

95

2

Überreicht von den Verfassern

Die Elektronenbeugung als Hilfsmittel der Strukturbestimmung organischer Substanzen

Von

G. NATTA, M. BACCAREDDA und R. RIGAMONTI

Pavia; Istituto di Chimica Generale; R. Università

(Mit 9 Textfiguren)

Separatabdruck aus den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften
in Wien, Mathem.-naturw. Klasse, Abteilung II b, 144. Band, 5. Heft, 1935,
Seite 196 bis 207, bzw. Monatshefte für Chemie, 66. Band, 1. Heft, 1935,
Seite 64 bis 75

Wien 1935

Hölder-Pichler-Tempsky A. G., Wien und Leipzig, Kommissionsverleger der
Akademie der Wissenschaften in Wien (für die Sitzungsberichte),
bzw. Akademische Verlagsgesellschaft in Leipzig (f. d. Monatshefte f. Chemie)

Buchdruckerei Carl Gerold's Sohn, Wien VIII.

Die Elektronenbeugung als Hilfsmittel der Strukturbestimmung organischer Substanzen

Von

G. NATTA, M. BACCAREDDA und R. RIGAMONTI¹

Pavia; Istituto di Chimica Generale; R. Università

(Mit 9 Textfiguren)

(Eingegangen am 26. 2. 35. Vorgelegt in der Sitzung am 7. 3. 35)

1. Einleitung.

Die Methode der Elektronenbeugung hat in der letzten Zeit interessante Anwendungen auf Strukturfragen organischer Substanzen gefunden, wobei besonders Körper mit langkettigen Molekülen im Vordergrund des Interesses standen, welche sich leicht orientieren bzw. zu ganz dünnen Filmen ausgießen lassen. Gelegentlich kann die Verwendung der Elektronen gewisse Vorteile gegenüber den Röntgenstrahlen bieten, wenn es sich darum handelt, eine besonders feine und empfindliche Sonde zur Bestimmung überaus dünner Filme (Dicke unter 10^{-5} cm) oder zum Studium des Feinbaues von Oberflächenschichten² zu erhalten. So hat z. B. RUPP³ langsame Elektronen für die Untersuchung der Gasbelegung von Oberflächen verwendet. Diese Überlegenheit der Elektronen hat ihren Grund nicht so sehr in dem verschiedenen Charakter des Beugungsvorganges — Ladungshülle bei den Röntgenstrahlen, Kernpotential bei den Elektronen —, sondern in der viel stärkeren Wechselwirkung zwischen Kathodenstrahlen und Materie, die auch in der starken Absorbierbarkeit ihren Ausdruck findet. Es hat sich z. B. gezeigt, daß ganz kleine Kriställchen mit raschen Elektronen bereits recht deutliche Interferenzerscheinungen geben, obwohl man mit Röntgenstrahlen nur Andeutungen von Diagrammen erhält. In der Tat hatten G. B. THOMSON⁴, A. REID⁵, F. KIRCH-

¹ Der experimentelle Teil über Zellulosederivate ist mit M. BACCAREDDA, der über die künstlichen Hochpolymeren mit R. RIGAMONTI gemeinsam durchgeführt worden.

² Z. B. J. J. TRILLAT, Trans. Faraday Soc. 29 (1933) 995; G. NATTA, IX. Congr. Intern. de Quimica Pura y Aplicada, Madrid 1934; G. Chim. ind. appl. 16 (1934) 285.

³ Z. Elektrochem. 35 (1929) 586; Ann. Physik 5 (1930) 453; Kolloid-Z. 69 (1934) 369.

⁴ Proc. Roy. Soc. London 117 (1928) 600.

⁵ Proc. Roy. Soc. London 119 (1928) 663.

NER⁶ und A. DAUVILLIER⁷ schon vor mehreren Jahren an ganz dünnen Folien von Zelluloid und Kollodium verschiedenartige Interferenzbilder erhalten, obwohl man weder mit dem Mikroskop noch mit Röntgenstrahlen das Vorhandensein kristalliner Anteile feststellen konnte.

Im Anschluß daran wurden auch andere organische Substanzen an verschiedenen Stellen untersucht, insbesondere von J. J. TRILLAT⁸ eine Reihe von Paraffinen und Fettsäuren sowie von H. MARK und J. J. TRILLAT und von G. BRUNI und G. NATTA⁹ Kautschuk, Gutta-percha und einige andere Zellulosederivate. Hierbei wurde die Feststellung gemacht, daß man häufig mit schnellen Elektronen neben Ringdiagrammen auch typische Einkristalldiagramme mit dem Charakter von Lauebildern erhält, was den Eindruck erweckt, als ob es sich um Bilder von Einkristallen handeln würde, obwohl man mit Röntgenstrahlen ähnliche Effekte nicht feststellen konnte.

