, der gegen das Vorhandensein großer Identitätsperioden auf diesen Richtungen spricht. Um ihn zu illustrieren, sind die beiden Bilder der Figur 5 und Figur 6 einander gegenübergestellt. Figur 6 zeigt ein Drehdiagramm des Tetraphenyl-silicans um die kristallographische Richtung $[001]$, deren Länge zu etwa 7 \AA vermessen wurde. Man sieht, daß die Schichtlinien und der Äquator sehr dicht mit Interferenzpunkten belegt sind, und kann daraus auf große Identitätsperioden in den Richtungen senkrecht zur Drehachse schließen²⁰⁾. Daß diese tatsächlich vorhanden sind, wurde im Falle des Tetraphenyl-silicans durch Drehdiagramme um diese Richtungen, die dank dem Vorliegen wohlausgebildeter Kryställchen hergestellt werden konnten, direkt bewiesen. Die Identitätsperiode auf den anderen beiden Richtungen — die Substanz besitzt tetragonale Symmetrie — beträgt etwa 12 \AA , ist also verhältnismäßig groß. Betrachtet man nun die Figur 5, die das Beugungsbild nativer Cellulose darstellt, so sieht man, daß der Äquator und die Schichtlinien mit Interferenzpunkten keineswegs so dicht belegt sind, wie in Fig. 6. Das Vorhandensein großer Identitätsperioden senkrecht zur Faserachse würde aber das Auftreten einer großen Zahl von Interferenzpunkten verlangen. Da sie erfahrungsgemäß fehlen, kommt man zu der Überzeugung, daß auch die Identitätsperioden senkrecht zur Faserachse klein sein müssen, denn, wie W. Jancke²¹⁾ in einer ausführlichen Diskussion gezeigt hat, ließe sich das Fehlen so vieler Interferenzpunkte durch eine spezielle Anordnung der Atome im Elementarkörper nur in sehr gezwungener Weise erklären.

Ein genauer Wert für die Identitätsperiode auf den zur Faserachse senkrechten Richtungen läßt sich heute noch nicht angeben, da es im allgemeinen nicht möglich ist, den Elementarkörper einer Substanz eindeutig zu bestimmen, deren Krystallsystem man nicht kennt und von der man nur eine Identitätsperiode nach der Schichtlinien-Beziehung direkt vermessen kann. Aber es läßt sich mit aller Bestimmtheit behaupten, daß der Elementarkörper größenordnungsmäßig klein ist.

Polanyi gelangte, indem er unter gewissen plausiblen Voraussetzungen das Cellulose-Diagramm quantitativ auswertete, zu einem Elementarkörper-Volumen²²⁾ $V \sim 690 \text{ \AA}^3$, welches vier Hexose-Reste enthält. Bei der Seide ergab sich ein ähnliches Elementarkörper-Volumen $V \sim 680 \text{ \AA}^3$, während beim Kautschuk ein Elementarkörper von $V \sim 530$ bzw. 1060 \AA^3 resultierte. Die Basiszellen, welche diesen Angaben entsprechen, sind keineswegs als die einzig denkbaren zu werten, sondern es sind mögliche Interpretationen der Beugungsbilder, welche nur größenordnungsmäßige Bedeutung besitzen. Es kann der wahre Elementarkörper, also derjenige Bereich, durch dessen bloße Translation der ganze Krystall entsteht, auch doppelt so groß sein, oder er kann auch ein anderes, größenordnungsmäßig gleiches Volumen besitzen. Aber es würde allen bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiete der Struktur-Analyse widersprechen, wenn man aus

²⁰⁾ Der Grund hierfür ist leicht einzusehen: In Gleichung (1) sind J und $\sin \mu$ einander umgekehrt proportional; eine sehr große Identitätsperiode J hat bei gegebenem λ und n einen kleinen $\sin \mu$ -Wert, daher einen kleinen Ablenkungswinkel μ zur Folge: Je weitmaschiger das Gitter, um so kleiner bei gegebenem λ das Beugungsbild.

