

Die Röntgeninterferenzen von Flüssigkeiten als Ausdruck von Form und Gruppierung der Moleküle im flüssigen Zustande.

Von Dr. J. R. KATZ, Amsterdam.

(Nach einem Vortrag auf der Tagung der Chemiedozenten Nordwestdeutschlands, Hannover, am 3. Dezember 1927.)

(Eingeg. 30. Dez. 1927.)

1. Das Problem der Röntgeninterferenzen von organischen Flüssigkeiten.

In den letzten beiden Jahren habe ich das Röntgenspektrogramm einer großen Reihe organisch-chemischer Flüssigkeiten bekannter Struktur aufgenommen, in der Erwartung, aus dem Zusammenhang zwischen Typus und Größe des Röntgenogramms einerseits und der vermutlichen Form des Moleküls andererseits wichtige Schlüsse ziehen zu können. Nur bei den organischen Flüssigkeiten ist diese Form genügend bekannt und läßt sie sich genügend variieren, um krasse Unterschiede in der Form einander gegenüberstellen zu können. Als ich mit diesen Untersuchungen anfang, war die Bedeutung der „amorphen Spektren“ (d. h. der Röntgenspektrogramme von Flüssigkeiten und von amorph-festen Substanzen) noch gänzlich unklar. Man hielt eine Untersuchung oft für mißlungen, wenn ein solches Spektrum statt eines Kristallspektrums auftrat, weil die amorphen Spektren damals gar nicht verstanden wurden und deswegen kein Interesse erregten. Das schien mir schon damals unrichtig. Ich vermutete, daß die oben-erwähnte Untersuchung, falls bei einer genügend großen Anzahl Substanzen durchgeführt — nur eine größere Anzahl Flüssigkeiten aus verschiedenen Gruppen der organischen Chemie gewählt, könnte wirklich klärend wirken — bedeutende Klärung bringen würde in der Frage, wie diese damals noch so rätselhaften Interferenzen zustande kommen. Und es war zu erwarten, daß dabei auch das noch so dunkle Problem der wirklichen Form der Moleküle im flüssigen Zustande ein Stück weiter der Lösung näher gebracht werden würde — vor allem ob starr oder stark deformierbar; und dann gleichzeitig die damit verwandte Frage, in welcher Weise sehr anisodiametrische Moleküle in den Flüssigkeiten gelagert sind, etwa in kleinen Gruppen paralleler starrer Moleküle oder regellos und sehr stark deformiert durch die Wärmebewegung und die Stöße.

Veranlassung zu allen diesen Untersuchungen war die von mir gefundene Tatsache, daß gedehnter Kautschuk ein „Kristallspektrum“ gibt, nicht gedehnter Kautschuk ein „amorphes Spektrum“¹⁾. Wenn „amorpher“ Kautschuk so leicht, und ohne daß die Struktur des Materials darunter leidet, in „kristallisierten“ Kautschuk übergehen kann, dann muß auch der nicht gedehnte, scheinbar „amorphe“ Kautschuk eine innere präformierte Struktur besitzen, der bei der Dehnung in die

„kristallinische“ Struktur übergeht. Die Struktur des ungedehnten Kautschuks scheint mir daher der Schlüssel des Problems der Röntgenspektrographie der Dehnung der Kautschuke zu sein. Bei dem Versuch, diese aus dem Röntgenspektrogramm der ungedehnten Substanz abzulesen, ergab sich die Notwendigkeit, vor allem die evtl. Struktur der echten amorphen Substanzen von bekannter Molekulargröße röntgenspektrographisch zu untersuchen: die organischen Flüssigkeiten. Auf die Struktur der nicht gedehnten Kautschuke komme ich in nächster Zeit zurück.

2. Der mittlere Abstand der Zentra der Moleküle als Identitätsperiode.

Ende April v. J. habe ich in Münster das Ergebnis eines ersten Teiles meiner Untersuchungen über das Röntgenspektrogramm der Flüssigkeiten vorgetragen²⁾. Insgesamt habe ich bis jetzt etwa 250 organische Flüssigkeiten untersucht. Bei einer ersten Reihe von Substanzen, über die ich damals in Münster vorgetragen habe, läßt sich der Diameter des breiten, unscharfen Interferenzringes, welche die hauptsächlichste Interferenz der Flüssigkeit bildet — für Abbildungen typischer Ringe dieser Art siehe z. B. Abb. 4, 5 und 6 —, mit guter Annäherung aus dem mittleren Abstände der Zentra der Moleküle, also aus dem Molekularvolumen, berechnen (die Moleküle werden bei dieser Rechnung als Kugeln in dichtester Packung betrachtet). Je mehr das Molekül von der Kugelform abweicht, um so weniger gut stimmt diese Beziehung. Die Vergleichung der Kubikwurzel des Molekularvolumens mit dem Diameter des amorphen Ringes bietet daher einen gewissen Hinweis dafür, inwieweit das Molekül noch mit genügender Annäherung als kugelförmig zu betrachten ist³⁾. Ich darf daran erinnern, daß, wenn ϑ der Glanzwinkel der Interferenz ist, v das Molekularvolumen, die Bezeichnung lautet $a = b$,

$$\text{wo (in } 10^{-7} \text{ mm)} \quad a = \frac{1}{0,814 \times 2} \cdot \frac{\lambda}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}} \quad \text{und} \quad b = 1,33 \sqrt[3]{v}$$

ist [Keesom⁴⁾]. Es geht daher mit großer Wahrscheinlichkeit aus diesen Untersuchungen hervor, daß der mittlere Abstand der Zentra der Moleküle in diesen Fällen die Identitätsperiode bildet, deren regelmäßige Wiederholung innerhalb der Flüssigkeit zu dem Entstehen des amorphen Ringes Anlaß gibt. Freilich könnte man immer noch ver-

¹⁾ J. R. Katz, Chem.-Ztg. 49, 353 [1925]; Naturwiss. 13, 411, 8./5. 1925. Bestätigt u. erweitert v. E. A. Hauser u. H. Mark, Kolloidchem. Beih. 22, 63 [1926] u. Ambronn-Festschrift S. 64 [Aug. 1926]. J. R. Katz, Ambronn-Festschrift (Kolloidchem. Beih.), S. 344 [Aug. 1926]. G. L. Clark, Journ. Ind. Engin. Chem. 18, 1131 [1926] usw. Referate d. ganzen Themas: J. R. Katz, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 4, 171—185 [1925] u. bes. Gummi-Ztg. 41, Nr. 36 u. 37 [Juni 1927]; sowie G. L. Clark, loc. cit. u. X-Rays and Colloids, Publications of the Mass. Institute of Technology, Nr. 186.

