

LEHRBÜCHER UND MONOGRAPHIEN
AUS DEM GEBIETE DER
EXAKTEN WISSENSCHAFTEN

7

CHEMISCHE REIHE
BAND II

RÖNTGENOGRAPHISCH-ANALYTISCHE
CHEMIE

MÖGLICHKEITEN UND ERGEBNISSE
VON UNTERSUCHUNGEN MIT RÖNTGENINTERFERENZEN
IN DER CHEMIE

VON

DR. E. BRANDENBERGER
PROFESSOR AN DER EIDG. TECHN. HOCHSCHULE
IN ZÜRICH



Springer Basel AG

**Nachdruck verboten. Alle Rechte, insbesondere
das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.**

ISBN 978-3-0348-4076-7 ISBN 978-3-0348-4151-1 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-0348-4151-1

Copyright 1945 by Springer Basel AG

Ursprünglich erschienen bei Verlag Birkhäuser Basel 1945.

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1945

HERRN PROFESSOR DR. P. NIGGLI
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

INHALTSÜBERSICHT

	Seite
I. Vom Wesen der Kristalle. Molekül- und Kristallverbindungen ...	11
II. Verfahren der röntgenographischen Untersuchung kristallisierter Stoffe	19
Die Möglichkeiten von Interferenzversuchen mit Röntgenstrahlen an Kristallen	19
Die besondere Versuchstechnik des Pulver-Verfahrens	30
Interferenzversuche mit Elektronenstrahlen	37
Literaturhinweise	41
III. Kristallisierte und amorphe Phasen	43
Literaturhinweise	52
IV. Die Röntgeninterferenzen als Kennzeichen der Kristallarten ...	54
Methodik der röntgenographischen Bestimmung von Kristallarten ...	59
Kennzeichnung von Kristallproben im Rahmen einer Kristallart, die Charakterisierung von Mischkristallen... ..	63
Literaturhinweise	70
V. Röntgenographische Gemischanalysen und die röntgenographische Erkundung des Aufbaus ganzer Systeme	73
Methodik der röntgenometrischen Gemischanalyse	74
Röntgenographische Untersuchungen an ganzen Systemen... ..	83
Literaturhinweise	91
VI. Die Röntgeninterferenzen als Kennzeichen des Kristallzustandes	93
Kennzeichnung des Kristallzustandes nach dem Pulver-Verfahren ...	99
Kennzeichnung des Kristallzustandes mittels Einkristall-Methoden ...	138
Kennzeichnung des Kristallzustandes mit Elektroneninterferenzen ...	146
Literaturhinweise	147
VII. Die Röntgeninterferenzen als Mittel zur Analyse von Umwandlungen und chemischen Reaktionen im festen Zustand	153
Umwandlung einer Kristallart in eine andere (polymorphe Umwandlungen) und der Übergang amorpher Phasen in kristallisierte	157
Literaturhinweise	173
Anlauf-Vorgänge und verwandte Prozesse	176
Literaturhinweise	197
Zerfall einer Kristallart in zwei andere Kristallarten	200
Literaturhinweise	204
Pulverreaktionen	205
Literaturhinweise	216

	Seite
VIII. Die Röntgeninterferenzen als Kennzeichen der Konstitution der festen Körper (Kristallstrukturbestimmungen mit Röntgenstrahlen)	218
Allgemeiner Gang einer Kristallstrukturbestimmung	218
Literaturhinweise	226
Von den Voraussetzungen der Kristallstrukturanalysen	228
Kristallchemische Kennzeichen der Atomarten und ihre Bedeutung als Hilfen bei Kristallstrukturbestimmungen	236
Geometrisch-topologische Analyse der Ergebnisse von Kristallstrukturbestimmungen und die Haupttypen chemischer Verbindungen ...	254
Röntgeninterferenz-Verhalten und Bindungszustand	268
Konstitutionsaufklärung mittels Röntgen- und Elektronen-Interferenzen an Gasen und Flüssigkeiten	270
Literaturhinweise	271
Verzeichnis der Tabellen	275
Sachregister	276

