Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren organischen Substanzen

Doctoral Thesis

Author(s):

Ott, Emil

Publication date:

1928

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000098731>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren organischen Substanzen

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Emil Ott

aus Zürich

Nr. 469

Referent: Herr Prof. Dr. P. Scherrer

Korreferent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell

Kat

Basel

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1928

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Eidgen. Technischen Hochschule in Zürich ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht,

Herrn Prof. Dr. P. Scherrer,

auf dessen Anregung hin diese Arbeit unternommen wurde, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für sein unermüdliches Interesse, das er meinen Untersuchungen stets entgegenbrachte, sowie auch für die vielen wertvollen Ratschläge, die er mir zuteil werden liess.

Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren, organischen Substanzen

Einleitung.

Bis zur Entdeckung der Strukturermittlung an Krystallen mit Hilfe der Röntgenstrahlen war man zur Bestimmung von allen Molekel-
daten im wesentlichen auf die Untersuchungen der flüssigen und gas-
förmigen Phase beschränkt. Der Ausbau der röntgenometrischen
Methoden, deren wichtigste Entwicklungsstufen an die Namen *Laue*,
Bragg, *Debye*, *Scherrer* und *Hull* geknüpft sind, hat diese Sachlage
geändert; die Untersuchung des Krystalles ist zu einem wichtigen
Hilfsmittel geworden¹). In den meisten Fällen gestattet die röntgeno-
metrische Methode das Elementar-parallelepiped des Krystalles zu
bestimmen. „Damit ist ein Raum gefunden, für welchen die in diesem
enthaltenen Atome ein Ein- oder Vielfaches der chemischen Formel
ergeben müssen“²). Durch Aneinanderreihung des Elementar-parallel-
epipedes kann man sich den ganzen Krystall aufbauen. Man kennt
somit einen Krystall völlig, wenn man den Elementarraum vollständig
kennt. „Das Elementar-parallelepiped vollständig kennen“ bedeutet,

¹) In manchen Fällen war es auch möglich, ohne Hilfe der Röntgenometrie bei der Untersuchung von Krystallen wichtige Aufschlüsse zu erhalten. Beispielsweise können bestimmte Baugruppen durch Reflexionsmessung im Ultraroten nachgewiesen werden, doch ist die Ausführbarkeit derartiger Experimente eine beschränkte.

²) P. Niggli: Geometrische Krystallographie des Diskontinuums S. 427 usw.

analytisch ausgedrückt, dass man für sämtliche in diesem enthaltenen Atome die räumlichen Koordinaten genau angeben kann. In manchen Fällen ist diese vollständige Bestimmung möglich gewesen. Es liessen sich dabei die folgenden zwei Fälle erkennen:

Fall a: Im Krystall ist die Ausbildung besonderer Atom- (Ionen-) Gruppen zu Molekeln oder Komplexionen nicht erkennbar; es lässt sich nicht eine besondere Zusammengehörigkeit bestimmter Bauelemente durch besonders enge Gruppierung feststellen.

Dieser Fall ist beispielsweise verwirklicht im Gitter von Steinsalz. Betrachtet man in diesem Raumgitter z. B. ein Chlorion, so sieht man, dass die Natriumionen, die dieses in kürzester Entfernung umgeben, in Sechszahl vorhanden sind; alle sechs haben genau gleichen Abstand vom Chlorion. Sie bilden die Ecken eines regulären Oktaeders. Ferner ist jedes Natriumion in genau gleicher Weise von Chlorionen umgeben.

Es ist also nicht möglich, ein bestimmtes Natriumion zu einem bestimmten Chlorion als zusammengehörig zuzuordnen. Das anschauliche Bild der Natriumchlorid-Molekel ist im Krystall verloren gegangen.

Im Diamantgitter ist jedes Kohlenstoffatom von vier gleichartigen umgeben, welche die Ecken eines regulären Tetraeders bilden. Man kann somit auch in diesem Falle keine besondere Zusammengehörigkeit spezieller Atome erkennen.

In derartigen Fällen ist man also nicht im stande, im Krystall besonders ausgezeichnete Gruppen, die man als Molekeln bezeichnen könnte, anzugeben.

Fall b: Im Krystall treten besonders enge Atomgruppierungen auf, die man als Molekeln (Komplexionen) auffassen muss.

Dieser Fall ist z. B. verwirklicht in der Struktur des Kaliumchloroplateats, K_2PtCl_6 . Die Strukturanalyse von *Scherrer* und *Stoll* hat ergeben, dass jedes Platinion im Gitter besonders eng von 6 Chlorionen im Oktaederverband umgeben ist, während die Kaliumionen erst in grösserer Entfernung auftreten. Es ist also strukturell deutlich das Komplexion $[PtCl_6]$ ausgeprägt.

Bei Krystallen der Klasse a) weiss man nun nicht ohne weiteres, was man als Molekel bezeichnen soll. Da aber beim Diamant z. B. jedes Kohlenstoffatom von vier weiteren in Tetraederform umgeben ist, liegt es nahe, in diesem Falle die krystallbildenden Kräfte mit den chemischen Hauptvalenzen zu identifizieren. In der organischen Chemie hat man bekanntlich mit ganz besonderm Erfolg angenommen, dass die Valenzkräfte des Kohlenstoffatoms in Tetraedersymmetrie ausstrahlen. Akzeptiert man die Annahme, dass die krystallbildenden Kräfte im Falle des Diamanten die Valenzkräfte des Kohlenstoffatoms sind, so muss man erwarten, dass zur Entfernung von Atomen aus dem Gitter sehr grosse Energien notwendig sind. Die grosse Härte, die hohe Verdampfungstemperatur usw. entsprechen dieser Erwartung.

Es kann ganz allgemein keinem Zweifel unterliegen, dass die den Krystall aufbauenden Kräfte ganz analoger Natur sind, wie die chemischen Kräfte. Beide Arten lassen sich, soweit man bis jetzt sehen kann, als elektrische Kräfte verstehen¹⁾. Oft ist überhaupt kein Unterschied zwischen beiden Typen erkennbar (Fall von Diamant, Steinsalz usw.), oft sind sie graduell verschieden.

Es steht uns also ganz allgemein frei, einen Krystall als ein äusserst hohes Polymerisationsprodukt des entsprechenden zu Grunde liegenden Bruttobausteines aufzufassen. Ein Krystall würde uns dann eine einzige „Molekel“, eine „Makromolekel“ darstellen.

Diese Auffassung ist korrekt, ist aber, das kann mit Sicherheit gesagt werden, nicht fruchtbar! Die Tendenz der Wissenschaft ging stets mit Recht dahin, aus Verschiedenem das Gemeinsame herauszuschälen. Die oben skizzierte Auffassung will aber das Gegenteil.

Betrachten wir z. B. kolloidales Silber von verschiedener Teilchengrösse. Fassen wir diese Kolloidteilchen als hochpolymere Molekeln auf, so kommt jeder Teilchengrösse eine besondere chemische Bedeutung zu. Andererseits wissen wir aber, was schon durch den allen gemeinsamen Substanznamen „Silber“ ausgedrückt ist, dass alle diese Teilchen etwas Gemeinsames besitzen müssen.

Mit *P. Niggli*²⁾ werden wir wohl sagen müssen; „Krystallograph und Chemiker befassen sich mit Erscheinungen, die sich auf ein und dieselbe Ursache zurückführen lassen. Beide müssen Hand in Hand arbeiten, soll das Problem der Valenzlehre einer Lösung entgegengeführt werden“.

In den Fällen, wo der Molekelbegriff im Krystall seine ursprüngliche Bedeutung verloren hat, wird der Chemiker genau wie der Mineraloge das Hauptinteresse der genauen Bestimmung des Elementarparallelepipeds zuwenden müssen.