²¹⁾ W. Jancke, Dissertat., Berlin 1925.

²²⁾ M. Polanyi, l. c., Naturwiss. 1921.

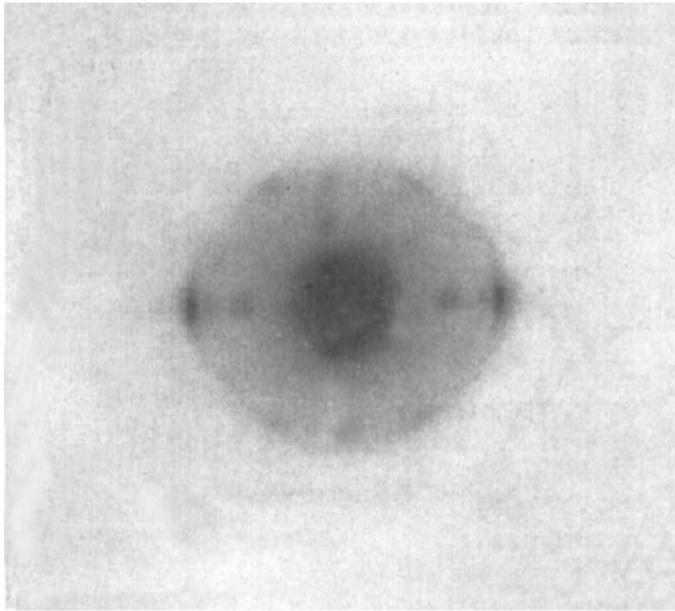


Fig. 5.
Röntgen-Diagramm von natürlicher Cellulose; monochromatische Durchstrahlung senkrecht zur Faserachse.

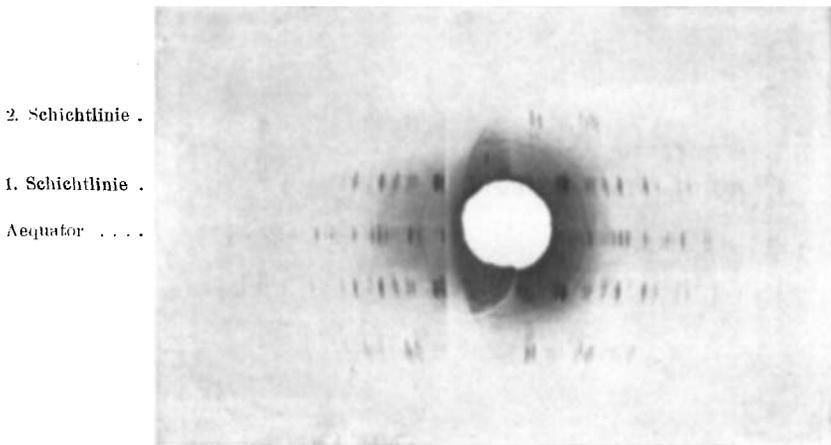


Fig. 6.
Drehdiagramm von Tetraphenyl-silican um die c -Achse ($c=6.85 \text{ \AA}$); die zur Drehachse senkrechte Identitätsperiode (a -Achse) mißt $a=12.06 \text{ \AA}$, ist also wesentlich länger.

den Beugungsbildern einen Elementarkörper ableiten wollte, der ein ungewöhnlich großes Volumen besitzt, also etwa 16 oder 32 oder noch mehr Hexose-Reste enthält.

