

# Über die Bestimmbarkeit der Konfiguration gelöster organischer Moleküle durch interferometrische Vermessung mit Röntgenstrahlen.

Von

O. Kratky und W. Worthmann,<sup>1</sup>

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 4. Febr. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Febr. 1946.)

Präzisierung und gedankliche Analyse der Aufgabe.

Die von der *Debyeschen* Schule entwickelte Methode der interferometrischen Vermessung der Molekülgestalt mit Röntgenstrahlen<sup>2, 3</sup> kann zu gesicherten Ergebnissen führen, wenn die Substanz als Gas zur Untersuchung gelangt. Der Streueffekt ist dann rein intramolekular und das Beugungsbild läßt sich als Superposition von Einzeldiagrammen deuten, deren jedes *einem* intramolekularen Atomabstand zuzuordnen ist. Auf diesem Wege konnten wichtige Ergebnisse namentlich an ein-

<sup>1</sup> Das vorliegende Thema habe ich zu Beginn des Jahres 1942 meinem Mitarbeiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Herrn Dipl.-Chem. *W. Worthmann*, als Dissertation gegeben. Der damalige Direktor des Institutes, Herr Prof. Dr. *P. A. Thiessen*, war an der Anregung zu dieser Arbeit beteiligt und hat, besonders im späteren Verlauf desselben, nämlich nach meinem Ausscheiden aus diesem Institut im Sommer 1943, durch wertvolle Diskussionen den Fortgang gefördert. Er hat sich bei der letzten mit mir über diesen Gegenstand geführten Besprechung die Entscheidung über meinen Vorschlag mitzupublikieren, offen gehalten. Durch die Kriegereignisse habe ich den Kontakt mit den Herren *Thiessen* und *Worthmann* verloren. Da die Publikation im wesentlichen der Form entspricht, die ihr in gemeinsamer Arbeit mit Herrn *Worthmann* im Herbst 1944 gegeben worden war, so glaube ich mich verpflichtet und berechtigt, auch ohne vorherige Verständigung Herrn *Worthmann* als Autor mitanzuführen, wohingegen ich mich bezüglich der Beteiligung von Herrn *Thiessen* auf die obigen Feststellungen beschränken muß. *O. Kratky.*

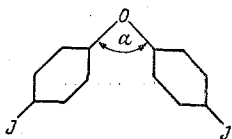
<sup>2</sup> *P. Debye*, Physik. Z. 28, 137 (1927).

<sup>3</sup> Zusammenfassende Darstellung mit Literaturangaben: *A. G. Trieschmann*, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 8/II, S. 106.

fachen organischen Molekülen erzielt werden. Bei komplizierteren Molekülen mit einer größeren Zahl von intramolekularen Abständen läßt sich aber im allgemeinen das Spektrum nicht mehr entwirren. Führt man jedoch in das Molekül einzelne schwere Atome ein, z. B. ein Paar von Jodatomen („Jodhanteln“), so überwiegt deren Streueffekt den der anderen Atome so beträchtlich, daß zumindest die Bestimmung des Abstandes dieser schweren Atome möglich wird.

Welche praktische stereochemische Bedeutung solchen Messungen zukommen kann, sei an Hand einiger Beispiele klargemacht.

Wenn im Diphenyläther die zum Sauerstoff paraständigen Wasserstoffatome durch Jod substituiert werden, so führt die Messung des Ab-



standes der Jodatome zur Bestimmung des *Valenzwinkels*  $\alpha$  am Sauerstoffatom, da die Größe aller Atome und damit auch der Abstand der Jodatome vom Sauerstoff hinreichend genau bekannt ist. In analoger Weise kann der Valenzwinkel am Schwefel beim Thiodiphenyläther sowie am zentralen Kohlenstoffatom beim Diphenylmethan bestimmt werden. Bekanntlich hat *Lüttringhaus*<sup>4</sup> vor einigen Jahren den Abstand der paraständigen Gruppen oder Atome in solchen Verbindungen mit rein chemischen Methoden gemessen und daraus ebenfalls auf die Valenzwinkel zurückgeschlossen. Diese Arbeit regte uns dazu an, auf röntgenographischem Wege derartige Messungen zu versuchen. Sie wurde dadurch ermöglicht, daß Herr *Lüttringhaus* für uns dankenswerterweise die notwendigen Substanzen hergestellt hat.

Auch Fragen der freien Drehbarkeit werden nach dieser Methode sofort behandelbar. Die analoge Untersuchung z. B. des Dijoddekans (Jodatome endständig) ergibt die mittlere Länge des Moleküls und daher den *Verknäuelungsgrad*.

Die röntgenographische Untersuchung eines Dampfes ist aber praktisch nur bei ausreichend hoher Dampfdichte möglich. Um diese zu erzielen, muß man in der Regel Temperaturen anwenden, bei welchen bereits eine erhebliche Zersetzung von jodhaltigen Verbindungen eintritt. Es liegt daher nahe, die Untersuchung an den *gelösten* Molekülen vorzunehmen, wo die Erzielung einer ausreichend hohen Konzentration normalerweise möglich ist.<sup>5</sup> Hier treten allerdings bei der Auswertung

<sup>4</sup> A. *Lüttringhaus* und K. *Buchholz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 174 (1940).

<sup>5</sup> Die Untersuchung der Substanz als reine Flüssigkeit scheidet praktisch aus. Es liegen nämlich die *intra-* und *intermolekularen* Effekte im gleichen

der Vermessungsergebnisse große Komplikationen auf, vor allem weil das in weit überwiegender Menge vorhandene Lösungsmittel stört. Es mußten neue Gedankengänge und experimentelle Methoden entwickelt werden, um diese Schwierigkeiten zu überwinden. Im folgenden wird über dieses Verfahren und seine Prüfung durch Nachmessung bekannter Abstände berichtet. Auch die ersten Anwendungsversuche auf ungenau bekannte Abstände werden mitgeteilt, doch mußte die Untersuchung aus äußeren Gründen zu einem Zeitpunkt abgebrochen werden, wo die eigentliche Verwertung der Methode noch nicht weit gediehen war. Da aber unseres Wissens eine Vermessung intramolekularer Abstände an *gelösten* Stoffen bisher noch nie durchgeführt worden ist, schien uns die Mitteilung der neuen Methode an sich wünschenswert.

Die Komplikation gegenüber der Beugung am Gas wird sofort klar, wenn wir bedenken, daß nach der *Debyeschen* Theorie mit dem Auftreten folgender Interferenzeffekte zu rechnen ist:

- I. Die intramolekularen Interferenzen der gelösten Substanz.
- II. Die intermolekularen Interferenzen der gelösten Substanz.
- III. Die intra- und intermolekularen Interferenzen der Lösungsmittelmoleküle.
- IV. Die intermolekularen Interferenzen zwischen Atomen der gelösten Moleküle und der Lösungsmittelmoleküle.

Es muß nun das Ziel sein, aus dieser Überlagerung von den unter I genannten Interferenzen den Effekt der *Jodhanteln* zu isolieren.