²⁾ Vortrag auf der Tagung der Chemiedozenten Nordwestdeutschl., Münster, am 30. April 1927. (Ausführliches Referat dieses Vortrags Chem.-Ztg., 25. Mai 1927 [51, 381].)

³⁾ J. R. Katz, Chem.-Ztg. 51, 381 [1927]; Ztschr. Physik 45, 97 [1927]. C. M. Sogani, Indian. Journ. Physics 1, 357 [1927].

⁴⁾ W. H. Keesom, Physica 2, 118 [1922]. — W. H. Keesom u. J. de Smedt, Proc. Roy. Acad. Sc., Amsterdam, 25, 118 [1922] u. 26, 112 [1923]. J. A. Prins, Physica 6, 315 [1926].

suchen, einen intramolekularen Abstand verantwortlich zu machen für das Zustandekommen der Interferenzen, und zwar im besonderen dann den Durchmesser des Moleküls. Die Unterscheidung dieser beiden Möglichkeiten bleibt vorläufig sehr schwierig, weil die theoretische Ableitung der Formel für a bis jetzt große Unsicherheiten enthält. Mit einem anderen Faktor als 0,814 würde die Formel vielleicht den Durchmesser des Moleküls ergeben, während sie jetzt den mittleren Abstand der Zentra der kugelförmigen Moleküle berechnet. Welche Interferenzen ein Einzelmolekül geben würde, ist aber noch nicht abgeleitet worden. Eine experimentelle Entscheidung über diesen Punkt ließe sich glatt erreichen, wenn es möglich wäre, das Röntgenspektrum gasförmiger Substanzen aufzunehmen. Wegen der großen Verdünnung des gasförmigen Zustandes sind aber die experimentellen Schwierigkeiten auf diesem Wege ungemein groß. Es erscheint aber vorläufig sehr zweifelhaft, ob anders als durch Ordnung der Moleküle die Identitätsperioden, notwendig für das Entstehen von Röntgeninterferenzen, auftreten können, ob es also andere als intermolekulare Interferenzen gibt.

Untersucht man Flüssigkeiten, deren Moleküle drei oder vier gleiche Gruppen oder Teile enthalten, so treten merkwürdigerweise zwei amorphe Ringe auf — statt eines wie bei den vorhergehenden Substanzen —, und zwar stimmt die Identitätsperiode des inneren überein mit dem mittleren Abstände der Zentra der Moleküle (soweit dieselben als genügend kugelförmig zu betrachten sind), während der äußere übereinstimmt mit dem Diameter des amorphen Ringes der Flüssigkeit, deren Zusammensetzung derjenigen der einzelnen Gruppen oder Teile möglichst nahe kommt⁴⁾.

3. Stark von der Kugelform abweichende Moleküle.

Was aber, wenn die Moleküle stark von der Kugelform abweichen? Wenn sie ausgesprochen stäbchenförmig oder scheibchenförmig sind? Dann ist überhaupt der Begriff Abstand der Zentra der Moleküle nicht mehr eindeutig, sondern dieser Abstand wird je nach der Richtung, in der man mißt (bezogen auf die Hauptrichtungen des Moleküls) verschieden sein; es werden drei oder zwei Interferenzen auftreten, statt einer. Es ist unwahrscheinlich, daß in Flüssigkeiten, deren Moleküle ausgesprochene Stäbchenform oder Scheibchenform haben, diese noch wirklich regellos verteilt liegen. Wenn sie starr sind, ist das sogar unmöglich. Denn einmal müßte dann die Volumenzunahme beim Schmelzen nicht etwa 5% betragen, wie das bei organischen Substanzen gewöhnlich der Fall ist, sondern das Volumen der Substanz müßte dann beim Schmelzen — besonders wenn die Moleküle als lange, starre Stäbchen zu betrachten sind — die doppelte oder dreifache Größe oder mehr erreichen. Könnten aber die Moleküle so leicht deformierbar sein, daß sie sich in allen Richtungen schmiegen und biegen, dann wäre zwar die kleine Volumenzunahme beim Schmelzen verständlich; aber dann wäre es schwer zu erklären, warum beim schnellen Erstarren einer geschmolzenen Substanz das Kristallisieren in so überaus kurzer Zeit erfolgen kann, ohne daß ein Teil geschmolzen bleibt. Müßten sich doch die Moleküle, die sich ineinander verwirrt haben, oder allerlei verwickelte, geschlängelte Formen angenommen haben, dann entwirren und in ganz besondere Formen strecken; und das alles in der so überaus kurzen Zeit, in der eine Substanz erstarren kann. Da ist es doch verwunderlich,

daß nicht ein Teil flüssig bleibt, weil dessen Moleküle sich nicht genügend schnell entwirren und ordnen konnten.

Ich habe daher versucht, diese bis jetzt so dunklen Verhältnisse ein Stück weiter zu klären, indem ich versuchte, aus den Röntgeninterferenzen einer großen Anzahl organischer Flüssigkeiten herauszulesen:

a) ob die Moleküle starre Formen haben oder sehr stark deformierbar sind,

b) ob Anzeichen einer regelmäßigen Ordnung der Moleküle zu kleinen Gruppen bei den Flüssigkeiten nachweisbar sind.

Die Tatsache, daß nahezu kugelförmige Moleküle annähernd wie Kugeln in einer dichtesten Packung liegen, so daß deren mittlerer Abstand sich aus dem Molekularvolumen berechnen läßt, ließe sich, wie schon H. W. Keesom⁵⁾ im Jahre 1922 mit Recht betont hat, in zwei verschiedenen Arten deuten. Entweder die Moleküle sind frei beweglich, ohne irgendeine Ordnung derselben, aber die starke Raumbeschränkung des flüssigen Zustandes bedingt doch das Bestehen eines gut definierten mittleren Abstandes der Zentra der Moleküle; oder die Moleküle liegen wie in einer dichtesten Packung, nach der Art eines regulären oder hexagonalen Kristalls angeordnet, nur mit einer viel stärkeren Wärmebewegung. Die Lage der verschmolzenen intensiven Interferenzen mit kleinem Ablenkungswinkel eines solchen Gitters würde dann ungefähr zu der obenangeführten Beziehung zwischen a und b führen. Es scheint mir wichtig, beide Bilder auszudenken, besonders für den Fall, daß die Moleküle stäbchen- oder scheibchenförmig werden. Werden die Moleküle sehr stark anisodiametrisch, so muß nämlich in beiden Fällen doch etwas entstehen, was einer regelmäßigen Ordnung der Moleküle zu kleinen Gruppen recht nahe kommt. Denn die Raumbeschränkung des flüssigen Zustandes wird zu Parallelität der einzelnen Moleküle drängen (weil dadurch deren Raumanspruch abnimmt); und wo die Flüssigkeit optisch isotrop ist, müssen dann wohl viele sehr kleine Gruppen paralleler Moleküle auftreten. Das Problem, wie Moleküle von stark anisodiametrischer Form in den Flüssigkeiten liegen, ist bis jetzt nie genügend weit ausgedacht worden; hauptsächlich, weil man nicht wußte, ob die Moleküle im flüssigen Zustande als starre oder als stark deformierbare Gebilde zu betrachten sind.