2. Eigene Untersuchungen über hochpolymere Substanzen.

In Kenntnis dieser Überlegenheit der Elektronenbeugungsmethode bei sehr dünnen Filmen wollten wir sie ebenfalls zur Untersuchung der Struktur organischer, besonders hochpolymerer Stoffe verwenden. Während nun aber beim Kautschuk zwischen den Ergebnissen der Elektronenbeugung und der Röntgenstrahlen volle Übereinstimmung herrscht¹⁰, ist dies bei anderen Hochpolymeren nicht der Fall. So haben MARK und TRILLAT gefunden, daß der Charakter der Diagramme während des Alterns der Filme sich in charakteristischer Weise ändert, ohne daß es bisher gelungen wäre, mit den röntgenographischen Ergebnissen in Übereinstimmung zu gelangen. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen der Elektronenbeugung und den Röntgendiagrammen würde sich nun wohl durch das Vorhandensein einer Polymorphie dieser Substanzen erklären lassen, eine Annahme, die im Hinblick auf die zahlreichen Feststellungen von K. HESS nicht unnatürlich erschiene, besonders wenn man hinzunimmt, daß auch im Fall langkettiger aliphatischer Verbindungen häufig das Auftreten recht komplizierter Polymorphieerscheinungen festgestellt wurde. In der Tat

⁶ Naturwiss. 18 (1930) 706; 19 (1931) 463.

⁷ Nature 126 (1930) 866; C. R. Acad. Sci. Paris 191 (1930) 708.

⁸ Trans. Faraday Soc. 29 (1933) 995.

⁹ H. MARK und J. J. TRILLAT, Erg. d. techn. Röntgenkunde 4 (1934) 69; G. BRUNI und G. NATTA, Rend. Accad. Lincei 119 VI (1934) 536.

¹⁰ Vgl. z. B. H. MARK und J. J. TRILLAT, Erg. d. techn. Röntgenkunde 4 (1934) 71.

hat TRILLAT diese Meinung auf der Kolloidchemischen Tagung in Hannover¹¹ geäußert; sie wurde auch eine Zeitlang von uns in Betracht gezogen, um die verschiedenen Typen von Diagrammen zu erklären, welche wir bei der Untersuchung verschiedener Hochpolymere erhalten haben.

Wie nämlich aus einer Untersuchung des einen von uns hervorging, ergibt sich für verschiedene hochpolymere Stoffe das Auftreten gewisser Gitterkonstanten, die bei einem und demselben Produkt je nach der Art der Herstellung variieren können, bei verschiedenen Produkten aber unter Umständen sehr weitgehend identisch waren. Die Tabelle 1 enthält einige der gefundenen und bereits mitgeteilten Zahlen für besonders charakteristische Netzebenenabstände in den untersuchten Präparaten.

Tabelle 1.

| | d_1 | d_2 | d_3 |
|--|-------|-------|-------|
| Polystyrol (auf Wasser hergestellter Film) . . . | 5·48 | — | 4·98 |
| „ (in der Luft hergestellter Film) . . . | — | 7·47 | 4·98 |
| Kollodium (auf Wasser hergestellter Film) . . . | — | 7·47 | 4·98 |
| „ („ „ „ „) . . . | — | — | 10·32 |
| „ (in der Luft hergestellter Film) . . . | — | — | 5·02 |

Die Übereinstimmung in den Werten von d_3 zwischen Polystyrol und der chemisch vollständig verschiedenen Nitrozellulose ist bemerkenswert und bietet für die Erklärung eine erhebliche Schwierigkeit. Daher haben wir damals unsere Beobachtungen nur auszugsweise mitgeteilt und die endgültige Diskussion verschoben, bis ein genügend großes experimentelles Material einen wirklichen Überblick über die Verhältnisse gewähren würde. Denn nur durch die systematische Untersuchung einer großen Zahl hochpolymerer organischer Substanzen ist es möglich, zu einer sicheren Erklärung der beobachteten Verhältnisse zu gelangen, besonders wenn man in Betracht zieht, daß diese Methode zum erstenmal auf diese Stoffklasse angewendet wurde.