Der oben skizzierte Fall *a)* ist besonders oft bei relativ einfach gebauten anorganischen Substanzen verwirklicht. *Im Gegensatz dazu muss man bei organischen Substanzen dem Molekelbegriff im Krystall grössere Bedeutung zuschreiben*; die organischen Krystalle gehören wohl meistens der Klasse *b)* an. Diese Auffassung ergibt sich z. B. aus dem folgenden Zitat von *P. P. Ewald*³⁾: „Vor allem ist man zu der Überzeugung gekommen, dass in organischen Krystallen die Molekeln häufig unverändert aus der Lösung übernommen und parallel aneinander gelagert werden und dass die Bindung von Molekel zu Molekel erheblich zurücktritt gegenüber der Bindung der Atome innerhalb der Molekel. Die grosse Weichheit der meisten organischen Krystalle und ihr niedriger Schmelzpunkt sprechen schon dafür, dass die Molekeln sich verhältnismässig leicht voneinander trennen können und nicht etwa wie bei Steinsalz im Gitterbau völlig aufgehen.“

¹⁾ Vergl. z. B. *P. P. Ewald*, Krystalle und Röntgenstrahlen, S. 208 usw.

²⁾ *P. Niggli*: loc. cit. S. 430.

³⁾ *P. P. Ewald*: loc. cit. S. 218.

Es erscheint somit vernünftig, ganz allgemein auch bei in Krystallform vorliegenden organischen Verbindungen von Molekeln zu sprechen.

Da wir wissen, dass im Elementar-parallelepiped mindestens eine derartige Molekel enthalten ist, wird die Bestimmung desselben auch hier von besonderem Interesse sein.

Kennt man das Volumen V (in cm^{-24} -Einheiten) des Elementarraumes einer Substanz von der Bruttoformel U , so lässt sich auf einfache Weise mit Hilfe der Dichte d des Stoffes die Anzahl n der im Elementar-parallelepiped enthaltenen Gruppen U bestimmen. Es ist nämlich

$$n = \frac{0,606 \cdot d \cdot V}{U},$$

wobei $0,606 \cdot 10^{24}$ die *Loschmidt'sche* Zahl bedeutet.

Ist die Basiszelle z -fach primitiv, d. h. gehören ihr z identische Punkte an, dann ist die, einem einzigen der identischen Raumpunkte, zuzuordnende Gruppenzahl $m = \frac{n}{z}$.

m repräsentiert den maximalen Polymerisationsgrad (in rein chemischem Sinne) der Substanz.

Durch die Bestimmung des Elementar-parallelepipedes kann also bereits häufig in chemischer Hinsicht viel Wertvolles ausgesagt werden.

Bei derartigen Bestimmungen bezieht man die Kanten des Elementarraumes in möglichst einfacher Weise auf die bereits konventionell festgelegten makroskopischen Krystallachsen. Oft wird dabei das Elementar-parallelepiped mehrfach primitiv.

Ein derartiger mehrfach primitiver Raum lässt sich aber, wie allgemein gezeigt werden kann, auf bequeme Weise mit einem einfach primitiven Elementarraum, dessen Begrenzungsflächen ebenfalls für die Reflexion der Röntgenstrahlen von Bedeutung sind, in Beziehung bringen. Ein solcher Bereich wird Fundamentalraum genannt. Die Reflexe der auf ihn bezogenen Ebenen (100), (010) und (001) treten bereits in erster Ordnung auf. Für diesen Fundamentalbereich ergibt sich wegen $z = 1$ sofort, dass $m = n$ ist.

In Fällen, wo dieser Fundamentalraum aus experimentellen Gründen nicht völlig bestimmbar ist, lässt sich doch meistens eine obere Grenze dafür angeben. Das geschieht auf die folgende Weise.

Stellt man von der zu untersuchenden Substanz ein *Debye-Scherrer*-Diagramm dar, so erhält man eine Anzahl von Linien, denen sich auf einfache Weise die zugehörigen Netzebenenabstände zuordnen lassen. Unter diesen befinden sich auch diejenigen, die den Entfernungen der Begrenzungsflächen des Fundamentalbereiches entsprechen. Wählt man nun von allen vorhandenen Abständen den grössten und bildet mit ihm als Kantenlänge einen Würfel, so ergibt sich ein Volumen, das mindestens so gross ist wie dasjenige des Fundamentalraumes. Damit ist vorerst eine obere Grenze des Volumens gefunden. Daraus lässt

sich aber konsequenterweise auch eine obere Grenze für den Polymerisationsgrad der Substanz (Bruttoformel sei wieder U) festlegen.

Dabei sind zwei Ausführungen möglich: 1. Kennt man mit genügender Genauigkeit die Dichte d des Stoffes, so ergibt sich wie vorher:

$$m_{\max} = n = \frac{0,606 \cdot d \cdot V_{\max}}{U}$$

2. Ist die Dichte nicht zuverlässig genug, so kann man m mit Hilfe der Bragg'schen Atomdurchmesser bestimmen. Diese Durchmesser bestimmen nämlich für jedes Atom Kugeln, die man sich an Stelle der Atome selbst, in den Krystall eingebaut denken kann. Dabei sind die meisten Krystalle so gebaut, dass sich die Kugeln berühren. Kennt man nun die Bruttoformel U , so lässt sich daraus bei Anwendung dichtester Kugelpackung das Volumen V_u ausrechnen, welches die Gruppe U im Krystall mindestens beansprucht. Es ergibt sich dann:

$$m_{\max} = \frac{V_{\max}}{V_u}$$

Die soeben skizzierte Untersuchungsweise ist auf verschiedene chemische Probleme angewendet worden.

Beispielsweise wurde eine Reihe von hochpolymeren Kohlenhydraten, wie Stärke, Inulin, Cellulose, Lichenin und andere untersucht¹⁾. Die so gewonnenen Resultate stehen zur ältern Auffassung eines sehr hohen Polymerisationsgrades in krassem Widerspruch; sie sind aber in glänzender Übereinstimmung mit den modernen Ansichten über diese Stoffe, wie sie etwa von P. Karrer²⁾ vertreten werden.

Auch bei Kautschuk und Guttapercha konnte die Bestimmung durchgeführt werden³⁾. Im Diagramm des erstgenannten Stoffes kann mit besonderer Schärfe bestimmt werden, welche die innerste Linie der Aufnahme ist. (Vgl. Fig. 1 auf Tafel I.) Es ergibt sich aus der Berechnung, dass dem Kautschuk eine ungefähre maximale Formel $(C_5H_8)_6$ zukommt, während sich für Guttapercha $(C_5H_8)_{12}$ ergibt. Pummerer⁴⁾ hat aus dem Kautschuk einen Körper isoliert, dem er die Formel $(C_5H_8)_8$ zuschreibt. Das ist eine schöne Übereinstimmung.

Damit haben wir zu zeigen versucht, dass es wohl seine Berechtigung hat, die röntgenometrische Erforschung der Krystalle als ein Hilfsmittel für die Lösung chemischer Probleme zu benützen.

Von dieser Auffassung geleitet, wurden nun die im folgenden ausgeführten Untersuchungen vorgenommen.

¹⁾ E. Ott: Röntgenometrische Untersuchungen hochpolymerisierter, organischer Stoffe z. Zwecke einer Abgrenzung des Molekulargewichtes derselben. Physik. Z. **27**, 174 (1926).

²⁾ P. Karrer: Chemie der Kohlenhydrate.

³⁾ E. Ott: Molekülgrösse von Kautschuk, Naturwissenschaften **14**, 320 (1926).

⁴⁾ Pummerer, B. **60**, 2167 (1927).

Röntgenometrische Untersuchungen an polymeren Formaldehyden und Poly-oxymethylen-diacetaten.

§ 1. Die polymeren Formaldehyde und deren Derivate werden von *Staudinger*¹⁾ und seinen Schülern als ein Modell für hochpolymerisierte Stoffe benutzt. Die von denselben angewandte Untersuchungsweise sollte ihrer Meinung nach auch bei der Erforschung anderer hochpolymerer Substanzen in Betracht gezogen werden. Im besondern wird von ihnen vorgeschlagen, in den Polymeren des Formaldehyds ein Modell der Cellulose anzunehmen.

In diesem Zusammenhang erschien es interessant, einige der vom Chemiker aufgeworfenen Strukturfragen mit Hilfe röntgenometrischer Methoden zu beantworten.

Zur Untersuchung gelangten als unveränderte Poly-oxymethylene: Paraformaldehyd, α -, β -, γ - und δ -Poly-oxymethylen; ferner wurden als Derivate von diesen eine Reihe von Poly-oxymethylen-diacetaten untersucht.