4. Flüssigkeiten, welche drei Interferenzen geben.

Eine Stütze für die Annahme solcher Gruppen von Molekülen wäre es, wenn es gelingen würde, Flüssigkeiten mit drei oder vier Interferenzen aufzufinden, bei starker Anisodiametrie des Moleküls, wobei die Interferenzen von gleicher Intensitätsordnung sind wie die Kristallinterferenzen ähnlicher organischer Substanzen in kristallisiertem Zustande. Bei solchen wäre dann ziemlich wahrscheinlich Gruppenbildung anzunehmen. Da die Flüssigkeiten nicht wie viele flüssige Kristalle trübe sind, müßten dann diese Gruppen sehr klein sein und — wie schon gesagt — mit ihren Achsen regellos verteilt liegen. Nach solchen Substanzen habe ich daher in erster Linie gesucht. Es gelang bald, eine ganze Reihe derselben zu finden. Die folgende Tabelle gibt einige charakteristische Beispiele, deren Anzahl sich leicht vermehren ließe. (Die intensivste Interferenz ist jedesmal halbfett gedruckt.) a ist nach der obigen Formel, d ist

⁴⁾ J. R. Katz u. J. Selman, Ztschr. Physik 46, 392 [1928].

⁵⁾ loc. cit.

nach der Bragg'schen Formel berechnet. Es ist also $a = \frac{1}{0,814} d$. Es mag zweckmäßig sein, sowohl a wie d anzugeben; bei stark anisodiametrischen Molekülen mag die Angabe von d zweckmäßiger sein.

Drei Ringe.

	a_1	d_1	a_2	d_2	a_3	d_3
Cumaron	13,0	10,6	8,4	5,2	4,3	3,5
Orthokieselsaures Aethyl	18,5	15,0	8,8	7,2	4,7	3,8
Orthokieselsaures Methyl	15,8	12,9	7,3	5,9	4,3	3,5
4-Methyl-Indol	11,7	9,5	6,7	5,5	4,4	3,6
Diäthyl-phenol	14,2	11,6	7,9	6,4	4,9 $\frac{1}{2}$	4,0
Triäthyl-Phosphat ⁷⁾	9,6	—	6,6	—	4,3	—

In gewissen Fällen besteht noch ein vierter Ring, indem noch schwache periphere Interferenzen bzw. scharfe Schwärzungsgrenzen vorkommen. Wir müssen daher annehmen, daß es in solchen Flüssigkeiten drei bzw. vier Abstände von molekularer Größe gibt, die sich regelmäßig wiederholen. Flüssigkeiten, die zwei solche Perioden geben, bei denen beide Perioden annähernd gleich häufig vorkommen — beide Interferenzen von gleicher Intensitätsordnung —, fand ich zu vielen Dutzenden.

Photometrieren der Negative ergab an der Stelle der Ringe, je nach dem Falle, ausgesprochene Maxima bzw. besondere Punkte in der Schwärzungskurve, welche offenbar dieselbe Bedeutung haben. Die Ergebnisse der Photometrierungen werden in den ausführlicheren Publikationen mitgeteilt werden.

5. Zusammenhang zwischen einzelnen Interferenzen und einzelnen Dimensionen des Moleküls.

Es wurde jetzt versucht, festzustellen, inwieweit diese merkwürdige Erscheinung, daß mehrere Intensitätsperioden in der gleichen Flüssigkeit vorkommen, mit der Struktur des Moleküls zusammenhängt. Deshalb wurden zu der Untersuchung Flüssigkeiten gewählt, bei denen die Struktur des Moleküls mit genügender Sicherheit bekannt ist, und bei denen auf Grund der Strukturformeln charakteristische Formen des Moleküls anzunehmen sind. Es zeigte sich dann, daß sicher ein Zusammenhang besteht zwischen der Struktur und der oben erwähnten Erscheinung. Beispiele werden weiter unten noch ausführlich angeführt werden.

Es ergab sich dann eine ungemein schwierige Aufgabe: die Größe der gefundenen Intensitätsperioden mit den einzelnen Dimensionen der Moleküle in Beziehung zu bringen. Dieses Problem ist so schwierig, daß es in der allgemeinsten Form nicht gelöst werden kann. Schon bei Kristallen, wo viel genauere Daten vorliegen, war das Problem, wie die einzelnen Identitätsperioden mit Form und Größe des Moleküls zusammenhängen, bei organischen Substanzen meist nicht zu lösen. Eine solche Lösung gelingt nur bei wenigen einfach aufgebauten organischen Substanzen, wie Diamant, Graphit usw. Aber schon bei relativ einfachen typischen Substanzen, wie bei Benzol und Naphthalin, stößt man auf die allergrößten Schwierigkeiten⁸⁾. Höchstens kommt man dort zu wahrscheinlichen Lösungen der Fragen, nicht aber zu sicheren. Man findet bei den Kristallen zwar die Größe der drei Identitätsperioden des Gitters und der Winkel zwischen diesen drei; damit wird das