In der Tabelle 2 sind zunächst die ersten Ergebnisse unserer Messungen der Übersichtlichkeit halber kurz zusammengestellt. Es handelt sich in allen Fällen um Substanzen, die sehr deutliche Diagramme ergeben, aus denen die beiden in der Tabelle enthaltenen Periodizitäten mit recht großer Genauigkeit entnommen werden können. Besonders auffällig erscheint trotz der außerordentlichen chemischen Verschiedenheit der einzelnen Präparate das Wiederkehren einer Identitätsperiode um 7·5 Å und einer solchen um 4·9 Å, wobei hinzuzufügen ist, daß auch in den früher erwähnten Untersuchungen anderer Autoren an Nitrozellulose und Azetylzellulose die gleichen Zahlen

¹¹ Tagung der Koll. Ges., 17.—20. September 1934.

erhalten worden sind. Die eine Periode von etwa 4·9 Å könnte man durch die Länge einer Kette von vier Kohlenstoffatomen erklären, die andere von etwa 7·5 Å könnte der Breite einer orthorhombischen Elementarzelle von Kohlenwasserstoffen senkrecht zur Kettenrichtung entsprechen. Daß aber diese beiden Periodizitäten in allen untersuchten Fällen immer wieder mit bemerkenswerter Exaktheit erscheinen, bot für ihre Deutung aus dem Gitterbau dieser Substanzen erhebliche Schwierigkeiten.

Tabelle 2.

| | <i>a</i> | <i>c</i> |
|--|----------|----------|
| Polyvinylazetat | 7·53 | 4·99 |
| Polyvinylchlorid | 7·53 | 4·99 |
| Polyvinylbromid | 7·56 | 5·04 |
| Hydrokautschuk | 7·50 | 5·04 |
| Dupren (Cloropren) | 7·54 | 8·30 |
| Dextrin | 6·24 | 10·78 |
| Harnstoff-Formaldehyd-Harz | 7·39 | 4·93 |
| Seide | 7·50 | 5·00 |
| Azetylzellulose | 7·47 | 4·98 |
| Nitrozellulose (N ₂ -Gehalt 12·78%) | 7·47 | 4·98 |
| Denitriertes Kollodium | 7·48 | 4·99 |

Es war daher notwendig, eine Erklärung hierfür zu finden, und wir haben die folgenden beiden Möglichkeiten in Betracht gezogen.

1. Die beschriebenen Interferenzerscheinungen sind einer spurenweise vorhandenen *Verunreinigung* zu verdanken, die in allen Präparaten vorhanden ist und sich an der Oberfläche in einer gittermäßig geordneten Weise anreichert.

2. Die bloße *Anwesenheit kettenförmiger Moleküle* von größerer Länge bewirkt eine immer wiederkehrende verhältnismäßig ähnliche gegenseitige Lagerung der einzelnen C-Atome und verursacht die große Ähnlichkeit der gefundenen Diagramme.

Die zweite Annahme stößt nun bei ihrer Durchführung auf erhebliche Schwierigkeiten, denn es ist nur schwer einzusehen, auf welche Weise verschiedenartig substituierte Zellosederivate, Polystyrol und Polyvinyl-derivate so weitgehend analoge Diagramme liefern sollten. Es ist auch nicht leicht zu verstehen, wie in einem anfänglich bei der Bestrahlung mit Elektronen amorph erscheinenden Diagramm die langkettigen Moleküle eine so weitgehende Ordnung annehmen sollten, daß so außerordentlich scharfe Diagramme resultieren. Es blieb daher eigentlich nur die Annahme von *Verunreinigungen* übrig, deren experimentelle Prüfung im Folgenden beschrieben werden soll.

Schon im Sommer dieses Jahres hatte der eine von uns mit

H. MARK in Salzburg eine längere Besprechung über die Wahrscheinlichkeit einer solchen Erklärung und eine ausführliche Korrespondenz mit J. J. TRILLAT. Auf der Tagung der Kolloidgesellschaft in Hannover wurde diese Frage von K. HESS ebenfalls angeschnitten. Wegen der großen Empfindlichkeit der Elektronenbeugung gegen geringe Spuren von kristallisierter Materie war es notwendig, bei den folgenden Versuchen mit der größten Sorgfältigkeit vorzugehen. Da wir zum Schluß jedoch nach einer längeren Serie von äußerst sorgfältigen Versuchen zu einem sicheren Resultat gekommen sind, glauben wir, unsere Ergebnisse jetzt unbedenklich mitteilen zu können.