Sämtliche Stoffe standen nur in mikrokristalliner Form zur Verfügung, so dass als einziges Verfahren für die röntgenometrische Untersuchung die Pulvermethode von *Debye-Scherrer* in Frage kam.

§ 2. Von fünf Poly-oxymethylenen wurden also Platten- und Filmaufnahmen unter Verwendung von Kupfer K_{α} -Strahlung hergestellt. Die gemessenen Glanzwinkel $\frac{\vartheta}{2}$ sind in den folgenden Tabellen aufgeführt.

<i>Paraformaldehyd</i>		<i>α-Poly-oxymethylen</i>	
6° 18'	ss	6° 18'	ss
10° 05'	s	10° 07'	s
11° 29'	s. st	11° 28'	s. st
15° 27'	ss	15° 29'	ss
17° 12'	st	17° 14'	st
19° 53'	ss	20° 06'	ss
21° 50'	ss	21° 58'	ss
24° 00'	z	24° 09'	z
26° 51'	s	26° 55'	s
<i>β-Poly-oxymethylen</i>		<i>γ-Poly-oxymethylen</i>	
6° 20'	ss	6° 18'	ss
10° 10'	s	10° 13'	s
11° 26'	s. st	11° 24'	s. st
15° 28'	ss	15° 24'	ss
17° 14'	st	17° 12'	st
19° 58'	ss	19° 52'	ss
21° 56'	ss	21° 41'	ss
24° 06'	z	24° 07'	z
26° 52'	s	26° 51'	s

¹⁾ *Staudinger, Johner und Signer*: Der polymere Formaldehyd, ein Modell der Cellulose. Z. physikal. Ch. **126**, 425 (1927) und an andern Orten.

γ-Poly-oxymethylen

6° 20'	ss
10° 08'	s
11° 28'	s. st
15° 26'	ss
17° 14'	st
19° 50'	ss
21° 40'	ss
24° 06'	z
26° 49'	s

Dabei sind a. s = äusserst schwach, ss = sehr schwach, s = schwach, z = ziemlich stark, st = stark, und s. st = sehr stark, die geschätzten Intensitäten der Interferenzkreise.

Die Glanzwinkel sind erhalten worden durch Kombinierung je zweier Aufnahmen, wobei bei der einen der Abstand Stäbchenzentrum-Platte 25 mm, bei der andern dagegen 51 mm betrug. Zur Demonstration der guten Übereinstimmung seien die Aufnahmen des γ -Poly-oxymethylens verglichen.

Aufnahme mit 25 mm

6° 19'
9° 40'
11° 32'
15° 21'
17° 18'
19° 52'
21° 41'
24° 07'
26° 51'

Aufnahme mit 51 mm

6° 18'
10° 13'
11° 24'
15° 24'
17° 12'
21° 30'
23° 50'
26° 50'

Neben den in den Tabellen aufgeführten sind noch verschiedene andere, äusserst schwache Linien angedeutet.

Die Belichtungszeit war reichlich; sie betrug durchschnittlich bei einer Belastung von 15 MA bei 40—50 KV der *Hadding*-Röhre für Aufnahmen mit 25 mm Abstand 10 Stunden, bei doppeltem Abstand 30—40 Stunden.

Die Abweichungen der Glanzwinkel verschiedener Aufnahmen liegen innerhalb der Messgenauigkeit, woraus wir den Schluss ziehen, dass die fünf Substanzen weitgehend analog gebaut sein müssen. Die je nach Herstellung der Poly-oxymethylene verschiedenartigen minimalen Beimengungen, die von *Staudinger*¹⁾ als chemisch gebundene Endgruppen betrachtet werden, machen sich im Diagramm nicht bemerkbar. Dieses Resultat ist von vornherein, einerseits wegen des geringen prozentualen Anteils der Beimengungen, andererseits wegen der Möglichkeit von Mischkrystallbildung vorauszusehen. Zur Illustrierung der Diagramme sind einige Aufnahmen reproduziert. (Siehe Fig. 2, 3, 4 und 5 auf Tafel I.)

¹⁾ loc. cit.

§ 3. Vom γ -Poly-oxymethylen wurde auch eine Aufnahme mit Filmkamera hergestellt (Fig. 6, Tafel I). Die gefundenen Glanzwinkel mit den zugehörigen Intensitäten sind die folgenden:

s. st	11° 24'
st	17° 15'
z	24° 08'
s	26° 58'
s	29° 39'
s	32° 08'
s	34° 49'
s	37° 16'
s	39° 34'
s—z	54° 45'

Daneben sind noch verschiedene ganz schwache Linien vorhanden, die wegen der Unsicherheit, mit der sie ausgemessen werden können, vorläufig vernachlässigt werden.

Die Apparatkonstante der verwendeten Filmkamera beträgt 0,479. Multipliziert man die, in Millimeter gemessenen, Durchmesser der Interferenzringe mit dieser Zahl, so ergibt sich direkt der Glanzwinkel.

Auch die Übereinstimmung zwischen Film- und Plattenaufnahmen ist eine vollständige.

§ 4. Durch Kombinierung aller Messungen ergibt sich folgendes, wahrscheinlichstes Schema für polymeren Formaldehyd:

Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$
ss	6° 18'	0,1097
s	10° 13'	.1774
s. st	11° 24'	.1976
ss	15° 24'	.2655
st	17° 15'	.2966
ss	19° 52'	.3398
ss	21° 41'	.3695
z	24° 08'	.4088
s	26° 58'	.4535
s	29° 30'	.4924
s	32° 08'	.5319
s	34° 49'	.5710
s	37° 16'	.6055
s	39° 34'	.6370
s—z	54° 45'	.8166

Die Auswertung des vorliegenden Diagramms wird nun nach bekannten Methoden durchgeführt.

Fig. 1.
Diagramm von Crêpe-Kautschuk.

Fig. 2.
 γ -Poly-oxymethylen (25 mm Abstand).

Fig. 3.
Paraformaldehyd (25 mm).

Fig. 4.
 γ -Poly-oxymethylen (Abstand 51 mm).

Fig. 5. Paraformaldehyd (51 mm).

Fig. 6. Filmaufnahme des γ -Poly-oxymethylens.

Fig. 11.
Poly-oxymethylen-diacetat.
Smp. 90—92° (25 mm Abstand).

Fig. 12.
Poly-oxymethylen-diacetat.
Smp. 115—118° (25 mm).

Fig. 13.
Poly-oxymethylen-diacetat.
Smp. 31—34° (Abstand 51 mm).

Fig. 14.
Poly-oxymethylen-diacetat.
Smp. 52—54,5° (51 mm).

Fig. 15.
Poly-oxymethylen-diacetat. Smp. 93—95°
(51 mm).

Zuerst eliminiert man die Linien, die von der K_β -Strahlung des Kupfers herrühren. Man findet sie, indem man in der Tabelle diejenigen Linien sucht, für die das Verhältnis der Sinuswerte entsprechend dem Verhältnis von $\lambda_\alpha : \lambda_\beta$ gleich 1,11 ist. Man findet, dass diese Bedingung erfüllt ist für die folgenden Paare:

$$\frac{\sin 11^\circ 24'}{\sin 10^\circ 13'} = 1,11; \quad \frac{\sin 17^\circ 15'}{\sin 15^\circ 24'} = 1,11 \quad \text{und} \quad \frac{\sin 24^\circ 08'}{\sin 21^\circ 41'} = 1,11$$

Auch die Intensitätsverhältnisse für diese drei Paare sind K_α - und K_β -Linien, entsprechend ungefähr 4:1.

$$\frac{\sin 54^\circ 45'}{\sin 24^\circ 08'}$$

ergibt sich genau zu 2,00, so dass die Linie $54^\circ 45'$ wohl die zweite Ordnung der Linie $24^\circ 08'$ ist.

Aus den übrig bleibenden Linien wird man versuchen, eine Krystallstruktur abzuleiten.

§ 5. Leider sind die festen Poly-oxymethylene krystallographisch wenig untersucht, auch in der neuesten Literatur sind keine krystallographischen Messungen über diese Produkte enthalten. Der Grund ist wohl darin zu suchen, dass es sich bis jetzt als unmöglich erwiesen hat, grössere Krystallindividuen herzustellen. Lediglich *Auerbach* und *Barschall*¹⁾ machen eine Angabe (mit Mikrophotographie), wonach die Krystalle dem hexagonalen System angehören sollen. Die Mikrokryställchen sind ausgebildet in Form hexagonaler Tafeln; auch die Pyramidenflächen sind oft vorhanden.