Volumen des Elementarkörpers eindeutig bestimmt. Aber wie man in dem so festgestellten Elementarkörper, der sich regelmäßig in drei Richtungen wiederholt, die einzelnen Moleküle placieren will, bleibt in den meisten Fällen eine Frage, die sich nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit lösen läßt, aber nicht mit genügender Sicherheit. Hier aber, bei den Flüssigkeiten, ist das Problem noch vielmal schwieriger. Wir wissen nur, daß zwei, drei oder eventuell vier Identitätsperioden bestehen, und welche. Wie aber einen Zusammenhang mit den einzelnen Dimensionen des Moleküls finden? Das erscheint im allgemeinen Falle als kaum möglich. Als Vergleich möchte ich eine Gleichung mit zwei oder drei Unbekannten anführen, z. B. $x + y = 12$ oder $x + y + z = 28$. Den Wert von x und von y bzw. z kann man aus einer einzigen Gleichung dieser Art nicht eindeutig berechnen. Dennoch wird die Lösung der Gleichung in gewissen Fällen möglich, in anderen wahrscheinlich, wenn wir wissen, daß besondere Bedingungen vorliegen, z. B. daß x dividierbar sein muß durch 2, und y ein Vielfaches von 3 sein muß. Die erstgenannte Gleichung ergibt dann als einzige mögliche Lösung $x = y = 6$, während für die zweite Gleichung eine kleine Anzahl möglicher Lösungen bestehen bleibt, zwischen denen man nicht wählen kann, wenn nicht Weiteres bekannt ist. Bei der Enträtselung der Flüssigkeitsspektren kommt es daher darauf an, wenn möglich, die Substanzen so zu wählen, daß sie einen solchen besonderen Fall darstellen. Nur so wird es möglich sein, mit der Frage, wie diese Identitätsperioden mit den einzelnen Abmessungen des Moleküls zusammenhängen, weiterzukommen. Es ist eben darum notwendig, jedesmal eine größere Anzahl verwandter Verbindungen miteinander zu vergleichen, will man Klarheit in diese Probleme bringen.

Kenntnis des Kristallgitters der gleichen Substanz ist möglicherweise förderlich — wobei freilich zu bedenken ist, daß viele dieser Substanzen in mehreren verschiedenen Kristallgittern kristallisieren können. Kennt man von der gleichen Substanz ein oder mehrere Kristallgitter, so läßt sich etwas besser übersehen, welche Deutung man den Interferenzen der Flüssigkeit geben könnte. Freilich ist, wie schon gesagt, bei organischen Substanzen die Lage des Moleküls innerhalb des Elementarkörpers fast nie bekannt. Neuere Untersuchungen von R. O. Herzog und W. Jancke⁹⁾ zeigen meiner Ansicht nach gleichfalls, daß im allgemeinen keine einfachen, klaren Beziehungen zwischen den Flüssigkeitsinterferenzen und den Kristallinterferenzen der gleichen Substanz bestehen. Dennoch empfinde ich es als eine große Lücke in unseren Kenntnissen, daß wir nicht von einer großen Anzahl organisch-chemischer Verbindungen die Identitätsperioden der wichtigsten Interferenzen in Parallele zur chemischen Strukturformel kennen. Leider sind diese Kristallinterferenzen meistens überhaupt noch nicht bestimmt worden. Hier öffnet sich ein neues, wichtiges Gebiet, das einmal für die organische Chemie von eminenter Wichtigkeit werden wird. Es wartet bloß auf diejenigen, der es mit genügend Fleiß und Konsequenz verfolgen wird¹⁰⁾.

Vor voreiligen Schlüssen bei der Enträtselung der Flüssigkeitsspektren muß noch dringlichst gewarnt werden. Es braucht z. B. bei Kristallen keineswegs die intensivste Interferenz notwendigerweise mit einer der hauptsächlichsten Dimensionen des Moleküls übereinzustimmen.

⁷⁾ Gemisch der drei Isomeren ortho, meta, para.

⁸⁾ Siehe über dieselben Bragg, X-rays and Crystalstructure, 4. Aufl., S. 230.

⁹⁾ Ztschr. Physik 45, 194 [1927].

¹⁰⁾ Wie eben dieser Vortrag indirekt belegen mag.

Denn es brauchen solche Interferenzen keineswegs von Flächen, welche den Index 0 in bezug auf ein oder zwei oder drei Achsen haben, zu stammen; andererseits fallen diese drei Achsen bei Kristallen oft nicht zusammen mit den drei Achsen des Moleküls. Sollten die Flüssigkeitsinterferenzen dadurch zustande kommen, daß die Moleküle in gewissen Gruppen kristallgitterähnlich geordnet liegen, so brauchen daher die intensivsten Interferenzen nicht notwendigerweise Ausdruck zu sein für eine oder mehrere Dimensionen des Moleküls, können es aber unter Umständen sein. Die Achsen des Moleküls können auch schief liegen in bezug auf die Achsen des Kristalls, bzw. der Gruppe. Das Problem ist daher sehr verwickelt.

Indem wir nun aber die zu untersuchenden Substanzen so wählen, daß das Molekül extrem stäbchenförmig oder scheibchenförmig ist, läßt sich diese Schwierigkeit — wie wir sehen werden — doch zum Teil überwinden; so daß wir in einzelnen Fällen doch noch mit ziemlicher Bestimmtheit sagen können, was gewisse Interferenzen bedeuten. Ich werde einige charakteristische Beispiele folgen lassen aus dem großen, zurzeit vorliegenden Tatsachenmaterial, das der Publikation noch harret.

6. Das Molekül besteht aus zwei gekuppelten Ringen.

In nicht hydrierter Form sind die Moleküle dieser Substanzen wahrscheinlich weitgehend scheibchenförmig (flache Scheibchen). Die Dicke dieser Scheibchen läßt sich dann unter Annahme, daß die Kohlenstoffvalenzen nach den Eckpunkten eines Tetraeders hin gerichtet sind, aus der Bragg'schen Vorstellung, daß jedes Kohlenstoffatom eine Kugel mit Durchmesser 1,5 Å. E., jedes Wasserstoffatom eine Kugel mit Durchmesser 1,0 Å. E. darstellt, schätzen zu 3,0 bis 3,8 Å. E. (je nach der Form des Benzolmodells, die man annimmt).

Das Röntgenbild dieser Substanzen ist nun überaus charakteristisch. Es treten überall zwei amorphe Ringe auf (mit einer diffusen Schwärzung zwischen beiden), zuweilen auch drei. Der Diameter des inneren Ringes wechselt mit der Substanz und sein a-Wert stimmt ziemlich gut überein mit dem b-Wert, der aus dem Molekularvolumen berechnet wird. Der äußere Kreis aber hat faktisch immer den gleichen Durchmesser, nämlich $d = 3,6$ Å. E., zuweilen heruntergehend bis $3,3$ Å. E. In einzelnen Fällen, die mit einem Sternchen bezeichnet worden sind, ist der äußere Ring nicht zu vermessen, weil er mit der Begrenzung der diffusen

Moleküle, die aus zwei gekuppelten Ringen bestehen.