3. Versuche zur Aufklärung der Natur der Interferenzerscheinungen bei Hochpolymeren.

Einer privaten Mitteilung von TRILLAT verdanken wir die Ansicht, daß es sich bei den fraglichen Interferenzen nicht um Fette

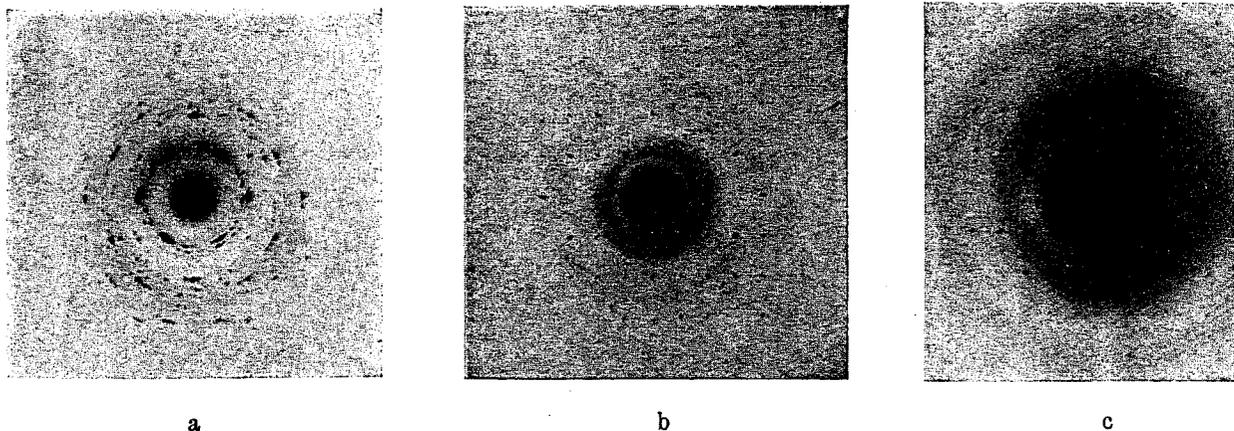


Fig. 1. Verschiedene Typen des Diagrammes A.

handeln könne, die aus den gefetteten Schliffen der Exsikkatore aus dem Öl der Pumpe oder aus den Pizeinkittungen der Apparatur stammen. Es müßte daher die fragliche Verunreinigung andere Ursachen haben, und es konnte sich daher nur um *minimale Spuren* eines fettartigen Stoffes handeln, welche analytisch auf keine Weise festzustellen sind.

Gewisse Substanzen scheinen zu der Ausbildung solcher ganz dünner Fettschichten auf der Oberfläche in erster Linie zu neigen, besonders wenn die Filme durch Verdampfen einer benzolischen oder ätherischen Lösung auf Wasser hergestellt worden sind. Viel weniger leicht bilden sich diese Schichten, wenn man die Filme durch Verdampfen einer wässrigen Lösung an der Luft hergestellt hat. Der Polyvinylalkohol, das Dextrin und die Stärke, d. h. Substanzen, welche zahlreiche Hydroxylgruppen haben, lieferten niemals jenes charakte-

ristische Punktdiagramm, das wir zur Abkürzung das *Diagramm A* nennen wollen (vgl. Fig. 1 a, b und c). Ebenso wenig erhält man das Diagramm *A* von Substanzen, welche Doppelbindungen enthalten, wie etwa Kautschuk oder Balata. Vielleicht wurden allerdings die letzteren Präparate nicht genügend gealtert, denn wie schon von TRILLAT¹² und von dem einen von uns¹³ berichtet wurde, tritt das Diagramm *A* im allgemeinen erst bei gealterten Filmen auf.

Von besonderer Bedeutung scheint uns nun aber die jüngst gemachte Feststellung zu sein, daß auch *anorganische Präparate* nach besonders langem Altern das Diagramm *A* liefern können. Wir haben dies bei einem Präparat aus Bleioxyd und aus metallischem Gold beobachtet. Hiedurch ist die Frage der Verunreinigung wohl außer Zweifel gerückt, und es handelt sich jetzt darum, *die Herkunft dieser Verunreinigung einwandfrei festzustellen*.

Die einzige, allen Diagrammen gemeinsame Quelle für eine solche

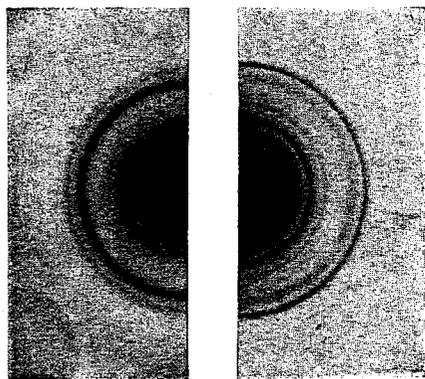


Fig. 2. Diagramm *B*.

Verunreinigung können der Apparat und der bedienende Mann sein. In dem Kathodenrohr wurde jegliche Pizeinkittstelle vermieden, und es wurden alle Teile mit von uns selbst destilliertem Benzol sorgfältig gewaschen. Trotzdem erhielten wir auch mit dieser Apparatur Diagramme vom Typus *A*. Wir sind dann zur Prüfung der Lösungsmittel übergegangen und haben gesehen, daß Äther und Benzol immer kleine Spuren

von Verunreinigungen enthalten, wenn sie nach sorgfältiger Destillation auch nur wenige Sekunden in Berührung mit der menschlichen Haut kommen. Hiedurch ist gezeigt, daß man nur mehrfach destillierte und gereinigte Substanzen verwenden darf und besonders auch beim Hantieren jegliche direkte Berührung mit der Haut vermeiden muß.