Die Vorschrift, nach der die Aufgabe gelöst werden kann, ist verhältnismäßig einfach. Man hat zunächst unter streng vergleichbaren Bedingungen Aufnahmen der beiden folgenden Lösungen herzustellen:

A. Der Lösung des Dijodides, der eine äquimolekulare Menge an un-substituiertem Stoff zugesetzt ist; also z. B. die Lösung von p,p'-Dijod-diphenyläther und einer äquimolekularen Menge von Diphenyläther. (In den meisten Fällen wird man, namentlich wenn gelöster Stoff und Lösungsmittel eine größere Zahl gleicher intramolekularer Abstände aufweisen, die Vereinfachung anbringen können, daß man den Zusatz der nichtsubstituierten Verbindung zur Lösung des Dijodides wegläßt.)

B. Der Lösung des Monojodides, die in bezug auf Jod gleiche Konzentration aufweist, wie die erste Lösung; beim obigen Beispiel also die Lösung von p-Monojoddiphenyläther in der doppelten Molkonzentration des Dijodides.

Von der Aufnahme A ist dann die Aufnahme B zu subtrahieren,

---

Winkelbereich, weil die Abstände von zwei Atomen, die benachbarten Molekülen angehören, von der gleichen Größenordnung sind, wie die Abstände von zwei Atomen innerhalb des Moleküls. Wegen der Vielzahl intermolekularer Abstände ist dann eine Auflösung des Beugungsbildes im allgemeinen nicht mehr exakt durchführbar.

d. h. es ist bei jedem Ablenkungswinkel die Differenz der Intensitätswerte zu bilden. Man macht sich auf Grundlage der *Debyeschen* Theorie der Gas- und Flüssigkeitsinterferenzen leicht klar, daß bei dieser Subtraktion tatsächlich nur der intramolekulare Interferenzeffekt der Jodhanteln des disubstituierten Stoffes übrig bleibt und sich alle anderen Effekte wegheben.

Um das einzusehen, teilen wir die in der Lösung vorhandenen Atome in zwei Gruppen:

1. Die Jodatome in den Mono- und Dijodiden sowie die Wasserstoffatome, welche in den Monojodiden und unsubstituierten gelösten Molekülen an den durch Jod zu substituierenden Stellen sitzen. 2. Alle übrigen in der Lösung vorhandenen Atome.

Es läßt sich dann der gesamte Interferenzeffekt in drei Gruppen teilen:

- a) Der Effekt der unter 1 genannten Atome untereinander.
- b) Der Effekt der unter 2 genannten Atome untereinander.
- c) Der Effekt der sich aus allen möglichen Paarungen aller Atome unter 1 mit allen Atomen unter 2 ergibt.

Man sieht nun ohneweiters ein, daß bei der Subtraktion der Aufnahme B von der Aufnahme A der Effekt b ganz wegfällt, denn er bezieht sich auf Atome, die in gleicher Weise in der Lösung A und B vorhanden sind. Es fällt aber auch der Effekt c weg, denn es ist in A und B die gleiche Anzahl von Jodatomen bzw. von Wasserstoffatomen, die an den zu substituierenden Stellen sitzen, vorhanden; es ist nur die Verteilung auf die gelösten Moleküle eine andere: Im Falle A enthält die Hälfte der Moleküle zwei Jodatome, die andere Hälfte an deren Stelle zwei Wasserstoffatome; im Fall B hingegen jedes Molekül ein Jod- und ein Wasserstoffatom. Für die Zahl der Kombinationen mit den übrigen Atomen der Lösung sowie die Größe der Abstände ist die Art der Verteilung aber offenbar ohne Bedeutung, wenn wir von gewissen kleinen, durch die Raumerfüllung der Jodatome bedingten möglichen Unterschieden in den intermolekularen Abständen absehen.

Es bleibt dann noch der Effekt a. Wir können die Diskussion vereinfachen, indem wir nur die Interferenzen der Jodatome untereinander betrachten und das Zusammenwirken der Wasserstoff- und Jodatome als um zwei Größenordnungen schwächer vernachlässigen. In beiden Lösungen sind also gleichviel Jodatome, in der Lösung A sind sie aber zu Paaren in fixem Abstand gekoppelt, in der Lösung B sind sie einzeln. Während an der letzteren Lösung durch das Zusammenwirken der Jodatome also nur intermolekulare Interferenzen zustande kommen, ist bei der Lösung A ein Teil von diesen in intramolekulare Interferenzen übergegangen. Die Subtraktion A minus B führt dann dazu, daß 1. ein Teil der intermolekularen Interferenzen, nämlich die in beiden Lösungen vorhandenen wegfallen; 2. von der Lösung A die intramolekularen Interferenzen der fixen Jodhanteln übrigbleiben; 3. die ihnen entsprechenden intermolekularen Interferenzen der Lösung B zuviel subtrahiert werden. Da aber die intermolekularen Interferenzen bei nicht zu konzentrierter Lösung wegen der großen Variation der Abstände sicher nur sehr verwaschen sein können, bleibt nach Subtraktion also praktisch nur die intramolekulare Interferenz der Jodhanteln übrig. Lediglich bei *sehr* hoher Konzentration ist eine Störung durch intermolekulare Effekte allenfalls in Betracht zu ziehen.

## Die Besonderheiten der experimentellen Methodik und Auswertung der Röntgenaufnahmen.

Die Forderung, das Streuvermögen der Präparate quantitativ zu erfassen und einen strengen Vergleich zweier Lösungen durchzuführen, zwang zur Anwendung einer von der üblichen Röntgentechnik abweichenden Methodik, deren wesentliche Punkte die folgenden sind:

1. *Vergleichskamera.* Um zwei Lösungen gleichen Belichtungsbedingungen auszusetzen, wurde die Vergleichskamera nach *O. Kratky*, *F. Schoszberger* und *A. Sekora*<sup>6</sup> verwendet, bei welcher die beiden Präparate samt den zugehörigen Röntgenfilmen abwechselnd kurzzeitig in den Röntgenstrahl gelangen. Intensitätsschwankungen der Strahlung werden dadurch vollständig ausgeglichen und die Präparate damit exakt gleichen Röntgenenergien ausgesetzt.

2. *Streng monochromatische Strahlung.* Um den schwer zu übersehenden Einfluß der Bremsstrahlung auf das Beugungsdiagramm auszuschalten, wurde monochromatisch gearbeitet. Wir bedienten uns dazu des *Roß*-schen Filterdifferenzverfahrens<sup>7</sup> in der von dem einen von uns<sup>8</sup> angegebenen Form. Das Wesen des Verfahrens besteht darin, daß man hintereinander zwei Aufnahmen des gleichen Präparates mit verschiedenen Filtern hergestellt, die so ausgewählt sind, daß die Kante des einen Filters knapp rechts, die des anderen Filters knapp links von der  $K_{\alpha}$ -Linie der verwendeten Strahlung liegt. Es läßt sich nun zeigen, daß durch entsprechendes Abpassen der Filterdicken aufeinander die Absorption in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge für beide Filter die gleiche ist, ausgenommen das Gebiet zwischen den beiden Absorptionskanten. Subtrahiert man nun die Diagramme voneinander, so muß sich mithin der Beugungseffekt aller Wellenlängen mit Ausnahme der zwischen den beiden Kanten liegenden wegheben, d. h. es bleibt nur der Effekt der  $K_{\alpha}$ -Linie und ihrer nächsten Umgebung übrig. Bei der verwendeten Molybdänstrahlung ( $K_{\alpha} = 0,71 \text{ \AA}$ ) wurden Zirkonfilter (Kante bei  $0,69 \text{ \AA}$ ) und Strontiumfilter (Kante bei  $0,77 \text{ \AA}$ ) verwendet.