(Versuche zusammen mit J. Selman.)

	a ₁	d ₁	a ₂	d ₂	b
* Naphthalin (bei 85° C)	6,6	5,4	4,4 ^{1/2}	3,6	6,7
Chinolin	6,5 ^{1/2}	5,3 ₅	4,5	3,6 ₅	6,5
Isochinolin	6,5	5,3	4,1	3,3 ₅	6,5
α-Methyl-naphthalin	7,0	5,7	4,5	3,6 ₅	6,8 ^{1/2}
4-Methyl-chinolin	7,1 ^{1/2}	5,8	4,5	3,6 ₅	6,7 ^{1/2}
8-Methyl-chinolin	7,2 ^{1/2}	5,9	4,5 ^{1/2}	3,7	6,8
1-6-Dimethyl-naphthalin	8,1	6,6	4,6	3,7 ₅	7,1 ^{1/2}
* Inden	6,6	5,4	4,2 ^{1/2}	3,4 ₅	6,4
* Hydrinden	6,8	5,5	4,2 ^{1/2}	3,4 ₅	6,6
* Cumaron	6,4	5,2	4,3	3,5	6,3 ^{1/2}
4-Methyl-hydrinden	7,6 ^{1/2}	6,2	4,6 ^{1/2}	3,8	6,9 ^{1/2}
4-Methyl-indol	6,6 ^{1/2}	5,4	4,4 ^{1/2}	3,6	6,4 ^{1/2}

Schwärzung zusammenfällt, bzw. als eigener Ring fehlt. In diesem Falle läßt sich nur die äußere Begrenzung des schwarzen Hofes messen; dadurch wird ein Wert gefunden, der 0,2 bis 0,3 Å. E. kleiner ist als der, welchen

man aus der Vermessung des Ringes gefunden hätte. Zieht man den letzteren Umstand in Betracht, so ist es geradezu verblüffend, wie genau der Durchmesser des äußeren Ringes bei diesen Substanzen übereinstimmt.

Was die relative Intensität dieser Ringe betrifft, fällt vor allem in diesen Negativen auf, daß Einführung einer Methylgruppe als Seitenkette die relative Intensität des äußeren Ringes steigert.

7. Benzol- und Pyridinderivate mit mehreren Seitenketten.

Benzol selber hat einen Ring, der mit einem Halo umgeben ist, dessen scharfer Rand bei nahezu $d = 3,0$ liegt. Ein ziemlich ähnliches Spektrum gibt überschmolzenes Phenol, dessen Rand bei 3,0 liegt. Führt man eine Seitenkette ein, so findet man bei Toluol eine diffuse Schwärzung, deren Grenze bei 3,6 liegt, während bei zwei Methylgruppen (Metaxylol) die Grenze der Schwärzung als ein Ring mit $d = 3,6$ liegt. Bei Anilin tritt anscheinend ein äußerer Ring auf, dessen Identitätsperiode $d = 3,3$ beträgt. Führt man drei Methylgruppen ein, oder eine aktive Gruppe und eine andere, so treten zwei intensive Ringe auf. Die folgende Tabelle mag diese Ergebnisse erläutern:

Benzolderivate mit mehreren Seitenketten.

(Versuche zusammen mit J. Selman.)

	a ₁	d ₁	a ₂	d ₂	b
1,2,3-Trimethyl-benzol	7,2 ^{1/2}	5,9	4,4 ^{1/2}	3,6	6,9
1,3,5-Trimethyl-benzol	7,6 ^{1/2}	6,2	4,5	3,6 ₅	6,9
o-Nitrotoluol	7,0	5,7	4,5	3,6 ₅	6,5
m-Nitrotoluol	8,0	6,5	4,5	3,6 ₅	6,5
o-Chlortoluol	6,0 ^{1/2} ?	4,9?	4,3	3,5	6,6 ₅
1,3-Dimethyl-2-Nitro-benzol	7,3	5,9	4,4	3,6	—
1,4-Dimethyl-5-Nitro-benzol	7,3	5,9	4,4	3,6	—
1,3,4-Xylenol	6,8	5,5 ₅	4,5	3,6 ₅	—
Salicylaldehyd	6,7	5,4 ₅	4,3	3,5	6,3
Salicylsaures Methyl	8,0	6,5	4,7	3,8	6,7

Hier ebenso wie bei den aus zwei Ringen bestehenden Molekülen zeigt es sich, daß die relative Intensität des äußeren Ringes durch die Einführung von Seitenketten erhöht wird. Und zwar stellt sich hier heraus, daß eine größere Anzahl von Methylgruppen notwendig ist (eine bis zwei mehr) als bei den aus zwei Ringen bestehenden Molekülen, um ein aus zwei annähernd gleich intensiven Ringen bestehendes Diagramm zu ergeben. Sind aber eine der Gruppen oder beide eine aktive Gruppe im Sinne von Harkins, z. B. OH, COH, NO₂, COOR, so genügen dazu u. U. zwei Gruppen¹¹⁾. Erwähnt mag noch werden, daß Nitrobenzol ein aus zwei Ringen bestehendes Diagramm gibt. Der Durchmesser d des äußeren Ringes beträgt hier wiederum 3,6.

In erster Linie erhebt sich die Frage: Wie ist die auffällige Tatsache zu erklären, daß bei allen diesen aromatischen, aus einem oder aus zwei Ringen bestehenden Substanzen ein aus zwei Kreisen bestehendes Diagramm auftritt, und besonders, daß dem Durchmesser d des äußeren Ringes immer eine Identitätsperiode d von nahezu 3,6 entspricht?

Es läßt sich darauf folgendes antworten: Die Zahl 3,6 muß irgendeiner Größe entsprechen, welche bei allen diesen Molekülen die gleiche ist. Die einfachste Annahme ist dann, daß sie der Dicke des Moleküls entspricht. Tatsächlich stimmt sie sehr gut mit

¹¹⁾ Ob Fluor und Chlor hier ebenso wirken, wird zur Zeit untersucht.