Nach diesen Vorsichtsmaßregeln erhielten wir niemals mehr das Diagramm *A*, sondern ein anderes, welches wir Diagramm *B* nennen wollen (vgl. Fig. 2). Erst nach einer längeren Alterungszeit trat auch hier gelegentlich das Diagramm *A* wieder auf, wie Fig. 3 zeigt.

Kollodiumpräparate, welche das Diagramm *A* deutlich lieferten,

¹² Ost. Chem.-Ztg. 37 (1934) 29.

¹³ IX. Congr. Intern. de Quimica Pura y Aplicada, Madrid 1934, 1. Gruppe, 12. Mitt.

gaben es nicht mehr, wenn sie sorgfältig mit Petroläther von hohem Reinheitsgrad gewaschen worden waren (vgl. Fig. 4). Erst nach mehreren Wochen oder Monaten zeigte sich wieder das genannte Diagramm. Nun könnte man hier allerdings daran denken, daß das Verschwinden des Diagramms *A* auf eine oberflächliche Quellung der Filme in dem Petroläther zurückzuführen sei, durch welche die Hauptvalenzketten in ihrer Ordnung gestört werden und erst nach längerer Zeit, wenn das Quellmittel verdampft ist, wieder in ihre ursprüngliche Lage zurückkehren. Arbeiten von HALLE¹⁴ lassen diese Möglichkeit offen.

Im Laufe der weiteren Versuche machten wir die Beobachtung, daß Substanzen, bei welchen das *Berühren mit der Hand gänzlich vermieden wurde* und die nur mit sorgfältig entfetteten Gegenständen in

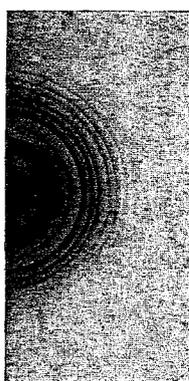
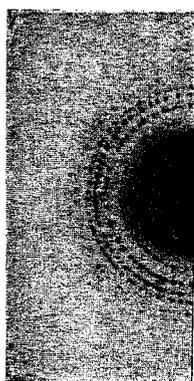


Fig. 3.

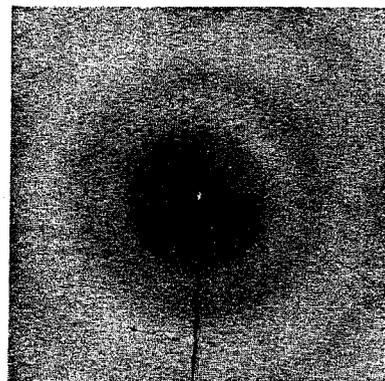


Fig. 4.

Berührung kamen, das Diagramm *A* weniger deutlich gaben als andere. Bei der Wiederholung solcher Versuche benützten wir schließlich Lösungsmittel, Gefäße und Substanzen, welche vollständig entfettet waren, und vermieden es sorgfältig, irgendwie mit den Händen die Präparate selbst oder auch nur den Präparatenhalter zu berühren. Unter diesen Bedingungen erhielten wir auch nach langem Altern niemals eine Andeutung des Diagramms *A*. Aber das bloße Berühren des Präparatenhalters mit der Hand genügt, um nach einer bestimmten Zeit dieses Diagramm hervorzubringen. Rascher noch erhält man es, wenn man das Präparat mit Petroläther betupft, der nur wenige Sekunden mit der menschlichen Haut in Berührung war (Fig. 5). Die Filme, welche unter vollständigem Fettausschluß hergestellt waren, liefern zunächst ein Diagramm *B* von anderem Aussehen (Fig. 6), und erst nach sehr langer Zeit erhält man auch bei ihnen schließlich das Diagramm *A*. Wenn man aber die Filme in sorgfältig entfetteten Räumen bewahrt, wie oben beschrieben ist, erhält man immer (auch nach zwei Monaten)

¹⁴ Kolloid-Z. 69 (1934) 324.

nur das Diagramm *B* und kein Diagramm *A*. Es ist dieses offenbar Fettkörpern zuzuschreiben — Kohlenwasserstoff, Säuren oder Estern —, welche im Laufe der langen Zeit doch auf den Film gelangen können. Sie diffundieren offenbar allmählich auf die Oberfläche des Films, bilden zunächst kleine geordnete Bereiche und später weitergehend orientierte dünnste Häute.