VORWORT

Erstmals nachgewiesen im berühmt gewordenen Versuch von FRIEDRICH und KNIPPING, zu welchem im Jahre 1912 VON LAUE die Anregung gab, sind heute die Interferenzerscheinungen der Röntgenstrahlen, im besondern jene an kristallisierter Materie längst nicht mehr Gegenstand eines kunstvollen, physikalischen Experiments, sondern ein allgemein verwendetes Hilfsmittel der Forschung, im besondern ausgezeichnet durch die außerordentliche Breite seines Anwendungsbereiches wie durch die Fülle, Präzision und Unmittelbarkeit der mit ihm erzielbaren Ergebnisse. Nach ihrer Entdeckung fanden Beugungsversuche von Röntgenstrahlen zunächst und zwar sehr bald Eingang in die Kristallkunde: in deren Rahmen erfuhren die röntgenographischen Verfahren ihre besondere methodische Vervollkommnung, wurden sodann die gittertheoretischen Unterlagen zur systematischen Auswertung der Interferenzdaten geschaffen und waren endlich die Ergebnisse der sehr zahlreichen Kristallstrukturbestimmungen Anlaß zur Entwicklung einer geometrisch-topologisch hinreichend fundierten, allgemeinen Stereochemie und der Kristallchemie als der Lehre einer mehr und mehr in den Vordergrund tretenden Klasse neuartiger chemischer Verbindungen, der sog. Kristallverbindungen. Daneben wurde sich aber auch die chemische Forschung, reine wie angewandte, zunehmend der Bedeutung und besondern Vorteile bewußt, welche ihr die röntgenographischen Methoden für die Lösung mancher, anderswie nur unvollkommen oder überhaupt nicht zu bewältigender Aufgaben boten. Dementsprechend sind heute auch im Laboratorium des Chemikers röntgenographische Untersuchungen zur Selbstverständlichkeit geworden, nicht zuletzt, weil die Schaffung geeigneter Röntgenfeinstrukturgeräte die experimentellen Schwierigkeiten bei der Ausführung von Röntgeninterferenzversuchen auf ein Mindestmaß herabgesetzt hat.

Daß in Anbetracht derart vielseitiger Verwendung die röntgenographischen Verfahren bereits mehrfach und ausführlich behandelt wurden, wird nicht wundernehmen und es ist auch durchaus nicht der Sinn des Folgenden, den bereits vorliegenden Buchdarstellungen der Röntgenfeinstrukturuntersuchung eine weitere beizufügen. Hier soll nicht zur Durchführung von Röntgeninterferenzversuchen angeleitet, sondern vielmehr aufgezeigt werden, welche mannigfachen Aufgaben im Rahmen chemischer Untersuchungen sich mit röntgenographischen Mitteln lösen lassen, was von solcher

Anwendung der Röntgenographie auf Fragen der Chemie im Einzelfall zu erwarten, an welche besondern Voraussetzungen indessen ihr Einsatz gebunden ist. Unsere auf dieses Ziel gerichtete Darstellung der Möglichkeiten und der Grenzen röntgenographischer Untersuchungen in der Chemie möchte so vor allem bei der Planung chemischer Arbeiten nützlich sein und hofft, im Forschungs- wie im Betriebslaboratorium gerade dann herangezogen zu werden, wenn zufolge der besondern Schwierigkeiten einer Aufgabe der Chemiker Ausschau nach allen, ihrer Lösung irgendwie dienlichen Untersuchungsmethoden hält. Nicht allein für den mit der Ausführung röntgenographischer Untersuchungen Betrauten geschrieben, möchte sie vor allem das allgemeine Interesse der Chemie an den Verfahren und Ergebnissen der Röntgenographie vertiefen, dazu ihre Aufmerksamkeit vermehrt auf eine Reihe grundsätzlich bedeutsamer Erkenntnisse lenken, die eben aus der Anwendung der Röntgenfeinstrukturuntersuchung auf Fragen der Chemie hervorgingen. — Zu dem im gleichen Verlag erscheinenden Werk «*Grundlagen der Stereochemie*» von P. NIGGLI bildet das Folgende das die Methoden und Möglichkeiten stereochemischer Forschung mittels der Röntgeninterferenzen behandelnde Gegenstück.

In engem Zusammenhang mit den im Laboratorium für technische Röntgenographie und Feinstrukturuntersuchung an der Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt und am Mineralogischen Institut der Eidg. Technischen Hochschule durchzuführenden Untersuchungen und Forschungsarbeiten entstanden, konnte dem hier unternommenen Versuch zugrunde gelegt werden, was tägliche Erfahrung über die Aufgabenstellungen und die Bedürfnisse der chemischen Praxis an die Röntgenographie ergibt. Daß der Verfasser Gelegenheit hatte, in den letzten zehn Jahren solche in so ausgiebigem Ausmaß zu sammeln, verdankt er dem Interesse, welches Herr Professor Dr. M. ROŠ und Herr Professor Dr. P. SCHLÄPFER als Direktoren der E.M.P.A. den Methoden der Röntgenographie und ihrer Verwertung zum Zweck der Materialprüfung fortgesetzt entgegenbrachten; diese Erfahrung zugleich im ständigen Meinungs austausch mit Herrn Professor Dr. P. NIGGLI verarbeiten zu dürfen, bedeutete für mich einen besondern Gewinn, für welchen ich meinem verehrten Lehrer bleibenden Dank schulde.

März 1945.

E. BRANDENBERGER.