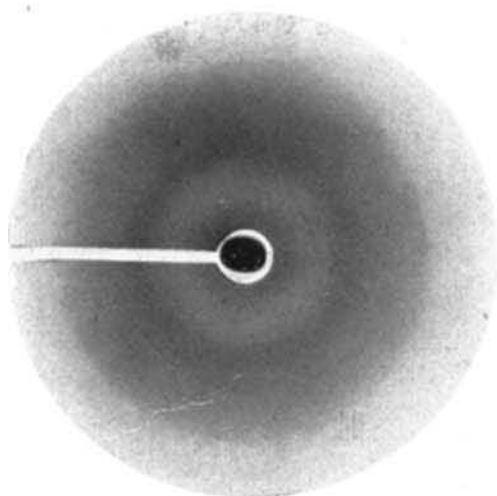


Abb. 1. Chinolin

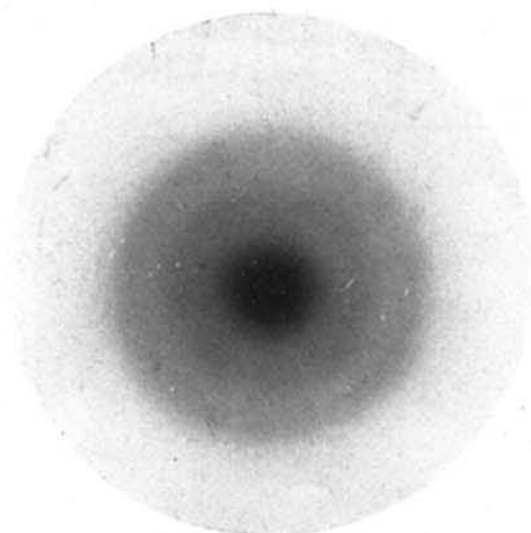
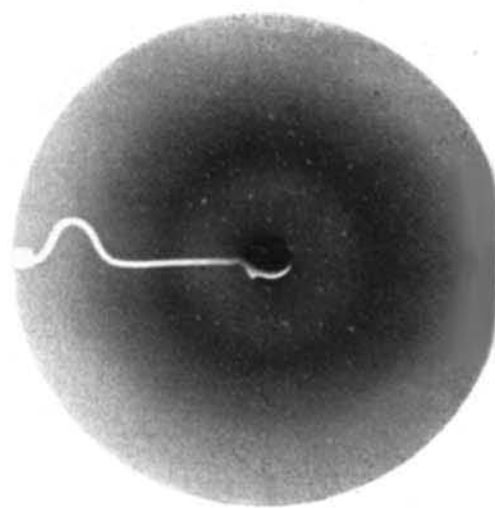
Abb. 2. α -Methylnaphthalin

Abb. 3. Inden

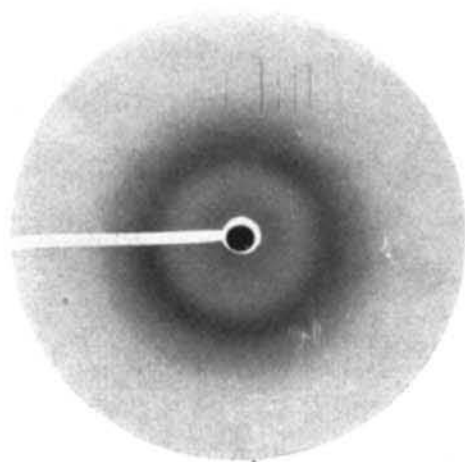


Abb. 4. trans-Dekalin

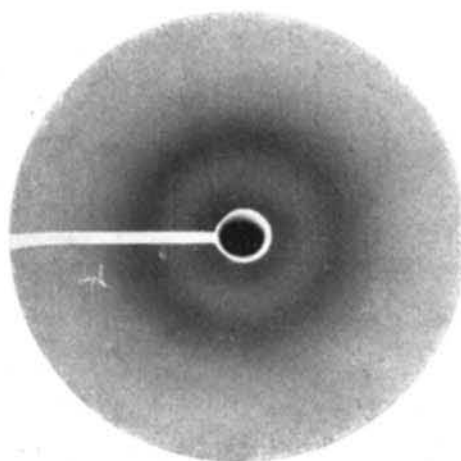
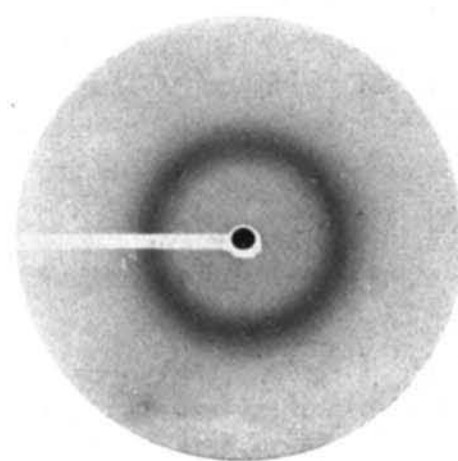
Abb. 5. α -Methyldekalin

Abb. 6. Perhydrinden (cis-Hydrindan)