3. *Messung der Absorption.* Bei der quantitativen Auswertung einer Röntgenaufnahme ist es erforderlich, die winkelh abhängige Absorptionskorrektur an den gemessenen Intensitäten anzubringen. Es müssen ferner eventuelle Unterschiede in der Absorption der beiden zu vergleichenden Präparate sorgfältig ermittelt und berücksichtigt werden. So ergab sich zunächst die Aufgabe, die Absorption zu messen, wozu wir uns des folgenden von dem einen von uns (*K*) für andere Zwecke entwickelten Verfahren bedienten.

<sup>6</sup> *O. Kratky, F. Schoszberger* und *A. Sekora*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 409 (1942).

<sup>7</sup> *P. A. Roß*, J. opt. Soc. America **16**, 433 (1928).

<sup>8</sup> *O. Kratky*, Naturwiss. **31**, 325 (1943).

Der spaltförmige Primärstahl einer Molybdänröhre durchdringt eine Wachsfolie I von etwa 3 mm Dicke, anschließend das Präparat und weiter fortlaufend wieder eine Wachsfolie II von etwas geringerer Stärke. Die Dimensionen der Kamera und die Dicken der Wachsfolien sind so gewählt, daß man bei einer Wachsaufnahme *ohne* Präparat annähernd gleiche Intensitäten  $J_I$  und  $J_{II}$  der von den beiden Wachsfolien herrührenden Interferenzen erhält. Das genaue, durch photometrische Messung bestimmte Verhältnis sei:

$$V_1 = \frac{J_{II}}{J_I}$$

Dann folgt eine etwa gleich lang belichtete Aufnahme mit den beiden Wachsfolien *und* dem Präparat, wobei die Längsrichtung des Spaltes mit der Achse des zylindrischen Präparates zusammenfällt und der Röntgenstrahl das Präparat zentral durchdringt. Den zentralen Durchtritt erreicht man am besten in der Weise, daß man genau über der Mitte des Präparates und mit diesem fix verbunden unter dem Mikroskop einen Platinfaden justiert und nun das Präparat mit Faden im Röntgenstrahl so einstellt, daß der Faden den spaltförmigen Primärstahl gerade abdeckt. Natürlich wird der Platinfaden vor Durchführung der Aufnahme wieder entfernt.

Der Primärstrahl sei nach Durchdringung der Folie I vom Präparat um den Faktor  $e^{-\mu d}$  geschwächt worden ( $\mu$  = Absorptionskoeffizient,  $d$  = Dicke des Präparates) und trifft jetzt auf die Wachsfolie II. Ergibt sich bei dieser zweiten Aufnahme für das Intensitätsverhältnis der Wachsinterferenzen der Wert  $V_2$ , so gilt offenbar:

$$V_2 = V_1 \cdot e^{-\mu d}$$

Durch Division von  $V_2$  durch  $V_1$  erhält man also  $e^{-\mu d}$  und damit  $\mu d$ . Die Hälfte dieser Größe,  $\mu \cdot r$  ( $r$  = Radius des Präparates) wird im folgenden zur Charakterisierung des Absorptionsvermögens verwendet.

4. *Die Absorptionskorrektur.* Bei so stark absorbierenden Präparaten wie den Lösungen von Jodiden ist es wichtig, den Einfluß der Absorption in seiner Abhängigkeit vom Ablenkungswinkel sehr exakt zu erfassen. Aus Gründen einer günstigen Strahlenausbeute, die im einzelnen hier übergangen seien, haben wir, abweichend von der üblichen Anordnung, die Achse des zylindrischen, etwa 2 mm dicken Präparates<sup>9</sup> parallel zur Längsrichtung des etwa 0,15 bis 0,2 mm breiten Blendenspaltes ausgerichtet und die Vermessung der gestreuten Intensität in der Normalenebene zur Präparatachse vorgenommen. Für den Einfluß der Absorption in ihrer Abhängigkeit von der Größe  $\mu \cdot r$  und dem Ablenkungswinkel  $2 \vartheta$

<sup>9</sup> Als Behälter für die Lösungen wurden die dünnwandigen gläsernen Kapillaren (*Markkapillaren*) der Firma *Hanff & Buest*, Berlin, verwendet.

gibt es bei dieser Versuchsanordnung noch keine Tabellen<sup>10</sup> und sie mußten daher neu berechnet werden. Die erforderlichen geometrischen Betrachtungen seien in diesem Zusammenhang übergangen<sup>11</sup> und nur das Ergebnis in Form der Tabellen 1 und 2 mitgeteilt. Sie liefern die Absorption  $e^{-\mu d}$  für die angegebenen  $2\vartheta$  und  $\mu \cdot r$ -Werte, wobei  $r$  in Zentimetern gemessen wird. Aus danach gezeichneten Kurvenscharen kann man die Absorption für jeden beliebigen  $2\vartheta$ -Wert im Bereich von 0 bis  $40^\circ$  und jeden  $\mu \cdot r$ -Wert von 0,01 bis 1,0 ablesen.

Tabelle 1.

$\begin{array}{c} \rightarrow 2\vartheta \\ \downarrow \mu \cdot r \end{array}$	$0^\circ$	$10^\circ$	$20^\circ$	$30^\circ$	$40^\circ$
0,1	0,8187	0,8191	0,8204	0,8224	0,8251
0,2	0,6703	0,6710	0,6731	0,6764	0,6809
0,3	0,5488	0,5496	0,5522	0,5565	0,5620
0,4	0,4493	0,4502	0,4530	0,4577	0,4641
0,5	0,3679	0,3688	0,3717	0,3765	0,3832
0,6	0,3012	0,3021	0,3050	0,3097	0,3166
0,7	0,2466	0,2475	0,2502	0,2548	0,2616
0,8	0,2019	0,2027	0,2053	0,2097	0,2162
0,9	0,1653	0,1660	0,1684	0,1726	0,1788
1,0	0,1353	0,1360	0,1382	0,1420	0,1478

5. *Maßnahmen, welche die Vermeßbarkeit der Röntgendiagramme bei genügend kleinen Winkeln sichern.* Da die zu vermessenden Abstände verhältnismäßig groß sind, ist der Intensitätsverlauf für Ablenkungswinkel bis zu  $2^\circ$  herunter von Interesse. Um die quantitative Vermeßbarkeit in diesem Bereich zu sichern, sind Maßnahmen ähnlicher Art erforderlich, wie sie bei der Herstellung von Kleinwinkel-aufnahmen angewendet werden.<sup>12</sup> Vor allem ist der spaltförmige Röntgenstrahl durch einen Primärstrahlfänger („Nullstrahlblende“) abzufangen, der nur wenig größer als der Primärstrahl selbst ist. Dazu war es notwendig, den Fänger auf einen Gonimeterkopf zu setzen und unter Zuhilfenahme

Tabelle 2.

$\begin{array}{c} \rightarrow 2\vartheta \\ \downarrow \mu \cdot r \end{array}$	$0^\circ$
0,01	0,9802
0,02	0,9608
0,03	0,9418
0,04	0,9231
0,05	0,9048
0,06	0,8869
0,07	0,8694
0,08	0,8521
0,09	0,8353
0,10	0,8187

<sup>10</sup> Durchgerechnet ist nur der Fall, daß sich die Richtung des Blendenspaltes und der Präparatachse senkrecht kreuzen (vgl. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Verlag Bornträger, Berlin 1935, Bd. II, S. 581). Doch war diese Versuchsanordnung für uns unbrauchbar.