Wenn man bedenkt, daß die Elektronenstrahlen ein außerordentlich geringes Durchdringungsvermögen haben und daß ihre Wechselwirkung mit der Materie ganz erheblich stärker ist als die der Röntgenstrahlen, dann kann man durchaus daran denken, daß außerordentlich geringe Spuren, wenn sie sich irgendwo an der Oberfläche des Films konzentrieren können, sichtbare Effekte geben können. Vielleicht ist

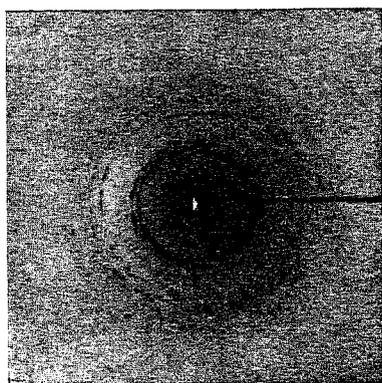


Fig. 5.

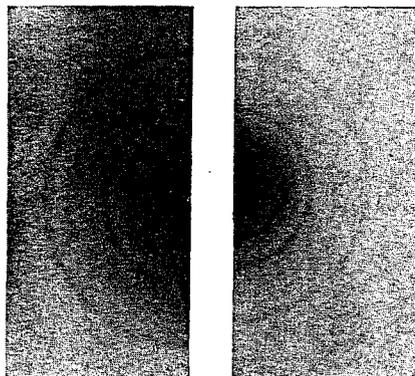


Fig. 6.

eine mono- oder bimolekulare Schicht von aliphatischen längerkettigen Substanzen ausreichend für diesen Effekt, wenn sich die Moleküle nach TRILLAT senkrecht zur Filmebene anordnen. Die außerordentlich kleine Menge, welche genügt, um eine mono- oder bimolekulare Schicht zu liefern, macht es verständlich, daß manche Filme von Hochpolymeren beim Altern in der gewöhnlichen Atmosphäre des Laboratoriums das Diagramm *A* geben. Man braucht nur daran zu denken, daß überall Fette gegenwärtig sind, welche sich auf dem Präparat ausbreiten können wie ein Öltropfen auf Wasser. Wenn wir annehmen, daß sich eine bimolekulare Schicht auf der Oberfläche bildet, dann genügt ein Milligramm Sterinsäure, um 2500 cm^2 Film mit einer Schicht von 45 Angström Dicke zu überziehen.

Nicht alle Präparate scheinen die gleiche Affinität für die Fette zu bieten. Am geeignetsten sind organische Substanzen und polierte Metalle, weniger günstig salzartige Verbindungen.

Will man vollständigen Fettausschluß im Laboratorium erreichen, dann muß man mit Vorsichtsmaßregeln arbeiten, die nicht weniger schwierig sind als die beim bakteriologischen Arbeiten üblichen. Die

Leichtigkeit, mit der sich Oberflächenschichten in allen Fällen ausbreiten, verlangt nicht nur eine Reinigung der Präparate selbst, sondern auch aller umliegenden und mit ihnen in Berührung kommenden Teile. Als Beispiel seien hier die Maßnahmen angeführt, welche notwendig waren, um einen Film von Dinitrozellulose so rein herzustellen, daß er das Diagramm *A* nicht lieferte.

1. Extraktion der Nitrozellulose im Soxhlet mit einer geeigneten, wiederholt destillierten Petrolätherfraktion.

2. Verwendung mehrfach destillierter Lösungsmittel zur Auflösung der Nitrozellulose, Reinigung sämtlicher Gefäße mit mehrfach destilliertem Benzol.

3. Herstellung des Films auf Wasser, das in absolut entfetteten Gefäßen aufgehoben wurde.

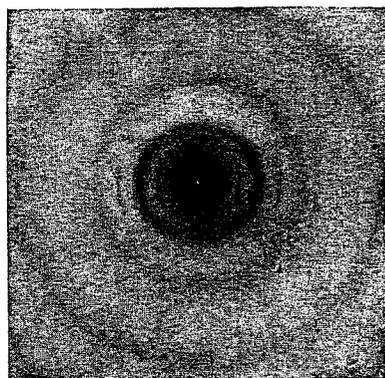


Fig. 7.

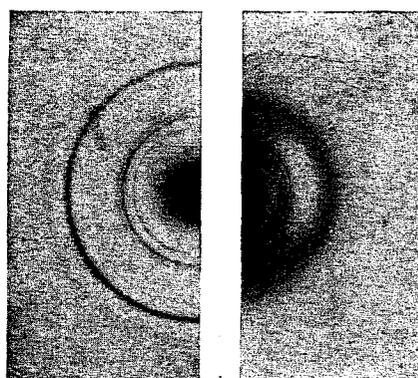


Fig. 8.