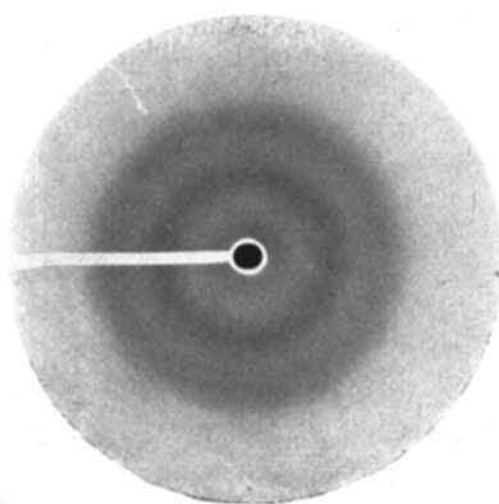


Abb. 7. 8-Methylehinolin

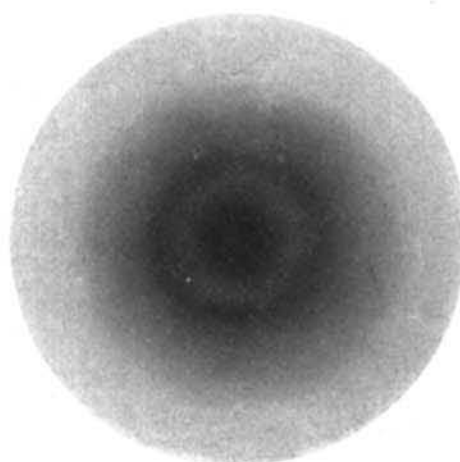


Abb. 8. Benzol

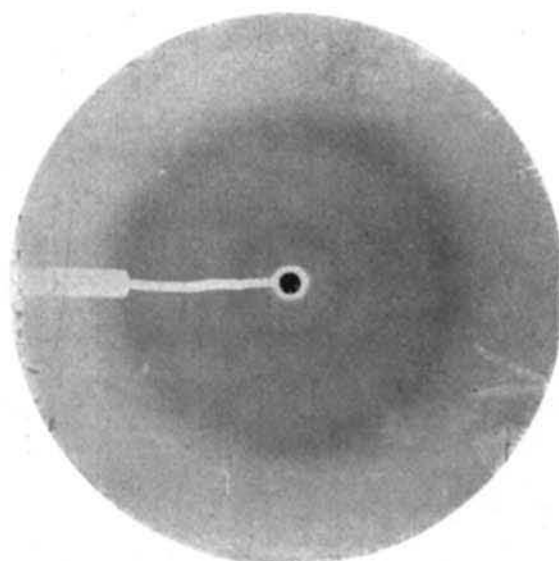


Abb. 9. Diäthylphenol

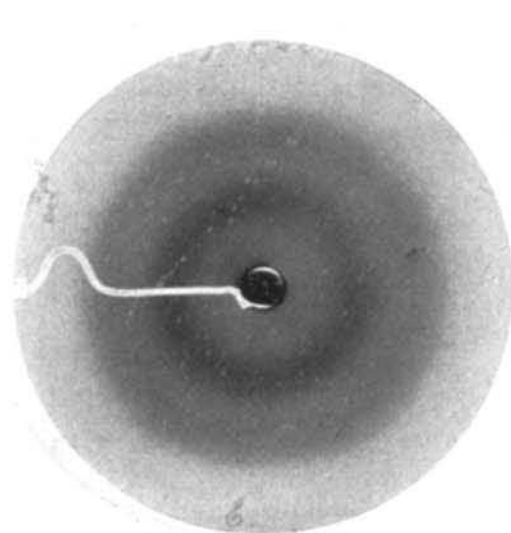


Abb. 10. Trimethylbenzol 1. 2. 3

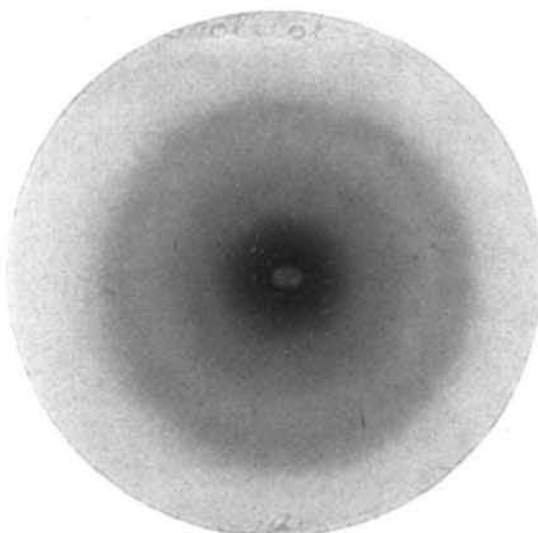


Abb. 11. o-Nitrotoluol

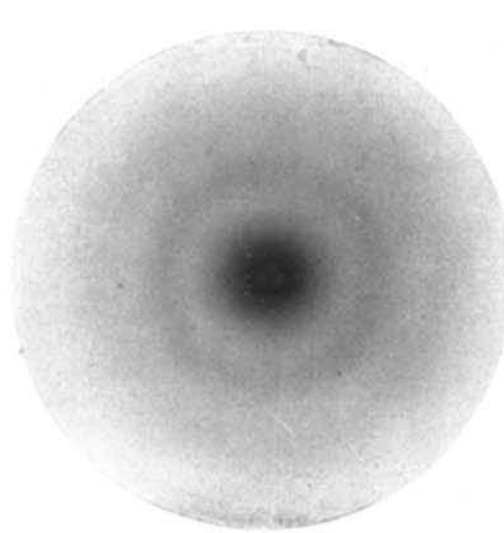


Abb. 12. Salicylaldehyd

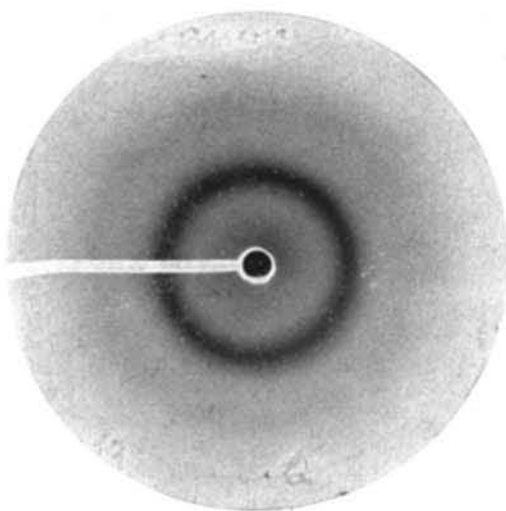


Abb. 13. Cyclooctanon

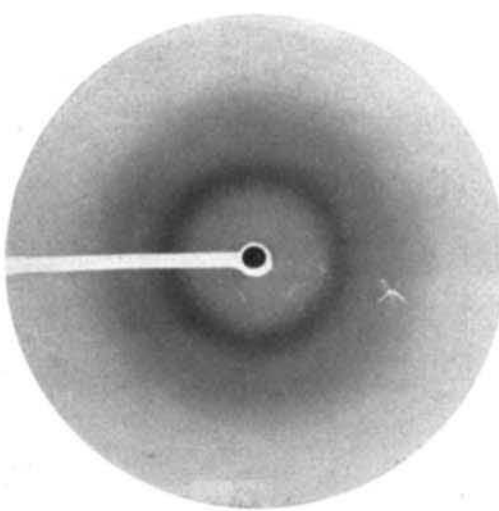
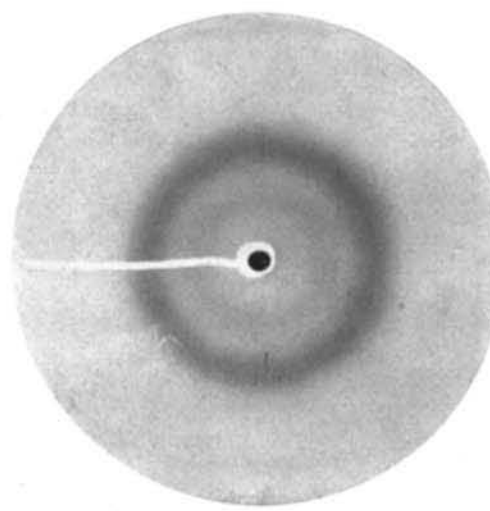
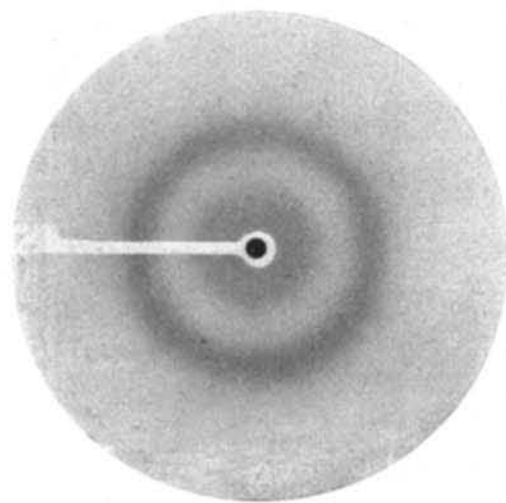
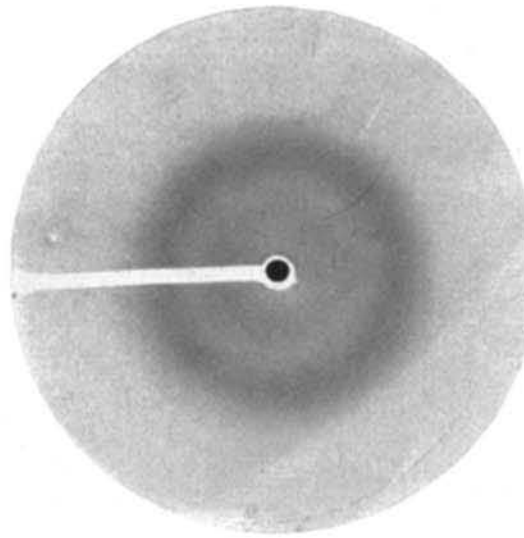


Abb. 14. Cyclisches Keton C 11

Abb. 15. β -Methyl-cyclopentadecanon (Musco)Abb. 16. Propylalkohol (normal C_3)Abb. 17. Hexylalkohol (normal C_6)Abb. 18. Propionsäure (normal C_3)

dem Werte 3,0–3,8 überein, welcher sich auf Grund der Bragg'schen Vorstellung berechnet. Noch andere Vorstellungen (z. B. d_2 = Abstand von C-Kette zu C-Kette)¹²⁾ werden in der ausführlichen Mitteilung geprüft werden. Bis jetzt aber haben sie nicht vermocht, die Tatsachen ebenso gut darzustellen wie die hier entwickelte.

Daß der äußere Interferenzkreis bei Benzol nur als Grenze des Halos besteht und einem kleineren (ebenso wie beim Phenol) Abstände entspricht, ließe sich erklären durch die Annahme, daß der Benzolring nicht immer die gleiche Dicke hat¹³⁾, daß er durch die Einführung einer OH- oder NH₂-Gruppe nur wenig dicker wird, und durch Einführung einer NO₂-Gruppe, einer Methylgruppe usw. von 3,0 auf 3,6, steigt. Möglicherweise ist die Dicke dieser relativ großen Gruppen mitbestimmend; möglicherweise spielt auch eine Deformation des Benzolringes mit¹⁴⁾.

Auch die Tatsache, daß Einführung von Seitenketten die Ausbildung eines zweiten Ringes bzw. seine relative Intensität fördern kann, ließe sich gut erklären aus der obigen Annahme über die Bedeutung des zweiten Ringes und über die Bedeutung der scharfen Grenze des Halos. Es ist auch auffällig, daß bei Einführung von mehreren Seitenketten die Übereinstimmung zwischen a und b schlechter wird, während gleichzeitig der äußere Ring sich besser ausprägt