In erster Näherung wird also sicher eine hexagonale Struktur zu erwarten sein, so dass es zweckmässig sein dürfte, auf dieser Grundlage die Strukturbestimmung durchzuführen.

Wir denken uns die Krystalle auf Achsenkreuz a , b und c bezogen. Wenn wir von diesen verlangen, dass es ortho-hexagonal sei, müssen folgende charakteristische Bedingungen erfüllt sein:

1. Die drei Achsen müssen senkrecht aufeinander stehen.
2. Das Verhältnis a zu b hat den charakteristischen Wert $\sqrt{3}:1$.
3. Der Elementarbereich ist basiszentriert.

Wir untersuchen zunächst, ob sich, entsprechend der zweiten Bedingung, im Diagramm Linien finden, deren Sinuswerte ebenfalls das charakteristische Verhältnis $\sqrt{3}:1$ aufweisen. Die Linien des Diagramms, die diese Bedingung mit genügender Genauigkeit erfüllen, sind die Linien mit den Glanzwinkeln $11^\circ 24'$ und $19^\circ 52'$. Damit sind die Prismenflächen (100) und (010) festgelegt. Entsprechend Bedingung 3 können aber die Prismenebenen (100) und (010) frühestens

¹⁾ *Auerbach* und *Barschall*: Studien über Formaldehyd. Arb. kais. Gesundh. 22, 584 (1905); 27, 182 (1908); 47, 116 (1914).

in zweiter Ordnung auftreten. Wir müssen also die Linie mit den Glanzwinkeln $\frac{\vartheta}{2} = 11^\circ 24'$ als Reflex von (200), diejenige mit $\frac{\vartheta}{2} = 19^\circ 52'$ als (020) wählen.

Ferner wollen wir den grössten, überhaupt im Diagramm auftretenden Netzebenenabstand als c betrachten, somit die Linie mit $\frac{\vartheta}{2} = 6^\circ 18'$ als Reflex von (001) auffassen.

Es ergeben sich dann die wirklichen Achsenlängen zu

$$a = 2 \frac{\lambda_{\text{Cu K } \alpha}}{2 \cdot \sin 11^\circ 24'} = \frac{1,54 \text{ \AA}}{0,1976} = 7,79 \text{ \AA}$$

$$b = 2 \frac{\lambda_{\text{Cu K } \alpha}}{2 \cdot \sin 19^\circ 52'} = \frac{1,54 \text{ \AA}}{0,3398} = 4,53 \text{ \AA}$$

$$c = \frac{\lambda_{\text{Cu K } \alpha}}{2 \cdot \sin 6^\circ 12'} = \frac{1,54 \text{ \AA}}{2 \cdot 0,1097} = 7,02 \text{ \AA}$$

Die Verhältnisse der Achsenlängen sind dann

$$a : b : c = 7,79 : 4,53 : 7,02 = 1,72 : 1 : 1,55 = \sqrt{3} : 1 : 1,55.$$

Durch die Festlegung der Achsen a , b , c des Gitters ist auch die quadratische Form völlig bestimmt; sie ist massgebend für die Lage sämtlicher Interferenzlinien. In unserm Falle bekommt sie folgenden Wert:

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda^2}{4 a^2} h^2 + \frac{\lambda^2}{4 b^2} k^2 + \frac{\lambda^2}{4 c^2} l^2 = 0,0098 h^2 + 0,0289 k^2 + 0,0120 l^2$$

Die Indizierung ist in der folgenden Tabelle aufgeführt; es erweist sich, dass sämtliche Linien auf einfache Weise und mit genügender Genauigkeit durch die berechnete Form dargestellt werden. Die Fehler der Sinus (ungefähr die Hälfte der Fehler von $\sin^2$) bleiben durchweg sehr klein und erreichen selbst bei den allerschwächsten Linien nur ca. 2%.

Es ist damit erwiesen, dass sich die beobachteten Interferenzen in einfacher Weise sehr genau einem ortho-hexagonalen Gitter von den Dimensionen $a = 7,79 \text{ \AA}$, $b = 4,53 \text{ \AA}$, und $c = 7,02 \text{ \AA}$ zuordnen lassen.

§ 6. Die Dichte des γ -Poly-oxymethylens wurde zu 1,48 bestimmt¹⁾. (Für die andern Poly-oxymethylene gilt mit grosser Genauigkeit derselbe Wert.) Die Anzahl n der im Elementarraum enthaltenen CH_2O -Molekel (Molekulargewicht = 30) ergibt sich aus der Gleichung

$$n = \frac{1,48 \cdot 0,606 \cdot a b c}{30}.$$

Es wird $n = 7,45$. n muss ganzzahlig sein, wird also 7 oder 8. Da bei der Dichtebestimmung der feinpulverigen Materialien wegen anhaften der Luft sicher eher eine zu kleine, als eine zu hohe Dichte gemessen wurde, hat man $n = 8$ zu wählen.

¹⁾ *Mie und Hengstenberg*: Der polymere Formaldehyd, ein Modell der Cellulose. Z. physikal. Ch. **126**, 425 (1927), sowie eigene Bestimmungen.

Intensität	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^4$ (gemessen)	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^4$ (berechnet)	Form	% Ab- weichung der $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$
ss	120	120	(001)	0,0
s. st	390	392	(200)	0,5
		387	(110)	0,8
st	880	867	(112)	1,4
		872	(202)	0,9
ss	1155	1156	(020)	0,1
		1171	(310)	1,3
z	1671	1688	(401)	1,0
		1651	(312)	1,2
		1646	(022)	1,5
s	2057	2028	(222)	1,4
		2048	(402)	0,5
s	2425	2312	(204)	3,5
		2307	(114)	3,5
s	2829	2819	(131)	0,4
		2859	(511)	1,1
		2724	(420)	3,7
s	3260	3204	(422)	1,7
s	3666	3603	(331)	1,7
		3779	(133)	3,1
s	4058	3963	(332)	2,3

In der ortho-hexagonalen Basiszelle der Poly-oxymethylene sind 8 CH_2O -Gruppen enthalten. Die theoretische Dichte dieser Stoffe wird dann gleich $1,60 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$.

§ 7. Wenn man sich die Formaldehydgruppen eines Elementarbereiches zu polymeren Komplexen, die unter sich enge gebunden sind, zusammengefasst denkt, so kommen folgende vier Möglichkeiten in Frage:

1. Eine einfachzählige Achtergruppe $(\text{CH}_2\text{O})_8$
2. Zwei zweizählige Vierergruppen $(\text{CH}_2\text{O})_4$
3. Vier vierzählige Zweiergruppen $(\text{CH}_2\text{O})_2$
4. Acht achtzählige Einergruppen $(\text{CH}_2\text{O})_1$

Das einfachzählige Auftreten des Komplexes $(\text{CH}_2\text{O})_8$ (Fall 1) ist wegen der Zweizähligkeit der Basis ausgeschlossen. Auch den Fall 4) wollen wir nicht betrachten, da er chemisch so ausserordentlich unwahrscheinlich ist.

Fall 2) (zweizähliges Auftreten des Komplexes $(\text{CH}_2\text{O})_4$).

Die Durchsicht der Tabellen ergibt, dass zweizählige Gruppen im trigonalen rhomboedrischen und hexagonalen System eine solche Min-

destsymmetrie besitzen müssen, dass sie selber Träger trigonaler oder hexagonaler Achsen sind. Die Gruppe $(\text{CH}_2\text{O})_4$ kann aber bei beliebiger Anordnung niemals diese Symmetrie haben. Die spezielle Anordnung, auf einer Geraden, die diese Symmetrie haben würde, ist bei Zugrundelegung der *Bragg'schen* Atomdurchmesser aber ebenfalls ausgeschlossen. Der Durchmesser der Kohlenstoffatome ist rund 1,5 Å, derjenige des Sauerstoffs 1,3 Å. Von der Berücksichtigung der Wasserstoffatome wird im folgenden immer abgesehen, da sie nur einen verschwindenden Intensitätsbeitrag liefern. Bei kettenförmiger Anordnung der CO-Gruppen (H-Atome seitlich dazu) hätte also die Gruppe $(\text{CH}_2\text{O})_4$ die Länge von $4 \times 2,8 \text{ Å} = 11,2 \text{ Å}$, während nur 7 Å zulässig sind.