<sup>11</sup> Eine ausführliche Mitteilung an anderer Stelle ist vorgesehen.

<sup>12</sup> O. Kratky, A. Sekora und R. Treer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 587 (1942); O. Kratky und A. Sekora, J. makrom. Chem. 3. Reihe, 1, 113 (1943).

von Probeaufnahmen kurzer Expositionsdauer sorgfältig einzustellen. Noch schwieriger ist es, die Sekundärstrahlung abzufangen, die von der spaltförmigen Blende ausgeht. Dies geschieht durch ein zweites zwischen Blende und Primärstrahlfänger aufgestelltes Schneidenpaar, das unter dem Mikroskop in solcher Weise justiert wird, daß es in den Primärstrahl nicht hereinragt, aber an diesen ganz knapp herangeführt ist.

6. *Photographische und photometrische Maßnahmen.* Die Filme für zu vergleichende Aufnahmen wurden grundsätzlich vom gleichen Blatt genommen und die Entwicklung, Fixierung und Wässerung gleichzeitig durchgeführt. Um ferner einen annähernden Vergleich von zu verschiedenen Zeiten hergestellten Aufnahmen zu ermöglichen, wurde im Verlaufe der ganzen Untersuchung stets unter möglichst gleichen Bedingungen (Temperatur, Konzentration des Entwicklers, Entwicklungsdauer usw.) gearbeitet.

Die Photometrierung erfolgte im großen *Zeißschen* Registrierphotometer. Zur Umzeichnung der Photometerkurve auf die Intensitätskurve braucht man 1. den Zusammenhang zwischen Photometerausschlag und Schwärzung und 2. den Zusammenhang zwischen Schwärzung und Röntgenenergie. Der erste Zusammenhang ergibt sich sofort durch Photometrierung eines Graukeils, der zweite kann nach Messungen von *Glocker*<sup>13</sup> u. a. bis zur Schwärzung  $S = 1$  in ausreichender Näherung als linear angesehen werden, wobei allerdings die Schleierschwärzung einer völlig unbelichteten Stelle von der gemessenen Schwärzung vorerst subtrahiert werden muß. Man hat also dafür zu sorgen, daß auf jedem Film eine unbelichtete Stelle durch Auflegen eines Bleiblättchens erzeugt und mitphotometriert wird.

7. *Arbeitsvorschrift.* Fassen wir das über die experimentelle Methodik gesagte kurz zusammen, so ergibt sich die folgende Vorschrift für die Durchführung der Messungen.

Von beiden Substanzen werden Lösungen möglichst gleicher Jodkonzentration hergestellt und diese in *Markkapillaren* möglichst gleichen Durchmessers eingefüllt. Nun wird bei beiden Präparaten die Absorption, d. h. die Größe  $\mu \cdot d$ , in der Absorptionskamera gemessen. Dann werden beide Präparate in der Vergleichskamera sorgfältig justiert und — unter Verwendung von Filmen, die vom gleichen Blatt stammen — hintereinander zwei Aufnahmepaare hergestellt, das eine mit dem Zirkon- und das andere mit dem Strontiumfilter. Weitgehend vergleichbare Bedingungen bei diesen beiden Aufnahmepaaren wurde durch die Verwendung einer Konstanthaltungsanlage für die Primärspannung und Einhaltung genau gleicher Belichtungszeiten gewährleistet. Noch richtiger wäre es, alle

<sup>13</sup> *R. Glocker*, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin, Springer-Verlag 1936.



vier Aufnahmen in einer dafür konstruierten Vergleichskamera gleichzeitig herzustellen. Ein entsprechender Apparat stand uns aber nicht zur Verfügung. Entwickeln, Fixieren und Wässern erfolgt für die vier Aufnahmen gleichzeitig. Bei der Umzeichnung auf Intensität ist die unter einer mit Blei bedeckten Stelle vorhandene Schleierschwärzung des Films zu berücksichtigen. Die erhaltenen Intensitätskurven werden dann auf Absorption korrigiert, d. h. punktweise durch den Absorptionsfaktor (vgl. Tab. I bzw. die danach zu zeichnenden Kurvenscharen) dividiert, dann durch Subtraktion der beiden Filteraufnahmen die monochromatische Kurve des Dijodids und des Monojodids gezeichnet und diese beiden Kurven noch einmal voneinander subtrahiert. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß die beiden Präparate gleiches  $\mu \cdot d$  aufweisen ( $\mu_A \cdot d_A = \mu_B \cdot d_B$ ). Bestehen nur kleine Unterschiede, so ist eine ausreichend genaue Korrektur in der Weise möglich, daß auf gleiche  $\mu \cdot d$ -Werte bezogen wird, d. h. es sind z. B. die Intensitäten der Aufnahme B mit  $\frac{\mu_A \cdot d_A}{\mu_B \cdot d_B}$  zu multiplizieren. Sofern größere Unterschiede auf Differenzen im  $\mu$ -Wert zurückzuführen sind, also erhebliche Konzentrationsunterschiede vorliegen, ist eine einwandfreie Korrektur kaum mehr möglich. Es gelang aber stets, die Unterschiede sehr klein zu halten, so daß diese Schwierigkeit vermieden werden konnte.

Die sich schließlich ergebende Differenz der beiden monochromatischen Diagramme ist nach den eingangs gegebenen Erklärungen der *Beugungseffekt der Jodhanteln des Dijodides*.

*Die weitere Auswertung.* Die Debyesche Theorie<sup>14</sup> liefert für ein aus zwei gleichen Atomen bestehendes hantelförmiges Teilchen die gestreute Intensität:

$$J \sim f^2 \left( 1 + \frac{\sin x}{x} \right); \quad x = \frac{4 \pi a \sin \vartheta}{\lambda}. \quad (1)$$

Darin bedeutet  $2 \vartheta$  den Ablenkungswinkel,  $f$  den Atomformfaktor der Atome,  $a$  den Zentralabstand der Atome, also die Hantellänge und  $\lambda$  die Wellenlänge des verwendeten Röntgenlichtes. In der obigen Formel ist der Polarisationsfaktor  $\frac{1 + \cos^2 2 \vartheta}{2}$  und der Anteil der inkohärenten Streuung<sup>15</sup> weggelassen. Für Werte von  $a$  zwischen 5 und 15 Å, wie sie bei den untersuchten organischen Substanzen in Betracht kommen, treten die für die Auswertung allein in Betracht kommenden Maxima und Minima bei kleinen Winkeln auf. Man überzeugt sich nun durch eine numerische Nachrechnung leicht davon, daß für diese Winkel der Polarisationsfaktor genügend nahe an 1, der Summand für die inkohärente

<sup>14</sup> P. Debye l. c.; A. G. Trieschmann l. c.

<sup>15</sup> W. Heisenberg, Physik. Z. **32**, 737 (1931); L. Bewilogua, Physik. Z. **32**, 740 (1931); **38**, 688 (1932).

Streuung genügend nahe an Null liegt, so daß beide Größen unberücksichtigt bleiben dürfen. Wir können in diesem Zusammenhang auf die Wiedergabe der im einzelnen durchgeführten Berechnung beider Größen verzichten, da eine Überprüfung für die Berechtigung der gemachten Vereinfachung jederzeit leicht möglich ist.