Seit der Entdeckung der ersten Faser-Diagramme im Jahre 1920 ist nunmehr ein relativ großes experimentelles Material gesammelt worden, dem gegenüber man, soviel ich sehen kann, nur zweierlei Standpunkte einnehmen kann: Man kann es ablehnen, Beugungsbilder quantitativ auszuwerten, welche nicht die Aussicht auf eine eindeutige Elementarkörper-Bestimmung bieten. Wenn man sich aber überhaupt auf eine theoretische Interpretation dieser Diagramme einläßt, dann wird man, das haben alle bisher vorliegenden, von sehr verschiedenen Seiten unternommenen Versuche gezeigt, immer wieder auf größenordnungsmäßig kleine Elementarzellen geführt. Da dieser Befund zunächst allen vorliegenden chemischen Erfahrungen zu widersprechen schien, wurden in verschiedener Richtung Versuche eigens zu dem Zwecke angestellt, etwa vorhandene, nicht sehr ausgeprägte Identitätsperioden einer höheren Größenordnung in diesen Substanzen aufzufinden. Es wurden mit verhältnismäßig langwelligen Strahlen, z. B. mit der K-Strahlung des Kaliums, deren Wellenlänge 3,74 Å beträgt, Aufnahmen gemacht und bei sehr lang exponierten Diagrammen unter sorgfältiger Abschirmung der Primärstrahlung diejenigen Stellen besonders eingehend untersucht, an welchen man Anzeichen für höhere Identitätsperioden hätte erwarten müssen. Man konnte aber bisher keine experimentellen Anhaltspunkte für das Vorliegen solcher Periodizitäten gewinnen. Wenn sich also in diesen Fällen zwar nicht einmal der erste Schritt der Struktur-Analyse in Form einer quantitativen Angabe formulieren läßt, so ist doch mit beträchtlicher Sicherheit eine qualitative Angabe zu machen: Die Elementarkörper der Cellulose, des Seiden-Fibroins und des Kautschuks sind größenordnungsmäßig klein.

Nach dem früher über Elementarkörper und „Mikro-baustein“ Gesagten folgt daraus, daß man zwar für den letzteren keine genaue Angabe machen kann, daß er aber verhältnismäßig klein ist; so kann er bei der Cellulose höchstens etwa 8—12 Hexose-Reste, beim Kautschuk im Höchstfalle auch nur eine ähnliche Zahl von C_5H_8 -Gruppen enthalten: die Auswertung der Diagramme zeigt, daß sich in den Krystallgittern dieser Substanzen nur abgeschlossene Gruppen von recht geringer Größe zusammenfassen lassen²³⁾. Andererseits zeigen dieselben Substanzen im gelösten (dispersen) Zustand chemisch-physikalische Eigenschaften — Dampfdruck-Erniedrigung der Lösungen, Viscosität, Diffusionskoeffizienten —, die das Vorhandensein kleiner abgeschlossener Atomgruppen (kleiner kinetischer Molekeln) nicht zulassen²⁴⁾. Kombiniert man diese beiden Erfahrungs-Tatsachen, so kommt man zu dem Schluß, daß bei den Lösungs- und Dispersionsvorgängen, denen man die Cellulose usw. unterwirft, bevor man diese physikalischen Messungen anstellt, das Krystallgitter gar nicht in die „Mikro-bausteine“ zerlegt wird, sondern daß diese so fest aneinander haften, daß der ganze Krystallit sich gewissen (nicht zu heftigen) Einwirkungen gegenüber wie eine in sich geschlossene Gruppe verhält.

²³⁾ Wenn man nicht den ganzen Krystall zusammenfassen will.

²⁴⁾ Gegenteilige Beobachtungen sind von K. Heß gemacht worden, der auf Grund reaktionskinetischer Studien das Vorhandensein kleiner Molekeln für erwiesen hält; K. Heß, Weltzien, Meißner, A. 435, 1 [1924].