Die Möglichkeit zweier Gruppen $(\text{CH}_2\text{O})_4$ ist also bei streng trigonaler, rhomboedrischer oder hexagonaler Symmetrie ausgeschlossen.

Fall 3) (vierzähliges Auftreten der Gruppe $(\text{CH}_2\text{O})_2$ unter Berücksichtigung, dass die Basisreflexion in erster Ordnung vorhanden ist).

Die Durchsicht der Strukturtabellen ergibt, dass die Gruppe $(\text{CH}_2\text{O})_2$ in diesem Falle die Minimalsymmetrie einer trigonalen Achse haben müsste, was wiederum nur bei geradliniger Anordnung erreichbar ist. Bei der Gesamtlänge der Gruppe von 5,6 Å ist diese Forderung erfüllbar, ohne mit den früher berechneten Dimensionen des Elementarbereiches in Konflikt zu geraten.

Wenn wir diese geradlinige Anordnung akzeptieren, sind die Durchstoßpunkte dieser Molekelachsen mit der Basisfläche die folgenden:

$$\frac{1}{3}, 0; \quad \frac{2}{3}, 0; \quad \frac{1}{6}, \frac{1}{2}; \quad \frac{5}{6}, \frac{1}{2}$$

Sie sind in Fig. 7 dargestellt. Durch Ergänzung sieht man sofort, dass diese Durchstoßpunkte die Ecken regulärer Sechsecke bilden.

Fig. 7.

Fig. 8.

Weitere neue Möglichkeiten der Anordnung sind nicht vorhanden.

§ 8. Die Zulässigkeit einer bestimmten Besetzung des Elementarbereichs entscheidet man dadurch, dass man die Intensitäten des Diagramms zur Untersuchung mit heranzieht. Die Berechnung dieser Intensitäten für eine gewählte Atomanordnung geschieht auf Grund des Strukturfaktors A .

Dieser ist allgemein von der Form

$$A = \sum \psi_n e^{i2\pi(\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)}$$

Dabei sind ψ_n = Zerstreuungskoeffizient für das n^{te} Atom; $\alpha_n, \beta_n, \gamma_n$ die Koordinaten des n^{ten} Atoms bezogen auf a, b, c als Einheiten. Für Prismenebenen ($hk0$), für die wir uns im Augenblick allein interessieren, wird die Form des Strukturfaktors:

$$Ap = \sum \psi_n e^{i2\pi(\alpha_n h + \beta_n k)}$$

d. h. die c -Koordination der Atome spielen gar keine Rolle.

Berechnen wir die Intensitätsverhältnisse für die zwei Reflexionen (200) und (020), d. h. für die fundamentalsten Prismenebenen, so finden wir für den oben erwähnten Fall 3) die Werte:

$$\begin{aligned} J_{(200)} &= A^2_{(200)} = \left[e^{i2\pi \frac{h}{3}} + e^{i2\pi \frac{2}{3}h} + e^{i2\pi \frac{h+3k}{6}} + e^{i2\pi \frac{5h+3k}{6}} \right]^2 = 4 \\ J_{(020)} &= A^2_{(020)} = \left[e^{i2\pi \frac{h}{3}} + e^{i2\pi \frac{2}{3}h} + e^{i2\pi \frac{h+3k}{6}} + e^{i2\pi \frac{5h+3k}{6}} \right]^2 = 16 \end{aligned}$$

Die Zähligkeiten der beiden Ebenen sind gleich. Zur genauen Berechnung der Intensitäten gehört allerdings noch die Berücksichtigung des Polarisations- und des Lorentz-Faktors. Die Berechnung dieser Faktoren findet sich weiter unten (siehe nächste Tabelle). Das Intensitätsverhältnis der beiden betrachteten Linien nimmt unter Berücksichtigung dieser Korrekturen statt des Wertes 1:4 den Wert 49:58,4 an. Die Linie (020) ist also eher stärker zu erwarten als (200). Das Diagramm widerspricht dieser Berechnung in auffallender Weise, indem sich die Linie (200) als ganz ausserordentlich viel intensiver erweist als der Reflex von (020).

Damit sind alle Möglichkeiten für rein trigonale, rhomboedrische oder hexagonale Anordnung, so weit sie auch vom chemischen Standpunkte aus plausibel sind, erschöpft. Keine der zulässigen Möglichkeiten vermag den experimentellen Tatsachen völlig gerecht zu werden.

Es muss deshalb gefolgert werden, dass das γ -Poly-oxymethylen (sowie die andern untersuchten Poly-oxymethylene) nicht streng eine trigonale, rhomboedrische oder hexagonale Struktur besitzen kann, sondern dass es nur pseudo-hexagonal ist. Nur die äusseren Dimensionen des Elementarbereichs sind ortho-hexagonal; die Punktgruppen aber weisen jeweilen, innerhalb der Genauigkeit der Methode, nicht die Symmetrie auf, die sie bei streng ortho-hexagonalen Gitter haben sollten.

§ 9. Es liegt also effektiv ein rhombischer, basiszentrierter Elementarkörper vor, bei dem $a : b$ gleich angenähert $\sqrt{3} : 1$ ist.

Für diesen Fall sind wiederum die Art der Komplexe und ihre Gruppierung durchzudiskutieren.

Es existieren wiederum die vier, in § 8 behandelten Möglichkeiten, die acht (CH_2O) -Gruppen zusammenzufassen. Von diesen Möglichkeiten scheiden wir, genau wie früher, den ersten und letzten Fall aus. Zur Entscheidung zwischen den Fällen 3) und 4) genügen nun aber zum Unterschied gegen früher die Symmetriebedingungen nicht mehr.

Ohne der folgenden Überlegung zu grosses Gewicht beilegen zu wollen, können wir vielleicht eine chemische Beobachtung heranziehen, um zwischen den Möglichkeiten 3) und 4) zu entscheiden. Auerbach und Barschall¹⁾ haben einwandfrei nachgewiesen, dass in konzentrierten wässrigen Lösungen des Formaldehyds der drei- und vierfach polymeren Form die wesentliche Bedeutung zukommt. Aus diesen Lösungen erhält man aber beim Eindampfen oder Zusatz von konz. Schwefelsäure die festen Polymeren. Man kann deshalb annehmen, dass die drei- und vierfach polymere Form zu den „Molekeln“ der festen Polymeren in naher Beziehung stehen.

Wir wollen deshalb die Deutung des Diagramms versuchen unter der Annahme, dass dem Komplex $(\text{CH}_2\text{O})_4$ beim Aufbau der Krystalle der polymeren Formaldehyde eine wesentliche Bedeutung zukommt.

Für die innere Anordnung der Atome in der Molekel bestehen folgende Möglichkeiten:

Staudinger²⁾ vertritt die Ansicht, dass die Polymeren des Formaldehyds aufgebaut sind in Form von Ketten:

Diese Ketten sollen, mit Ausnahme des Paraformaldehyds, beträchtliche Länge besitzen und an den Enden, je nach Herstellung des Polymeren, verschiedene Endgruppen R_1 , R_2 besitzen können. Beim γ -Poly-oxymethylen z. B. sind die Reste Methylgruppen.

Wir müssen uns nun die Frage stellen, wie diese langen Ketten sich im Röntgenbilde dokumentieren müssten. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden. Wenn alle diese Ketten, die sich zum Krystall zusammenschliessen, gleich lang sind, so muss ihre Länge als Periode im Diagramm zum Ausdruck kommen. Sind die Ketten aber, was viel wahrscheinlicher ist, ungleich lang, so liegt ein Mischkrystall vor. Wir werden dann nichts von den Endgruppen R_1 , R_2 in der Aufnahme bemerken, weil diese nach Zufall ins Gitter eingesprengt sind. Eine strenge Kettenstruktur

¹⁾ Auerbach und Barschall: loc. cit.