Bei der weiteren Auswertung bewährt es sich sehr gut so vorzugehen, daß für eine Reihe von  $a$ -Werten die Intensitätskurven gemäß (1) gezeichnet und nun durch Vergleich dieser Kurvenscharen mit der experimentellen, auf Absorption korrigierten Kurve der der letzteren entsprechende  $a$ -Wert ermittelt wird.

### Experimentelle Ergebnisse.

Entwicklung und Prüfung der Methode durch Nachmessung bekannter Abstände.

*Jodlösung in Benzol.* Als erstes Präparat wurde eine 9%ige Jodlösung in Benzol untersucht und mit reinem Benzol verglichen. Es ergab sich, daß die erforderlichen Belichtungszeiten zwischen 7 und 14 Stunden

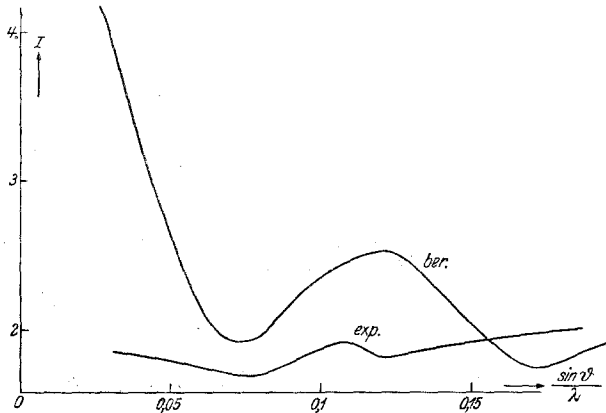


Abb. 1. Differenzkurve von 9%iger Jodlösung in Benzol und reinem Benzol („exp.“), verglichen mit der theoretischen Kurve für 4,6 Å Hantellänge („ber.“).

betragen, also tragbar waren. Die Intensitätskurve der Jodlösung zeigt zunächst einen Abfall vom Durchstoßpunkt des Primärstrahles an, durchläuft ein Minimum und steigt wieder zu einem Maximum an. Diese Merkmale haben wir später bei allen Lösungen mit „Jodhanteln“ wiedergefunden, die durch ihr starkes Streuvermögen die sonst in der Lösung vorhandenen Atome weit übertreffen. In der Tat läßt die Streufunktion einer solchen Hantel nach der *Debyeschen* Theorie durch die

in ihr enthaltene  $\frac{\sin x}{x}$ -Funktion ein solches Verhalten erwarten. Eine quantitative Auswertung konnte im Falle der Jodlösung nicht erfolgen, weil dazu mit der Lösung einzelner Jodatome in Benzol verglichen

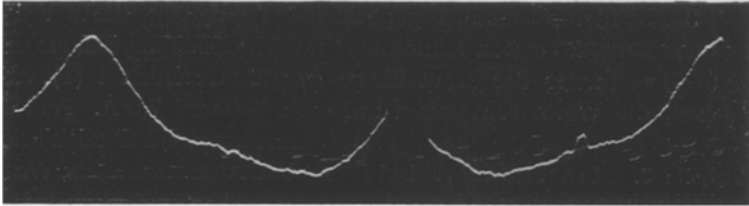


Abb. 2. Photometerkurve für p-Dijodbenzol gelöst in Benzol; Zr-Filter.

werden müßte. Subtrahiert man versuchsweise statt dessen die Kurve des reinen Benzols, so erhält man die flach verlaufende Kurve in Abb. 1, die qualitativ den erwarteten welligen Verlauf zeigt. Sie entspricht nach der Lage der Maxima und Minima etwa der ebenfalls eingezeichneten

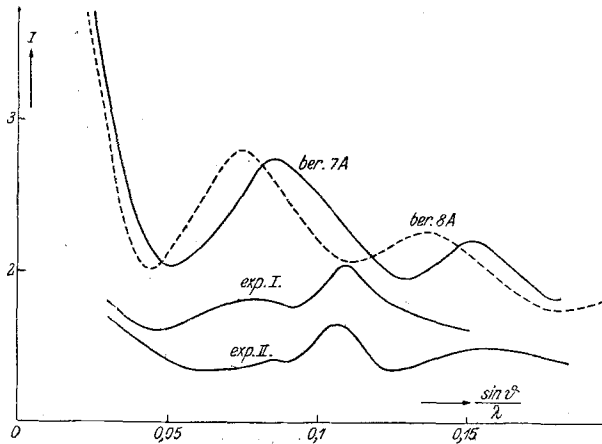


Abb. 3. Differenzkurven von p-Dijodbenzol und Monojodbenzol gelöst in Benzol („exp. I.“ und „exp. II.“), verglichen mit der theoretischen Kurve für Jodhantel von 7 und 8 Å. Man sieht, wie störend das durch die Subtraktion nicht quantitativ beseitigte, vom Lösungsmittel herrührende

$$\text{Maximum bei } \frac{\sin^2 \theta}{\lambda} = 0,1077 \text{ wirkt.}$$

berechneten Kurve für eine Hantellänge von 4,6 Å, die nach sonstigen Erfahrungen um gut 50% zu groß erscheint. Nach dem oben Gesagten sind grobe Fälschungen in quantitativer Hinsicht durchaus denkbar. Zunächst war uns nur die Feststellung wichtig, daß überhaupt merkliche Differenzen zwischen der Lösung und dem reinen Lösungsmittel auftreten und die Differenzkurve den erwarteten welligen Verlauf zeigt.

*p-Dijodbenzol in Benzol.* Es wurde eine 5%ige Lösung untersucht. Die Photometerkurven (Abb. 2) zeigen wieder den abfallenden Ast vom Durchstoßpunkt an zu einem Minimum. Nimmt man nun, nach der Umzeichnung auf Intensität, die Subtraktion der entsprechenden Kurve des Monojodbenzols vor; so erhält man Kurven, wie sie die Abb. 3 zeigt. Tabelle 3 gibt für drei unabhängig voneinander durchgeführte Versuche die aus der Lage des ersten Minimums und des ersten Maximums durchgeführte Berechnung der Hantellänge gemäß der Formel (1) wieder. Wir sehen, die Werte schwanken zwischen 6,8 und 7,6 Å. Andererseits

Tabelle 3. Hantellänge  $a$  bei  $p$ -Dijodbenzol und Benzol.