Es ist schon (S. 2991) erwähnt worden, daß sich im Krystallgitter außer den „Mikro-bausteinen“ auch noch andere Bereiche zusammenfassen lassen, die den ganzen Krystall in mindestens einer Richtung durchsetzen und ihn unter Umständen völlig erfüllen: der ganze Krystallit bildet auch eine in sich geschlossene Gruppe. Wie deutlich sich die „Mikro-bausteine“ gegenüber dem Krystalliten hervorheben, wird davon abhängen, wie sich die Kräfte, die den „Mikro-baustein“ in sich zusammenschließen, zu den Kräften verhalten, die das Aneinanderlagern der „Mikro-bausteine“ bewirken. So sind z. B. beim Hexamethylentetramin die Kräfte, welche C und N bzw. C und H in der Molekel zusammenhalten, sehr groß, die zu ihrer Überwindung nötige Trennungsarbeit ist von der Größenordnung 80000 cal pro Mol, während die Gitterkräfte, welche die einzelnen $C_6H_{12}N_4$ -Molekeln untereinander zusammenhalten, zu ihrer Trennung nur einer Arbeitsleistung von etwa 5000 cal pro Mol bedürfen. Dieses Verhalten ging auch aus dem Gitterbau deutlich hervor: Enggepackte Gruppen $C_6H_{12}N_4$, die voneinander relativ weit entfernt sind. Anders liegen die Dinge beim Diamanten, wo die Gitterkräfte von derselben Größenordnung sind, wie die Molekelkräfte (C.H usw.) im Hexamethylentetramin, so daß zu ihrer Trennung eine sehr große Arbeit nötig ist.

Ob man die „Mikro-bausteine“ einer Substanz nach der Zerstörung des Krystallgitters — also bei einem Wechsel des Aggregatzustandes — als abgeschlossene Gruppen wiedererkennen kann, hängt davon ab, ob man Einwirkungen findet, die bloß die Gitterkräfte auflösen, ohne die „Mikro-bausteine“ selbst anzugreifen. Dies wird um so wahrscheinlicher gelingen, je verschiedener die Kräfte, die den „Mikro-baustein“ in sich zusammenhalten, gegenüber den Krystallisationskräften sind. Beim Hexamethylentetramin geht es sehr leicht: durch Auflösen in Wasser zerlegt man den Krystall glatt in seine „Mikro-bausteine“. Daß es bei den hochmolekularen Substanzen bisher noch nicht gelang, deutet darauf hin, daß die Gitterkräfte in ihnen nach Größe und Art den innermolekularen Kräften vergleichbar sind: der ganze Krystallit erscheint als großes Molekül²⁵⁾.

Wenn man auf diese Weise das hochmolekulare Verhalten der erwähnten Substanzen auf das Vorhandensein sehr fest in sich geschlossener Krystallite zurückführt, so entsteht sofort die Frage, wieso dann überhaupt ein einheitliches Verhalten zustande kommt, da die Größe dieser Krystallite nur durch die Bedingungen bei ihrem Wachsen bedingt ist und sehr verschieden sein könnte, so daß man überhaupt keinen definierten scharfen Mittelwert zu erhalten braucht. Auch hierauf liefert die Röntgenanalyse eine Antwort:

Es ist nämlich möglich, aus der Winkelbreite der abgebeugten Interferenz-Strahlen auf die Anzahl der bei der Interferenz-Erscheinung beteiligten Elementargebilde rückzuschließen²⁶⁾; je kleiner diese Zahl, um so unschärfer werden die Interferenz-Erscheinungen. Nun kann man aus dem Vergleich

²⁵⁾ Für Ionen-Gitter und Atom-Gitter (z. B. Diamant) hat man diese Anschauung schon sehr früh formuliert (Pfeiffer, Bragg, Kossel); für die Cellulose wurde sie zuerst von Polanyi ausgesprochen und später von Herzog, B. 58, 1254 [1925], besonders hervorgehoben.