²⁾ Z. B. loc. cit.

würde jedoch erwarten lassen, dass die charakteristische Länge einer CH_2O -Gruppe im Diagramm als Röntgenperiode auftritt. Tatsächlich findet man aber im Diagramm keine Andeutung dieser langen Ketten.

Als grösste wirkliche Röntgenperiode tritt vielmehr eine Länge auf, die ungefähr der Länge einer Kette von 4 (CH_2O) -Gruppen entsprechen würde, und die wir erfolgreich als c -Achse unseres Systems gewählt haben. Es ist also anzunehmen, dass der Gruppe $(\text{CH}_2\text{O})_4$ eine besondere Bedeutung im Gitter zukommt. In der oben genannten Kettenformulierung kommt die Tatsache einer solchen Vierergruppe nicht zum Ausdruck. Die folgende Strukturformel würde dagegen dieser Tatsache in einfacher Weise Rechnung tragen:

Eine solche Molekel als Baugruppe gewählt ergibt auch die verlangten röntgenometrischen Eigenschaften in der Längsrichtung.

Die Plazierung dieser Gruppe im früher erwähnten Elementarbereich kann zwanglos dadurch vorgenommen werden, dass man als zweizählige Punktlagen für den Komplex die Stellen $[00u]$ und $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}u]$ wählt (vgl. Fig. 8 weiter oben). Dabei ist u die noch unbestimmte c -Koordinate des Schwerpunktes der Molekel.

In der Ebene (100) müssen die Atome unserer Vierergruppe so angeordnet werden, wie die Fig. 9 zeigt. Die H-Atome hat man sich vor und hinter der Zeichenebene liegend zu denken. Wie nähere Betrachtung zeigt, wird der Bragg'schen Bedingung guter Raumerfüllung des Elementarbereiches so genügt.

Durch Projektion auf die Basisebene erhält man folgendes Bild (Fig. 10).

Fig. 9.

Fig. 10.

Die Koordinaten für die Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atome haben die folgenden Werte:

$$\begin{aligned} \text{C} & \left\{ \begin{aligned} & 00 \frac{1}{10}, 00 \frac{3}{10}, 00 \frac{1}{2}, 00 \frac{7}{10}, \\ & \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{10}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{10}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{7}{10}; \end{aligned} \right. \\ \text{O} & \left\{ \begin{aligned} & 0 \frac{1}{4} 0, 0 \frac{3}{4} \frac{1}{5}, 0 \frac{1}{4} \frac{2}{5}, 0 \frac{3}{4} \frac{3}{5}, \\ & \frac{1}{2} \frac{3}{4} 0, \frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{1}{5}, \frac{1}{2} \frac{3}{4} \frac{2}{5}, \frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{3}{5}. \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

Wir wollen nun wie früher die Intensitäten, die für diese Anordnung zu erwarten sind, berechnen:

Die Strukturamplitude A wird jetzt

$$\begin{aligned} A = 3 & \left\{ \begin{aligned} & e^{i 2 \pi \frac{l}{10}} + e^{i 2 \pi \frac{3l}{10}} + e^{i 2 \pi \frac{l}{2}} + e^{i 2 \pi \frac{7l}{10}} + \\ & + e^{i 2 \pi \frac{5h+5k+l}{10}} + e^{i 2 \pi \frac{5h+5k+3l}{10}} + e^{i 2 \pi \frac{h+k+l}{2}} + e^{i 2 \pi \frac{5h+5k+7l}{10}} \end{aligned} \right\} \\ + 4 & \left\{ \begin{aligned} & e^{i 2 \pi \frac{k}{4}} + e^{i 2 \pi \frac{15k+4l}{20}} + e^{i 2 \pi \frac{5k+8l}{20}} + e^{i 2 \pi \frac{15k+12l}{20}} + \\ & + e^{i 2 \pi \frac{2h+3k}{4}} + e^{i 2 \pi \frac{10h+5k+4l}{20}} + e^{i 2 \pi \frac{10h+15k+8l}{20}} + e^{i 2 \pi \frac{10h+5k+12l}{20}} \end{aligned} \right\} \end{aligned}$$

wobei durch die ausgeklammerten Zahlen 3 und 4 die relativen Streuvermögen von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen, entsprechend den Elektronenzahlen, berücksichtigt sind. In üblicher Weise sind die H-Atome bei der Intensitätsberechnung vernachlässigt worden.

Die auf diese Weise für die einzelnen Ebenen berechneten Intensitäten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Man erhält also tatsächlich eine recht gute Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener Intensität. Grössere Genauigkeit darf man bei dieser relativ groben Näherung nicht erwarten. Durch geringe Verschiebungen der Koordinaten der C- und O-Atome liesse sich diese Übereinstimmung der Intensitäten sicher noch verbessern, doch würde eine solche eingehende Analyse bei dem geringen krystallographischen Tatsachenmaterial nicht lohnend sein.

Ferner müsste eigentlich für die Berechnung der Intensitäten der Wärmefaktor berücksichtigt werden. Dieser äussert sich qualitativ darin, dass mit zunehmenden Ablenkungswinkeln die Intensitäten mehr und mehr geschwächt werden. Mark¹⁾ macht darauf aufmerksam, dass er bei der Intensitätsberechnung speziell organischer Verbindungen

¹⁾ Mark: Anwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, S. 414.

von grossem Einfluss ist. Er kann den nach dem *Lorentz*-faktor geforderten Wiederanstieg der Intensität bei Ablenkungswinkeln nach 180° hin völlig unterdrücken.

Symbol	Strukturamplitude A	Strukturfaktor A^2	Zähligkeit der Ebenen	J_{total}	$\frac{P \cdot L}{1 + \cos^2 \frac{\theta}{2}} = \frac{J_{\text{effektiv}} \cdot 10^{-4}}{\sin^2 \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2}}$	$J_{\text{total}} \cdot P \cdot L \cdot 10^{-4}$	$J_{\text{beobachtet}}$
(001)	-7,3	53	2	106	165	1,7	ss
(200)	56,0	3136	2	8576	49	42,0	s. st
(110)	24,0	576	4				
(112)	18,1	328	8	2710	22	6,0	st
(202)	4,6	21	4				
(020)	-8,0	64	2	2432	14,6	3,5	s
(310)	24,0	576	4				
(401)	-7,3	53	4	3112	9,0	2,8	z
(312)	18,1	328	8				
(022)	-8,3	69	4				
(222)	-8,3	69	8	636	7,3	0,5	s
(402)	4,6	21	4				
(204)	2,4	6	4	1120	6,0	0,7	s
(114)	11,7	137	8				
(131)	-3,0	9	8	400	5,1	0,2	s
(511)	-3,0	9	8				
(420)	-8,0	64	4				
(422)	-8,3	69	8	552	4,2	0,2	s
(331)	-3,0	9	8	3872	3,7	1,4	s
(133)	21,8	475	8				
(332)	-21,8	475	8	3800	3,3	1,3	s

Die in der Tabelle angeführten Zähligkeiten gelten unter der Voraussetzung, dass die Krystalle rhombisch-holoedrisch sind.

Zusammenfassend darf also gesagt werden, dass die abgeleitete Struktur mit der Erfahrung in guter Übereinstimmung ist.

§ 10. Wir haben also das folgende Bild von der Struktur der Poly-oxymethylene gewonnen. Das Elementar-parallelepiped ist rhombisch, basiszentriert, pseudohexagonal. Das Achsenverhältnis $a:b:c$ ist gleich $1,72:1:1,55$. Die Achsen sind $a = 7,79 \text{ \AA}$, $b = 4,53 \text{ \AA}$ und $c = 7,02 \text{ \AA}$. Baumotiv ist die Gruppe $(\text{CH}_2\text{O})_4$, entsprechend der grössten im Diagramm überhaupt auftretenden Periode. Die Anordnung der Kohlenstoffatome ist geradlinig in Richtung der c -Achse. Nach 4 Kohlenstoffatomen tritt ein Wasserstoffatom auf. Die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome liegen alle in einer Ebene, und zwar in (100). Die übrigen Wasserstoffatome sind senkrecht und symmetrisch zu dieser

Ebene angeordnet. Die Koordination der C- und O-Atome in der Ebene (100) sind in erster Näherung:

$$\text{Für C-Atome } 0 \frac{1}{10}, 0 \frac{3}{10}, 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{7}{10}$$

$$\text{Für O-Atome } \frac{1}{4} 0, \frac{3}{4} \frac{1}{5}, \frac{1}{4} \frac{2}{5}, \frac{3}{4} \frac{3}{5}$$

Makroskopisch wäre die Krystallklasse rhombisch-holoedrisch, pseudo-hexagonal.