4. Anbringung des Films auf einem Präparatenhalter, der mehrfach mit wiederholt destilliertem Benzol gereinigt wurde. Aufbewahren der Präparate unter völligem Ausschluß von Fetten.

5. Weder der Film noch der Halter noch die Vorratsflaschen dürfen jemals mit der Hand berührt werden, sondern immer nur mit sorgfältig entfetteten Instrumenten.

Nur wenn man diese Vorschriften peinlich befolgt, gelingt es, das Diagramm *A* bei den Zellulosederivaten, Polystyrol und Polyvinyl-derivaten zu vermeiden.

Derart sorgfältig behandelte Präparate liefern ein anderes Diagramm, von dem wir für den Fall der Nitrozellulose Übereinstimmung mit dem Röntgenogramm feststellen konnten, mindestens für die Identitätsperiode in der Kettenrichtung (vgl. Fig. 7 und 8).

Ein weiterer Beweis, daß das Diagramm *A*, so wie es normale Kollodiumfilme liefern, einer oberflächlichen Verunreinigung zu verdanken ist, ergibt sich aus dem folgenden Vergleich mit den Röntgeno-

grammen. Wie schon MARK und TRILLAT¹⁵ betonten, stimmen die Röntgenogramme der verschiedenen Zellosederivate *nicht* mit den Elektronenbildern überein. Weder die Intensitäten der gleich indizierten Reflexe noch auch die Dimensionen des Elementarkörpers lassen sich miteinander vergleichen. Der Unterschied ließe sich nun wohl durch eine Polymorphie der hochpolymeren Substanz erklären, die infolge der besonderen Verhältnisse beim Verdampfen einer sehr dünnen Schicht auftritt. In der Tat hat ja K. HESS bei den Hochpolymeren eine große Reihe verschiedener Modifikationen festgestellt. Daß man die dem Diagramm *A* entsprechende Modifikation noch nicht mit Röntgenstrahlen hat feststellen können, würde ebenfalls seine Erklärung ohne Schwierigkeiten in der Tatsache finden, daß so dünne Filme nicht mit Röntgenstrahlen untersucht werden können. Um diesen Vergleich zu ermöglichen, haben wir etwa 1000 dünne Filme von gealtertem Kollodium übereinandergelegt und auf diesem Weg ein Präparat erhalten, dessen Dicke etwa $\frac{1}{10}$ mm betrug. Es lieferte mit Röntgenstrahlen ein Diagramm, dessen Vergleich mit dem Diagramm *A* nunmehr möglich war. *Es zeigte sich jedoch keine Ähnlichkeit.* Niemals erhält man bei diesen aus vielen Lagen zusammengesetzten Folien mit Röntgenstrahlen Linien, die dem Diagramm *A* entsprechen würden, wohl aber stets solche vom Typus *B*, d. h. dieselben, die man mit Elektronen beim Durchleuchten *vollständig gereinigter* dünner Folien beobachtet.

Hiedurch ist wiederum gezeigt, daß das Diagramm *A* auf oberflächlicher Verunreinigung oder auf einer besonderen Oberflächenstruktur beruht. Die Tatsache, daß bei einer bloßen Säuberung des Films mit Petroläther das Diagramm *A* verschwindet, das Diagramm *B* zurückbleibt und daß bei entsprechender Fernhaltung jeglicher Fettspuren das Diagramm *A* nicht wiederkehrt, zeigt in einer recht eindeutigen Weise, daß dieses Punktdiagramm fremden Verunreinigungen zuzuschreiben ist.

Zu diesen Resultaten waren wir schon vor einigen Monaten gekommen, wollten sie aber im Hinblick auf die Ergebnisse anderer Autoren erst nach besonders sorgfältiger Prüfung veröffentlichen.

Es ist von Interesse, hinzuzufügen, daß das Paraffin und viele andere höhere aliphatische Säuren und Ester in reinem Zustand Interferenzen geben, welche dem Diagramm *A* vollkommen entsprechen und an Intensität ihm erheblich überlegen sind (vgl. Fig. 9). Der Einwand, daß die verunreinigenden Fette doch wohl nicht gut alle genau den gleichen Ursprung haben können und daher eine immer wieder veränderliche Mischung darstellen müßten, kann durch den Hinweis

¹⁵ Erg. d. techn. Röntgenkunde 4 (1934) 70.