	$\vartheta_{\min}$	$\vartheta_{\max}$	$a$ in Å
Versuch 1	1° 55'	—	7,6
Versuch 2	2° 10'	3° 17'	7,0
			7,5
Versuch 3	2° 30'	3° 19'	6,8
			7,2
	4° 54'		7,0
			7,3

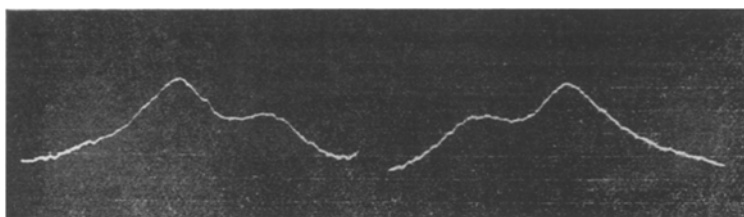
errechnet sich mit den bekannten Atomradien ein Wert für den Abstand der Jodatommittelpunkte von etwa 7,2 Å, der also in unserem experimentellen Intervall liegt. Zur besseren Veranschaulichung sind in Abb. 3 die theoretischen Streukurven für Hantellängen von 7 Å und 8 Å eingezeichnet. Zu den beträchtlichen Mängeln, die durch den Vergleich der ex-

perimentellen und theoretischen Streukurven in Abb. 3 offenbar werden, ist folgendes zu sagen: es erweist sich als außerordentlich schwierig experimentell in der Ordinate, die also proportional der Intensität ist, genau zu arbeiten. Unkontrollierbare Schwankungen in der Schichtdicke der photographischen Emulsion, kleine Fehler in der Absorptionsmessung, Schwankungen der Strahlungsintensität bei hintereinander hergestellten Aufnahmepearen usw. werden sich erheblich auf den absoluten Betrag in der Höhe der Maxima und Minima auswirken. Derartige Fehler können auch dazu führen, daß eine unvollständige Subtraktion der Benzolinterferenz stattfindet, wodurch Maxima vorgetäuscht werden, die in der Streukurve der Jodhantel nicht vorhanden sind. Umgekehrt können auch durch Subtraktion eines zu intensiven Monojodbildes unreelle Minima entstehen.

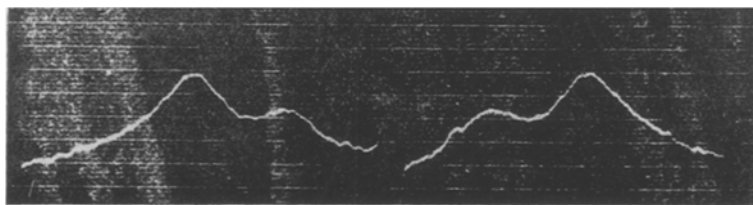
Nun wird bereits das erste Jodmaximum im  $p$ -Dijodbenzol durch eine Lösungsmittelinterferenz überlagert, ebenso das zweite Minimum. Die breite Hauptinterferenz des Benzols stört sogar noch das zweite Maximum, so daß bei diesem Beispiel die Gefahr einer Fälschung besonders groß ist. Tatsächlich sieht man auch, daß es uns nicht gelungen ist, die Benzolinterferenz sauber zu entfernen. Das größte Maximum in dem Differenzkurven rührt zweifellos von Benzol her.

*p-Dijodbenzol in Alkohol.* Um eine bessere Auswertung zu ermöglichen,

nahmen wir als Lösungsmittel den Äthylalkohol, bei dem vorauszusehen war, daß hier die Lösungsmittelinterferenzen weniger stören würden. Die Auswertung der Photometerkurven (Abb. 4 a und b) ergab nach



a



b

Abb. 4. Photometerkurven für p-Dijodbenzol (b) und Monojodbenzol (a), gelöst in Äthylalkohol; Zr-Filter.

Abb. 5 die in Tabelle 4 angeführten Werte. Es tritt hier also nach Durchführung der Subtraktion kein falsches Maximum mehr auf; rein visuell ist das Auswertungsergebnis befriedigender, aber die Ungenauigkeit ist immer noch erheblich. Es war nicht zu erhoffen, daß durch die Wahl weiterer Lösungsmittel noch erhebliche Verbesserungen erzielt werden könnten, denn die Hauptinterferenz der meisten organischen Lösungsmittel liegt ziemlich in der

Tabelle 4. Hantellänge  $a$  bei p-Dijodbenzol in Alkohol.

$\vartheta_{\min}$	$\vartheta_{\max}$	$a$ in Å
1° 55'		7,6
	3° 28'	7,0

Tabelle 5. Hantellänge  $a$  bei p,p'-Dijoddiphenyl in Benzol.

$\vartheta_{\min}$	$\vartheta_{\max}$	$a$ in Å
1° 15'		11,5
	2° 14'	11,0
3° 20'		11,0
	3° 48'	11,75
4° 36'		11,75
	5° 12'	12,0
6° 24'		11,75
	7° 48'	11,0

gleichen Gegend, so daß störende Überlagerungen mit den wichtigsten Maxima und Minima der Hantelinterferenzen nicht zu vermeiden sind. Trotzdem waren diese Versuche für die Entwicklung der Methode an

sich sehr lehrreich, da sie uns alle Schwierigkeiten und Gefahren erkennen ließen. Uns standen auch zu Anfang unserer Arbeit nur diese Substanzen zur Verfügung.

*p,p'*-Dijoddiphenyl in Benzol. Bei dieser Substanz errechnet sich nach den bekannten Atomradien ein Abstand der Jodzentren von etwa 11,4 Å; damit ist eine wesentliche Verringerung der durch die Überlagerung mit den Lösungsmittelinterferenzen bedingten Fehlerquellen zu erwarten

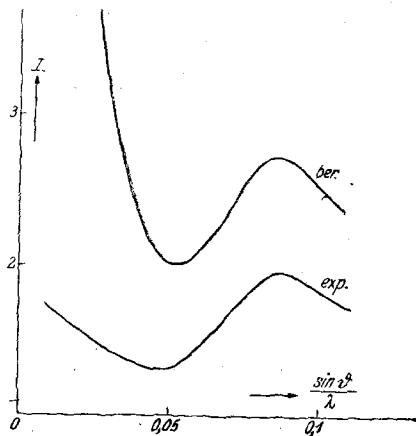


Abb. 5. Differenzkurve von *p*-Dijodbenzol und Monojodbenzol, gelöst in Äthylalkohol („exp.“), verglichen mit der theoretischen Kurve für 7 Å Hantellänge.

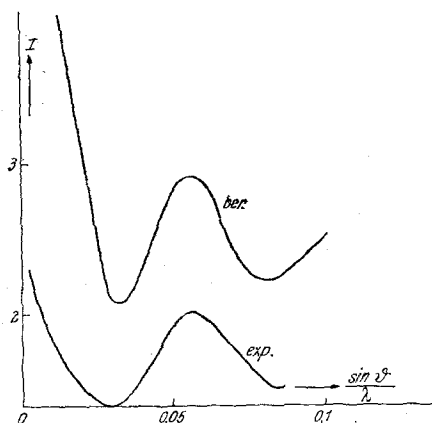


Abb. 6. Differenzkurve von *p,p'*-Dijoddiphenyl und Monojoddiphenyl in Benzol („exp.“), verglichen mit der theoretischen Kurve für 11 Å Hantellänge. Die Aufnahmen wurden in der Vergleichskamera hergestellt.

und konnte wieder Benzol als Lösungsmittel verwendet werden. Die Differenzkurve der Di- und Monojodverbindung ist in Abb. 6 der theoretischen Kurve für eine Hantellänge von 11 Å gegenübergestellt. Die Auswertung nach der Lage der Maxima und Minima ergab die im oberen Teil der Tabelle 5 angeführten Werte für den Jodabstand. Die Differenzkurve zeigte ein sehr befriedigendes Aussehen und auch die Ergebnisse liegen mithin sehr nahe dem zu erwartenden Wert von 11,4 Å.

Es war wünschenswert, weitere Extrempunkte zu finden, um über eine größere Anzahl von Abstandswerten mitteln zu können. Aus diesem Grunde wurden die Aufnahmen in der *Debye*-Kamera wiederholt (Abb. 7). Die Auswertung führte zu dem aus dem unteren Teil der Tabelle 5 ersichtlichen Ergebnis. Aus allen Werten der Tabelle 5 ergibt sich durch Mitteilung ein Abstand von  $11,47 \pm 0,35$  Å. Die Übereinstimmung mit dem gerechneten Wert von 11,4 Å ist also ausgezeichnet.