§ 11. Untersuchung der Poly-oxymethylen-diacetate.

Grosses Interesse hat in diesem Zusammenhang die Untersuchung von Stoffen, die durch Reaktion der Poly-oxymethylene mit Essigsäure-anhydrid erhalten werden. Die Struktur dieser Körper ist in letzter Zeit auch von *Mie* und *Hengstenberg*¹⁾ diskutiert worden. *Staudinger*²⁾ bezeichnet diese Produkte als Poly-oxymethylen-diacetate und schreibt ihnen die folgende Formel zu:

Sämtliche zur Untersuchung gelangten Substanzen dieser Art sind in der folgenden Tabelle nach Schmelzpunkten, Analysen und Angaben über n (alles nach gütiger Mitteilung von Herrn Prof. *Staudinger*³⁾ und Herrn *Signer*) zusammengestellt.

n	Schmelzpunkt	% CH ₂ O	% (CH ₃ CO) ₂ O
8	31—34	69.5	30.0
10	52—54.5	73.9	25.9
12	75—78	77.8	22.0
14	84—86	80.3	19.3
15	90—92	81.2	18.1
16	93—95	82.4	17.4
17?	97—98.5	82.7	17.1
18?	101—102	82.4	17.1
19	107—108	84.3	14.9
22	115—118	86.0	13.1

Alle diese Produkte wurden auf dieselbe Weise wie die Poly-oxymethylene röntgenometrisch verarbeitet. Dabei wurden aus den Plattenaufnahmen die im folgenden dargestellten Werte erschlossen.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Sämtliche in der vorliegenden Arbeit untersuchten Stoffe wurden uns freundlicherweise von Herrn Prof. *Staudinger* überlassen, wofür auch an dieser Stelle herzlicher Dank ausgesprochen sei.

Poly-oxymethylen-diacetat vom Smp. 31–34°.

Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$
s—z	1° 58'	0,0343
s	3° 46'	0,0657
ss	5° 44'	0,0999
as	7° 59'	0,1389
s	9° 31'	0,1653
st	10° 31'	0,1825
st	11° 38'	0,2016
as	13° 10'	0,2278
ss	14° 30'	0,2504
s	15° 51'	0,2731
z	17° 12'	0,2958

$d = 22,8 \text{ \AA}$
 $343 : 657 : 999 : 1389 = 1 : 1,9 : 2,9 : 4,0$

$$\frac{\sin 10^\circ 31'}{\sin 9^\circ 31'} = 1,10$$

$$\frac{\sin 14^\circ 30'}{\sin 13^\circ 10'} = 1,10$$

$$\frac{\sin 17^\circ 12'}{\sin 15^\circ 51'} = 1,08$$

Poly-oxymethylen-diacetat vom Smp. 52–54,5°.

Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$
s	1° 38'	0,0284
s	3° 16'	0,0569
ss	4° 52'	0,0849
as	6° 21'	0,1106
as	9° 51'	0,1711
st (breit)	11° 24'	0,1976
z (breit)	17° 02'	0,2930

$d = 27,2 \text{ \AA}$
 $284 : 569 : 649 : 1106 = 1,0 : 2,0 : 3,0 : 3,9$

Poly-oxymethylen-diacetat Smp. 75–78°.

Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$
ss	1° 22'	0,0240
s	2° 48'	0,0488
ss	4° 03'	0,0707
as	5° 53'	0,1025
s	9° 55'	0,1722
z	11° 24'	0,1976
s	17° 02'	0,2930

$d = 32,1 \text{ \AA}$
 $240 : 488 : 707 : 1025 = 1,0 : 2,0 : 2,9 : 4,2$

Poly-oxymethylen-diacetat vom Smp. 84–86°.

Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$
s	1° 17'	0,0224
s	2° 35'	0,0451
ss	3° 48'	0,0663
as	5° 08'	0,0895
ss	6° 15'	0,1089
s—z	10° 01'	0,1739
z—st	11° 24'	0,1976
as	15° 16'	0,2633
s	17° 05'	0,2938

$$d = 34,4 \text{ \AA}$$

$$224 : 451 : 663 : 895 = 1,0 : 2,0 : 3,0 : 4,0$$

$$\frac{\sin 17^\circ 05'}{\sin 15^\circ 16'} = 1,12$$

Poly-oxymethylen-diacetat vom Smp. 90–92°.

Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$
s	1° 14'	0,0215
s	2° 31'	0,0439
ss	3° 36'	0,0627
as	4° 57'	0,0863
s	6° 13'	0,1083
z	10° 03'	0,1745
st	11° 24'	0,1976
ss	15° 26'	0,2660
z	17° 02'	0,2930

$$d = 35,8 \text{ \AA}$$

$$215 : 439 : 627 : 863 = 1,0 : 2,0 : 2,9 : 4,0$$

$$\frac{\sin 11^\circ 24'}{\sin 10^\circ 03'} = 1,13$$

$$\frac{\sin 17^\circ 02'}{\sin 15^\circ 26'} = 1,10$$

Poly-oxymethylen-diacetat vom Smp. 93–95°.

Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$
s	1° 11'	0,0206
s	2° 23'	0,0416
ss	3° 30'	0,0610
as	4° 44'	0,0826
s	6° 13'	0,1083
z	10° 01'	0,1739
st	11° 24'	0,1976
as	15° 20'	0,2644
z	16° 48'	0,2890
s—z	17° 48'	0,3057
s	19° 49'	0,3390

$$d = 37,4 \text{ \AA}$$

$$206 : 416 : 610 : 826 = 1,0 : 2,0 : 3,0 : 4,0$$

$$\frac{\sin 11^\circ 24'}{\sin 10^\circ 01'} = 1,13$$

$$\frac{\sin 16^\circ 48'}{\sin 15^\circ 20'} = 1,09$$

Poly-oxymethylen-diacetat vom Smp. 97–98,5°.

Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$
s	1° 07'	0,0195
s	2° 14'	0,0390
ss	3° 21'	0,0584
as	4° 28'	0,0779
s	6° 13'	0,1084
z	10° 03'	0,1745
st	11° 24'	0,1976
s	15° 26'	0,2660
z	17° 02'	0,2930
s	19° 49'	0,3390

$d = 39,5 \text{ \AA}$

$195 : 390 : 584 : 779 = 1,0 : 2,0 : 3,0 : 4,0$

$$\frac{\sin 11^\circ 24'}{\sin 10^\circ 03'} = 1,13$$

$$\frac{\sin 17^\circ 02'}{\sin 15^\circ 26'} = 1,10$$

Poly-oxymethylen-diacetat vom Smp. 101–102°.

Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$
s	1° 06'	0,0192
s	2° 13'	0,0387
ss	3° 15'	0,0567
as	4° 18'	0,0750
s	6° 13'	0,1083
z	10° 01'	0,1739
st	11° 26'	0,1982
as	15° 33'	0,2680
z	17° 08'	0,2946

$d = 40,2 \text{ \AA}$

$192 : 387 : 567 : 750 = 1,0 : 2,0 : 3,0 : 3,9$

$$\frac{\sin 11^\circ 26'}{\sin 10^\circ 01'} = 1,14$$

$$\frac{\sin 17^\circ 08'}{\sin 15^\circ 33'} = 1,10$$

Poly-oxymethylen-diacetat vom Smp. 107–108°.

Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$
s	1° 01'	0,0177
s	2° 04'	0,0366
ss	3° 01'	0,0526
as	4° 03'	0,0707
s	6° 13'	0,1083
z	10° 06'	0,1753
st	11° 26'	0,1982
as	15° 33'	0,2680
z	17° 08'	0,2946

$d = 43,5 \text{ \AA}$

$177 : 366 : 526 : 707 = 1,0 : 2,1 : 3,0 : 4,0$

$$\frac{\sin 11^\circ 26'}{\sin 10^\circ 06'} = 1,13$$

$$\frac{\sin 17^\circ 08'}{\sin 15^\circ 33'} = 1,10$$

Beim Poly-oxymethylen-diacetat vom Smp. 115—118° sind analoge innerste Linien angedeutet, aber deren Ausmessung wird zu unsicher. Wir verzichten deshalb auf die Angabe dieses Diagramms.