²⁶⁾ Ebenso wie man in der Optik aus der Winkelbreite der Spektrallinien auf die Zahl der Gitterstriche rückschließen kann, mit dem das Spektrum erzeugt worden ist; vergl. etwa P. Scherrer in Zsigmondys Kolloid-Chemie, 2. Aufl., und besonders M. v. Laue, Ztschr. f. Kristallogr. 64, 115 [1926].

der beiden Bilder Fig. 5 und Fig. 6 unmittelbar sehen, daß die an den Cellulose-Krystallen erhaltenen Beugungspunkte wesentlich unschärfer sind, als die an einfachen organischen Krystallen erhältlichen; dasselbe ist auch beim Seiden-Fibroin und beim Kautschuk der Fall. Die nach verschiedenen Methoden vorgenommene Vermessung der Winkelbreite der wichtigsten Interferenzpunkte bei Cellulose und Kautschuk sehr verschiedener Provenienz hat nun ergeben, daß in all diesen Präparaten die Krystallite von derselben Größenordnung²⁷⁾ sind. Wenn man annähernd würfelförmige Gestalt der Kryställchen annimmt, so erhält man für die Kanten dieses Würfels eine Länge von etwa 100 Å; sein Volumen beträgt also etwa 10^6 Å^3 . Da das Volumen des Elementarkörpers von der Größenordnung 10^3 Å^3 ist, enthalten diese Krystallite etwa 1000 Elementarkörper. Die Erfahrung gibt also auf die oben gestellte Frage die Antwort: soweit man bisher Präparate verschiedener Herkunft untersucht hat, fand man immer sehr kleine Krystallite, die in allen Fällen dieselbe Größenordnung besaßen.

Es bilden sich also offenbar beim Wachstum der Cellulose immer Krystallite von einer ganz bestimmten Größe, Krystallite, deren „Mikro-bausteine“ zwar klein sind, die aber in sich durch Kräfte zusammengehalten werden, die den Charakter chemischer Kräfte besitzen. Da man außerdem nachweisen konnte²⁸⁾, daß die Teilchen kolloidal disperser („gelöster“) Cellulose eine ähnliche Größe besitzen, scheint die Auffassung nahegelegt, daß der hochmolekulare Charakter durch das Vorhandensein der kleinen Krystallite von bestimmter Größe bedingt ist. Ob man diese für das Verhalten der Substanz maßgebenden Gebilde große Moleküle²⁹⁾ oder kleine Krystallite nennt, das hängt wohl davon ab, auf Grund welcher Arbeitsmethoden man sich von ihrer Existenz überzeugt hat, ob man also von der chemischen oder von der kristallographischen Seite das Problem studiert hat; sachlich ist aber wohl an ihrem Vorhandensein nicht zu zweifeln.

Wenn ich zum Schluß nochmals kurz zusammenfassen darf, was man als Chemiker von den röntgenographischen Gitter-Bestimmungen erwarten kann, so läßt es sich etwa folgendermaßen sagen: Bei einfachen Substanzen kann man eine quantitative Strukturformel für den Krystallzustand angeben; bei komplizierteren Stoffen lassen sich Aussagen über die Größe und Symmetrie der „Mikro-bausteine“ machen. Vergleicht man diese Krystall-Bausteine mit der kinetischen Molekel, so kann man sehen, ob es bestimmte Atomkomplexe gibt, die in allen Aggregatzuständen die Rolle einer abgeschlossenen Gruppe spielen, oder ob sich bei der Krystallisation größere (oder kleinere) Gruppen bilden; die bisherige Erfahrung spricht dafür, daß meist das erstere der Fall ist. Bei den hochmolekularen Substanzen sind die experimentellen Daten noch mangelhaft; man kann nur sagen, daß die „Mikro-bausteine“ in ihnen verhältnismäßig klein sind. Die Einzelkryställchen dieser Substanzen sind ebenfalls ungewöhnlich klein

²⁷⁾ Mehr als die Größenordnung des Krystalliten kann man nicht aus den experimentellen Messungen ableiten, da noch andere Gründe für eine gewisse Winkelbreite der Beugungsbilder da sind (Temperatur-Effekt, natürliche Breite der Emissionslinien usw.), die man nicht quantitativ übersieht.