auf den Isomorphismus aller langkettigen aliphatischen Verbindungen beseitigt werden, die untereinander mit Vorliebe Mischkristalle zu bilden in der Lage sind. So hat MURISON¹⁶ beobachtet, daß Mischungen von Kohlenwasserstoffen ebenso leicht gut ausgebildete Kristalle liefern wie reine Substanzen. Wenn man noch bedenkt, wie wenig die Kettenlänge und die chemische Natur der langkettigen Verbindungen den Typus der Diagramme verändern, so sieht man, daß es im wesentlichen darauf ankommt, längere parallel nebeneinanderliegende Kohlenwasserstoffketten vor sich zu haben, die ihrerseits auf der Ebene des Präparates senkrecht stehen. In einer folgenden Mitteilung sollen aus dem Diagramm *A* über die Natur dieser Fettfilme weitere Schlüsse gezogen werden.

Die Leichtigkeit, mit der fettartige Verunreinigungen sich auf der Oberfläche von Festkörpern ausbreiten, kann vielleicht auch die Beobachtungen von FINCH erklären, daß man bei Untersuchung von Oberflächen mit streifenden Elektronenstrahlen Diagramme erhält, welche charakteristische Periodizitäten zeigen, die aber von der Natur des Metalls unabhängig sind. Die Erklärung von RUPP¹⁷, daß es sich hierbei um eine dünne amorphe Schicht des betreffenden Metalls handelt, scheint nicht besonders tragfähig zu sein und erklärt nicht die

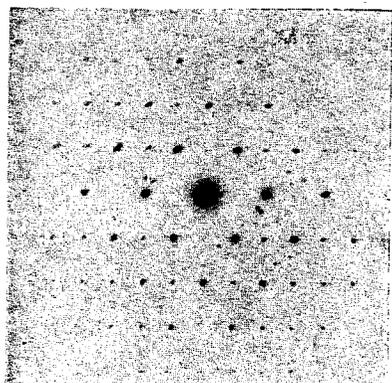


Fig. 9.

von der Konstitution des Metalls vollständig unabhängige Gitterkonstante. Endlich findet TRILLAT in den Diagrammen *A* eine Identitätsperiode von 2.5 Angström senkrecht zur Folienebene mit Hilfe der Methode der schiefen Inzidenz. Wir glauben, daß diese Periode den Fettsubstanzen zuzuschreiben ist, welche, wie MURISON festgestellt hat, in der Tat eine Periodizität von 2.56 Angström aufweisen, was verständlich ist, wenn man bedenkt, daß dies der Abstand zweier übernächster C-Atome in einer Kohlenwasserstoff-Zickzackkette ist, also der Identitätsabstand, wenn man annimmt, daß die Ketten auf der Unterlage senkrecht stehen.

Unsere Resultate zeigen auf der einen Seite, um wieviel empfindlicher Elektronenstrahlen bei der Untersuchung von Kristallaggregaten sein können als Röntgenstrahlen und wie sehr man bei der Interpretation solcher Diagramme von Verunreinigungen abhängig ist. Die meisten Forscher, welche sich bisher mit der Untersuchung von

¹⁶ Philos. Mag. 17 (1934) 201.

¹⁷ Kolloid-Z. 69 (1934) 369.

dünnen Filmen hochpolymerer Substanzen beschäftigt haben, waren geneigt, diese Diagramme der Substanz selbst zuzuschreiben. Nur bei H. MARK und J. J. TRILLAT sind diesbezügliche Vorbehalte erwähnt¹⁸.

Zusammenfassung.

Es wurden systematische Untersuchungen über Interferenzen von raschen Elektronen an organischen Substanzen, besonders an hochpolymeren Stoffen, durchgeführt, mit der Absicht, die verschiedenen Typen von Photogrammen, welche hierbei auftreten, zu erklären. Es wurde die ungeheure Empfindlichkeit der Elektronenbeugungsmethode betont und gezeigt, daß in manchen Fällen die Diagramme lediglich auf Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen sind, welche die Oberfläche der Präparate bedecken.

Die Punktdiagramme, welche von verschiedenen Autoren der Nitrozellulose, dem Zelluloid und anderen Zellulosederivaten zugeschrieben wurden, stammen lediglich von dünnen, wahrscheinlich bimolekularen Adsorptionsschichten von Fetten. Dies ist auch der Grund dafür, daß fast alle organischen Substanzen, und sogar manche anorganische, Punktdiagramme von größter Ähnlichkeit geben. Arbeitet man unter besonderen Vorsichtsmaßregeln und schließt hiedurch jegliche Verunreinigung mit Fett und fettartigen Substanzen aus, dann erhält man Elektronenbilder, welche mit den röntgenographischen übereinstimmen.

¹⁸ Erg. d. techn. Röntgenkunde, 4 (1934) 70.