Die Reproduktion der Diagramme findet sich in den Fig. 11, 12, 13, 14, 15 auf Tafel II.

Vergleicht man die Diagramme der Diacetate mit denen der unveränderten Poly-oxymethylene, so fällt sofort auf, dass die äussern Linien der beiden Stoffe im wesentlichen dieselben sind. Daneben zeigen die Diacetate aber ausserdem noch Interferenzen bei sehr kleinen Glanzwinkeln, welche bei den Poly-oxymethylenen fehlen. Insbesondere ist auf den Diagrammen der Acetate mit niedrigem Schmelzpunkt die Linie $\frac{\theta}{2} = 6^\circ 18'$, welche wir als Reflexion an der Basisfläche (001) aufgefasst haben, nicht mehr vorhanden. Dafür haben wir jetzt unter noch kleinern Glanzwinkeln, die für die einzelnen Diacetate charakteristisch sind, neue Linien.

Die frühere Länge unseres Elementarbereiches scheint also beim Übergang vom unveränderten Poly-oxymethylen zum Diacetat nicht erhalten zu bleiben. Sie ändert sich, und wir wollen annehmen, dass die neue innerste Linie entsprechend der längsten, überhaupt auftretenden Röntgenperiode, genau wie früher, die *c*-Achse des Elementarbereiches charakterisiere. Wir nehmen also an, dass den beiden Körperklassen ein ähnliches Bauprinzip zu Grunde liegt, und zwar so, dass die *a*- und *b*-Perioden ungefähr gleich bleiben, während die *c*-Achse geändert ist.

Eine genauere Analyse der Diagramme zeigt jedoch, dass die Reflexe, welche von den Prismenflächen herrühren, nur in ganz roher Annäherung erhalten bleiben. Viele Reflexe, die früher innerhalb der Messgenauigkeit zusammenfielen, sind jetzt in zwei Komponenten aufgespalten. Bei den niedrigen Diacetaten macht sich die Aufspaltung sehr stark bemerkbar, bei den höhern Homologen ist nur noch eine deutliche Verbreiterung der Linien vorhanden.

Das Raumgitter der Diacetate ist also nicht mehr so ausgesprochen pseudohexagonal. Das entspricht völlig der Erwartung, dass der Einbau von Acetatgruppen ins Gitter sich um so weniger bemerkbar macht, je seltener er erfolgt.

In allen Diagrammen finden sich innerhalb der vom Poly-oxymethylen her bekannten Linien stets vier neue Interferenzkreise. Die genaue Ausmessung derselben zeigt, dass die Sinuswerte der entsprechenden Glanzwinkel im Verhältnis der ganzen Zahlen 1:2:3:4 stehen. Wir dürfen dieselben daher als Reflexionen erster bis vierter Ordnung der von uns neu gewählten Basisfläche betrachten. Selbstverständlich macht die Ausmessung der innersten Linie bei den höchsten Diacetaten wegen ihrer Lage beim Primärfleck nicht Anspruch auf

sehr hohe Genauigkeit; daher sind zur Berechnung des c -Wertes immer alle vier Linien herangezogen worden.

Durch Vergleichung der Sinus können die β -Linien ausgeschieden werden. In den Tabellen sind nur jeweilen die ersten auftretenden Ordnungen der K_α -Linien fettgedruckt.

Aus der innersten Linie der Diagramme berechnen sich nun die grössten Identitätsperioden (c -Abschnitte) der Krystalle. Entsprechend unserm Standpunkt bei der Diskussion der Poly-oxymethylene müssen wir konsequenterweise auch hier die Länge der c -Achse als Länge der Molekel auffassen.

Wir erhalten dann aus den Aufnahmen entsprechend der wachsenden Zahl von (CH_2O) -Gruppen folgende Längsdimensionen für die einzelnen Molekeln:

Anzahl der (CH_2O) - Gruppen . . .	8	10	12	15	16	17?	18?	19
Molekellänge in Å .	22,8	27,2	32,1	35,8	37,4	39,5	40,2	43,5

Die Längszuwächse der Molekel pro (CH_2O) -Gruppe ergeben sich in analoger Reihenfolge zu: 2,2; 2,4; 1,2; 1,6 und das Mittel der drei letzten zu 2,0 Å. Bei den Substanzen, die 17 und 18 (CH_2O) -Gruppen enthalten, ist die Molekulargrösse nicht sicher festgelegt. Wir haben daher aus den Zuwächsen von 16 bis 19 das Mittel gebildet.

Die Zuverlässigkeit der c -Werte muss als gut angesehen werden, da durch das Vorhandensein verschiedener Ordnungen eine genaue Kontrolle gegeben ist.

Wir müssen eigentlich, in Analogie zu den Untersuchungen an höhern Fettsäuren, erwarten, dass die Molekelachsen, d. h. die Zuwächse der c -Achsen pro (CH_2O) -Gruppe, stets denselben Wert aufweisen würden, speziell bei den höhern Gliedern der Reihe. Nach den Messungen finden sich aber beträchtliche Abweichungen, die weit ausserhalb der Messfehler liegen.

Diese Tatsache kann man nur verstehen, wenn man annimmt, dass die Präparate nicht völlig einheitlich sind, und bis zu einem gewissen Grade Mischkrystalle darstellen. In diesem Falle sind je nach den Mischungsverhältnissen variable Gitterkonstanten zu erwarten. Ob die Substanzen noch unveränderten polymeren Formaldehyd enthalten können, bleibe dahingestellt!

Die Röntgenanalyse bringt also zur Auffassung der Kettenstruktur der Diacetate neues Material, welches in guter Übereinstimmung mit den von *Staudinger* vertretenen Anschauungen ist.

§ 12. Arbeit von *Mie* und *Hengstenberg*.

Vor kurzem ist eine Arbeit von *Mie* und *Hengstenberg*¹⁾ erschienen, welche dieselben von *Staudinger* und *Signer* hergestellten Formaldehyd-

¹⁾ *Mie* und *Hengstenberg*: loc. cit

präparate röntgenometrisch untersucht, und im wesentlichen auch zu analogen Schlüssen geführt hat.

Der hexagonale Elementarbereich hat bei den genannten Autoren die Dimensionen: $a = 4,56 \text{ \AA}$, $b = 7,89 \text{ \AA}$, $c = 3,54 \text{ \AA}$. Für c haben also *Mie* und *Hengstenberg* den halben Wert gefunden, und zwar, weil sie die Linie mit $\frac{\theta}{2} = 6^\circ 18'$ nicht beobachten konnten. Infolgedessen enthält ihr Elementarbereich nur vier (CH_2O) -Gruppen, statt, wie bei uns, deren acht. Sie legen ihrer Diskussion ein streng trigonales oder hexagonales Gitter zu Grunde, ohne zu bemerken, dass ihre Atom-anordnung den Symmetriebedingungen nicht völlig genügt. Wäre die dort angegebene Gruppierung der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atome in der c -Richtung vorhanden, so könnte in unserm Fall (001) erst in vierter, eventuell erst in achter Ordnung reflektieren. Das ist nach unsern Diagrammen nicht der Fall, sondern es tritt schon die erste Ordnung eines Netzebenenabstandes auf, dem eine Periode von der Länge von vier (CH_2O) -Gruppen zuzuordnen ist.

Die Aufstellung des Strukturfaktors für das von *Mie* und *Hengstenberg* angegebene Gitter zeigt sofort starke Diskrepanzen zwischen den berechneten und den beobachteten Intensitäten der Prismenflächen.

Curriculum vitae.

Ich besuchte in Zürich Primar- und Sekundarschule. Darauf von 1918 bis 1921 die Industrieschule (Oberrealschule), die 1921 mit der Maturität verlassen wurde. Vom Herbst 1921 bis Herbst 1925 war ich Studierender an der Abteilung für Fachlehrer in Naturwissenschaften an der Eidgenössisch Technischen Hochschule. 1925 erwarb ich daselbst das Diplom. Darauf war ich als Assistent im Physikalischen Institut der E. T. II. tätig.

Emil Ott.