²⁸⁾ vergl. besonders R. O. Herzog; Rep. of Cellulose Symposium; Dominion convention of chemists, Montreal 1916, S. 33.

²⁹⁾ deren Molekulargröße keinen exakten, streng stöchiometrisch begründeten Wert besitzt, sondern um einen mehr oder weniger scharfen Mittelwert schwankt.

und zeigen eine immer wiederkehrende mittlere Größe, die sich auch in den kolloiddispersen Systemen dieser Substanzen als Teilchengröße hat feststellen lassen. Den wichtigsten Fortschritt könnte man hier erwarten, wenn es gelänge, die experimentellen Angaben über diese Substanzen zu ergänzen und zu vertiefen; hierzu würde man wohlkristallisierte Präparate benötigen, welche genaue goniometrische Vermessung und Justierung gestatten. Es ist also auch an dieser Stelle wieder die Experimentierkunst des präparativen Chemikers, an der es liegt, die Möglichkeit einer weiteren Erforschung der hochmolekularen Substanzen mit den Methoden der röntgenographischen Struktur-Analyse zu eröffnen.

480. Ernst Waldschmidt-Leitz: Zur Struktur der Proteine.

(Zusammenfassender Vortrag, gehalten auf Veranlassung der Deutschen Chemischen Gesellschaft auf der 89. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf am 23. September 1926; eingegangen am 2. Oktober 1926.)

Bei der strukturellen Erforschung der Proteine dürfte den Methoden des enzymatischen Abbaus, wengleich sie hier noch zu wenig hervorgetreten sind, eine hervorragende Rolle zukommen. Für die Chemie der Eiweißstoffe, zu deren Abbau bis zu den Bausteinen, den Amino-säuren, im tierischen Verdauungstrakt das Zusammenwirken von drei oder vier verschiedenen und spezifischen enzymatischen Katalysatoren erforderlich ist, darf man vielleicht mehr noch als bei den Polysacchariden von der Anwendung enzymatischer Methoden entscheidende Erkenntnisse erwarten. So sind die grundlegenden Anschauungen Emil Fischers über die Beteiligung von Peptid-Bindungen an der Struktur der Proteine nicht so sehr durch die Auffindung einfacher Peptide unter den Produkten des hydrolytischen Eiweiß-Abbaus, als vielmehr durch die enzymatische Spaltbarkeit der synthetisch bereiteten Körper gestützt worden, und sie wurden ergänzt und vertieft durch die Erfahrung, daß der Angriff der proteolytischen Enzyme fast ausschließlich die aus den natürlich vorkommenden optischen Antipoden der Amino-säuren aufgebauten Peptide betraf. Allein in den Gedankengängen, die viele der neueren Wege in der Eiweiß-Forschung geleitet haben, hat man der Bedeutung der enzymatischen Kontrolle noch zu wenig Beachtung geschenkt. Am ausgesprochensten tritt die geringe Wertschätzung enzymatischer Methoden in den Untersuchungen von N. Troensegaard¹⁾ zutage, in welchen auch die Verfahren des fermentativen Abbaus als „zu gewaltsam“ angesehen werden, „um die wirklichen Bausteine“ der Proteine „zu liefern“.

Zu einer solchen Einstellung mag die Erfahrung beigetragen haben, daß es bisher nur in vereinzelten Fällen gelungen war, einigermaßen charakterisierte Zwischenprodukte der enzymatischen Proteolyse zu fassen; der enzymatische Abbau schien in seinem Verlaufe kaum spezifischer als der durch Wasserstoff- oder Hydroxyl-Ionen katalysierte. Die einzigen Zwischenprodukte, die man beschrieb, waren die Peptone der Trypsin-Verdauung, gewisse resistere Peptide, sowie die Peptone der Pepsin-Einwirkung, die

¹⁾ N. Troensegaard und J. Schmidt, H. **133**, 116, und zwar S. 117 [1923/24].