*p*-Dijodbenzollösungen verschiedener Konzentration (Studium des Inter-molekulareffektes). Die intramolekularen Abstände wurden bei den be-

sprochenen Auswertungen durch die Vermessung der zu dem Maxima und Minima gehörigen Abszissen festgelegt. Darüber hinaus wird man die Ordinatenwerte selbst besonders in jenen Fällen brauchen, wo nebeneinander verschiedene intermolekulare Abstände vorliegen und auf Grund der Ordinatenhöhen die Häufigkeitsverteilung der einzelnen Abstände festzustellen ist. Die erforderliche große Genauigkeit ist aber nur bei Vorliegen großer Unterschiede der Mono- und Dijodidkurve möglich. Durch Verlängerung der Belichtungszeit kann man nun die relativen Unterschiede nicht vergrößern; das gelingt nur durch Hinauf-

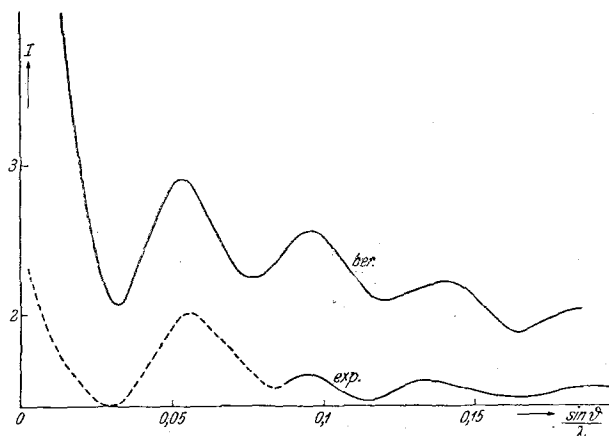


Abb. 7. Differenzkurve von p,p'-Dijodidphenyl und Monojodidphenyl in Benzol („exp.“), verglichen mit der theoretischen Kurve für 11,5 Å Hantellänge. Die Aufnahmen wurden hergestellt in der Debye-Kamera. Die experimentelle Kurve wurde durch die mit Hilfe der Vergleichskamera gefundenen (vgl. Abb. 6) ergänzt (gestrichelter Teil der Kurve).

setzen des Jodgehaltes der Lösung, also durch Anwendung recht hoher Konzentrationen. Damit tritt aber eine neue Komplikation auf. Es muß nämlich untersucht werden, ob es berechtigt ist, auf den aus dem Gesamtstrebild isolierten Interferenzeffekt der Jodhanteln die aus der Theorie der Gasstreuung stammende Formel (1) von Debye anzuwenden, bei der nur der intramolekulare Effekt erfaßt und vorausgesetzt wird, daß eine intermolekulare Störung wegen der mittleren großen Abstände der Moleküle nicht ins Gewicht fällt. Sobald aber zufolge der hohen Konzentration die intermolekularen Abstände der gelösten Moleküle in die Größenordnung der intramolekularen Jodabstände herabrücken, ist die Frage der Existenz eines Intermolekulareffektes zu untersuchen.

Wir sind dabei experimentell vorgegangen, indem wir eine etwa 5%ige und eine 25%ige p-Dijodbenzollösung verglichen haben. Wenn ein Intermolekulareffekt auftritt, dann muß er in der 25%igen Lösung in verstärktem Maße vorhanden sein. Falls sich jedoch die beiden Er-

gebnisse nach Subtraktion der entsprechenden Monojodkurven nicht merklich voneinander unterscheiden, kann ein Intermolekulareffekt als innerhalb der Fehlergrenzen der Messung liegend außer acht gelassen werden.

Die Belichtungszeit der 25%igen Lösung, aufgenommen mit 0,1 mm Spalt, betrug 15 Stunden. Das Präparat mußte bei 60° hergestellt und aufgenommen werden, da bei Zimmertemperatur die Löslichkeit viel zu gering ist. Es gelangte eine Kamera mit Heizaufsatz zur Verwendung. Die Aufnahmen dieser Lösungen zeigen ein gut erkennbares Minimum bei  $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,05$ , ein Maximum bei  $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,087$ , ein zweites Minimum bei  $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,11$  und zweites Maximum bei  $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,13$ . Während die beiden ersten Werte genaue Übereinstimmung mit der 7 Å-Kurve zeigen, liegen der 3. und 4. Wert in der 8-Å-Kurve. Das läßt sich, da sich aus den bekannten Atomradien ein Wert von 7,2 Å errechnet, als tragbar bezeichnen.

Bei schärferer Betrachtung ist auch noch das dritte Minimum und dritte Maximum erkennbar ( $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,17$  bzw. 0,198), die ebenfalls genau der 8-Å-Kurve entsprechen.

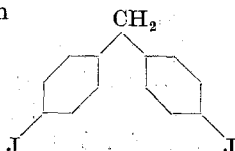
Ein außerhalb der Fehlergrenzen liegender Unterschied gegenüber der 5%igen Lösung (siehe oben) läßt sich in dem zu den Maxima und Minima gehörigen Abszissenwerten experimentell nicht feststellen. Die aufgefundenen Interferenzen sind also eindeutig dem intramolekularen Jodabstand zuzuordnen.

Um auch das Gebiet großer Ablenkungswinkel zu erfassen, wurden *Debye*-Aufnahmen von der 25%igen Lösung hergestellt. Verwendet wurde eine 0,6 mm Lochblende, die Belichtungszeit betrug 2 Stunden. Die Subtraktion der Di- und Monodidkurve ergab lediglich ein Maximum bei  $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,155$ , welches eindeutig der 7-Å-Kurve zuzuordnen ist. Ein Intermolekulareffekt konnte also auch in diesem Gebiet nicht festgestellt werden.

Vorläufiges über die Untersuchung bisher nicht genau bekannter Atomabstände.

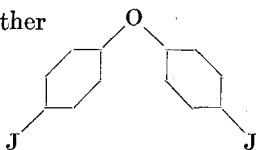
Zur Untersuchung standen zunächst die beiden Stoffe:

p,p'-Dijoddiphenylmethan



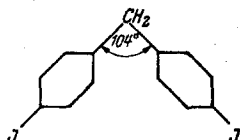


und *p,p'*-Dijoddiphenyläther



zur Verfügung. Den Valenzwinkel am Zentralatom kann man bei diesen Substanzen aus den Ringschlußversuchen von A. Lüttringhaus<sup>16</sup> errechnen. Da man aber nicht mit Sicherheit sagen kann, ob der Ringschluß spannungsfrei erfolgt bzw. ob dabei nicht eine gewisse Deformation des mittleren Valenzwinkels stattfindet, schien die Messung mittels einer Methode wünschenswert, bei welcher das interessierende Molekül nicht verändert wird. Die Aufnahmen zeigen sehr deutlich das Vorliegen von Jodinterferenzen. Leider standen uns die Monojodide nicht zur Verfügung. Eine genaue Untersuchung ist daher nicht möglich, da die zahlreichen C-J-Interferenzen erheblich stören.

*p,p'*-Dijoddiphenylmethan. Eine grobe Auswertung ergab ein Minimum bei  $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,034$ ; das entspräche einem Jodabstand von 10,5 Å und einem Molekül von der folgenden Form.



Der Winkel am aliphatischen Kohlenstoffatom ergibt sich daraus zu etwa 104°, während Lüttringhaus 110° fand.

*p,p'*-Dijoddiphenyläther. Beim Versuch, die Streukurve auszuwerten, wurde als Ersatz für den Monojoddiphenyläther die Streukurve des 4-Joddiphenyls subtrahiert, die zum Teil die gleichen und zum Teil jedenfalls ähnliche C-J-Abstände besitzt. Es ergaben sich nach dieser Subtraktion zwei klar erkennbare Minima und ein schlecht ausgeprägtes Maximum. Die Minima liegen bei  $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,039$  und 0,083. Beide Werte entsprechen Abständen zwischen 9 und 10 Å. Daraus gelangt man zu einem Molekül, bei dem der Winkel am Sauerstoffatom in der Gegend von 110° liegt, während Lüttringhaus 129° findet.

### Ausblick.

Unsere Untersuchungen haben, vom stereochemischen Gesichtspunkt gesehen, bisher keine neuen Erkenntnisse gebracht; die Resultate berechtigten aber zur Auffassung, daß bei einer Wiederholung der Versuche unter günstigeren Voraussetzungen — vor allem bei Vorliegen zusammen-

<sup>16</sup> A. Lüttringhaus und K. Buchholz, l. c.

gehöriger Di- und Monojodide — sehr wertvolle Resultate erzielt werden können. Da es von vornherein gar nicht selbstverständlich war, daß auf diesem Weg Messungen praktisch durchgeführt werden können, da die Methode in experimenteller Hinsicht neuartig ist und sie auch einen gedanklichen Ausbau der *Debyeschen* Theorie darstellt, schien eine Publikation auch in diesem Stadium wünschenswert.

Bei der Weiterführung wird vor allem eine weitere Erhöhung der Versuchsgenauigkeit dadurch anzustreben sein, daß man die Messung der gestreuten Röntgenenergie nicht mehr mit der photographischen Platte, sondern mit genaueren Hilfsmitteln, wie der Ionisationskamera oder dem Spitzenzähler, vornimmt.

Neben der Valenzwinkelbestimmung hat die Methode u. a. auch in der Untersuchung der freien Drehbarkeit aliphatischer Ketten ein wichtiges Anwendungsgebiet. Es wurde auch bereits die vergleichende Untersuchung des Dijoddekans und Monojoddekans begonnen, mit dem Ziel, den Verknäuelungsgrad des Moleküls festzustellen. Rein qualitativ ergab sich das an den anderen Substanzen gewohnte Verhalten, doch konnte die Untersuchung bis zu dem Zeitpunkt, zu welchem äußere Gründe einen Abbruch erforderlich machten, nicht mehr zu Ende geführt werden.

#### Zusammenfassung.

Das Ziel der Arbeit war die Entwicklung einer Methode zur Bestimmung intramolekularer Abstände an gelösten organischen Substanzen mit Hilfe der Beugung von Röntgenstrahlen. Diese Abstände wurden durch die den Röntgenstrahl stark streuenden Jodatome markiert, deren Entfernung nun zu messen ist. Während an *gasförmigen* Molekülen die *Debyesche* Theorie der Streuung von Röntgenstrahlen an amorphen Körpern eine übersichtliche Behandlung der Interferenzeffekte ermöglicht, tritt bei unserem Problem die Schwierigkeit einer erheblichen Störung durch das *Lösungsmittel* auf. Sie kann dadurch überwunden werden, daß man vom Streubild der Lösung der Dijodverbindung das Streubild der Lösung der entsprechenden Monojodverbindung subtrahiert, wobei die Anzahl der Jodatome pro Volumseinheit bei beiden Präparaten die gleiche sein muß. Es läßt sich nämlich zeigen, daß dann alle Interferenzeffekte mit Ausnahme des von den „Jodhanteln“ herührenden wegfallen. Auf den Differenzeffekt hat man dann lediglich die bekannte *Debyesche* Formel für die aus zwei gleichen Streuzentren bestehenden Teilchen anzuwenden:

$$J \sim f^2 \left( 1 + \frac{\sin x}{x} \right); \quad x = \frac{4 \pi a \sin \vartheta}{\lambda}, \quad (1)$$

d. h. durch den Vergleich mit dem Experiment die Hantellänge  $a$  zu bestimmen.

Tatsächlich stellen sich einem solchen Vorgehen große experimentelle

Schwierigkeiten entgegen. Es gelingt aber durch Anwendung einer besonderen Technik, vor allem der Beachtung folgender Punkte, zum Ziele zu gelangen:

1. Exakt gleiche Belichtungsbedingungen der beiden Präparate durch Verwendung der „Vergleichskamera“.

2. Anwendung streng monochromatischer Strahlung, erzielbar durch Anwendung des „Filterdifferenzverfahrens“.

3. Sorgfältige punktweise Korrektur der Interferenzintensitäten auf Absorption. Dazu mußten einerseits Absorptionstabellen für die angewendete Versuchsanordnung (Spaltblende parallel zur Achse des zylindrischen Präparates) neu berechnet werden, andererseits war die exakte Messung der Absorption der Präparate mit Hilfe einer erstmalig angewendeten „Absorptionskamera“ erforderlich.

4. Es mußten Maßnahmen getroffen werden, welche die Vermessung des Röntgenbildes bei kleinen Winkeln frei von Störungen sichern. Die Maßnahmen waren von der gleichen Art, wie sie bei der „Kleinwinkelmethode“ angewendet werden.

5. Natürlich mußten die von den Röntgenaufnahmen hergestellten Photometerkurven punktweise auf Intensität umgezeichnet werden.

Es konnten auf diesem Wege die bekannten Abstände der Jodatome im *p*-Dijodbenzol und *p,p'*-Dijoddiphenyl wiedergefunden werden, womit die Methode an sich als genügend geprüft angesehen werden kann. Vorher schon war an einer Lösung von Jod in Benzol qualitativ erkannt worden, daß überhaupt Effekte der erwarteten Art auftreten.

Das Verfahren sollte weiterhin zur Bestimmung der noch nicht genau bekannten Jodabstände in *p,p'*-Dijodiphenylmethan und *p,p'*-Dijodiphenyläther verwendet werden mit dem Ziel, daraus den Valenzwinkel am zentralen C- bzw. O-Atom zu berechnen.

Leider standen bei diesen Substanzen nicht die entsprechenden Monojodide zur Verfügung, so daß die erzielten Werte noch ungenau sind. Immerhin unterliegt es keinem Zweifel, daß auf diesem Wege eine recht genaue Bestimmung von intramolekularen Abständen an gelösten Molekülen möglich ist. Es wird besonders auf die — aus äußeren Gründen nicht mehr zu Ende geführte — Vermessung des Abstandes endständiger Jodatome in aliphatischen Ketten hingewiesen, die wichtige Beiträge zur Frage der freien Drehbarkeit erhoffen läßt.

Die Vorzüge des Verfahrens gegenüber der Untersuchung im dampfförmigen Zustand werden besprochen.

Herrn Professor *Thiessen* danken wir für wertvolle Diskussionen, die er namentlich mit dem einen von uns (*W.*) über den Gegenstand der Arbeit geführt hat, Herrn Professor *Lüttringhaus* für die Herstellung der untersuchten Jodide, deren Überlassung die Durchführung der Arbeit überhaupt ermöglicht hat.