bzw. intensiver wird. Es ließe sich das so deuten, daß die Moleküle stärker scheibchenförmig werden, daher weniger gut sich wie Kugeln in eine dichte Packung packen lassen. Möglicherweise kommt auch bei diesen Benzolderivaten hinzu, daß der mittlere Abstand der Seitenketten an sich zu der Ausbildung einer Interferenz Anlaß gibt, und daß diese ihrer Größe nach an dem gleichen Ort fällt, wie der Kreis mit $d = 3,6$, liegt. Doch spricht manches gegen die letztere Annahme, z. B. die Tatsache, daß Tetra-nitromethan zwar ein aus zwei Kreisen bestehendes Diagramm hat ($a_1 = 6,7$, $d_2 = 3,1$, $b = 6,5$), aber daß der d-Wert des äußeren Ringes bedeutend geringer ist als bei Nitrobenzol (nämlich 3,1⁵ statt 3,6, A. E.)¹⁴⁾.

Es mag noch erwähnt sein, daß die Abb. 10, 11 und 12 Röntgennegative mit zwei „amorphen Ringen“ bei Benzolderivaten mit mehreren Seitenketten bringen, die Abb. 1, 2 und 3 solche von Substanzen mit zwei gekuppelten

¹²⁾ Unter der Annahme, daß auch hier die scharfe Grenze des Halos vergleichbar ist mit einem zweiten Ringe, gewissermaßen dessen Vorstufe ist. Diese Annahme läßt sich in einer ganzen Reihe von Fällen gut belegen.

¹³⁾ Siehe z. B. Victor Henri, *Structure des molécules*, J. Hermann, Paris 1925, S. 46 und 116.

¹⁴⁾ Schwierig bleibt dabei zu entscheiden, ob die Zahl 3,6, der Dicke des Moleküls oder dem Abstand zwischen zwei Scheiben, in der Dickerichtung von Mitte bis Mitte der Scheibe gerechnet, entspricht. Letzteren Abstand könnte man auf Grund der Kristallbestimmungen und der Größe des spezifischen Gewichtes dieser Substanzen für größer halten, fast doppelt so groß; freilich sind alle diese Schätzungen noch recht unsicher. Übrigens würde in einer geordneten Gruppe die Interferenz erster Ordnung ganz fehlen, wenn die Identitätsabstände durch Einschiebung einer weiteren Kohlenstoffschicht halbiert werden würden. Jede Anordnung von Kohlenstoffschichten (die Atome des Ringes liegen vielleicht abwechselnd an der oberen und an der unteren Seite des Kohlenstoffringes) müßte ebenfalls eine starke Schwächung der ersten Ordnung gegenüber der zweiten zur Folge haben. Jedenfalls wird es gut sein, auch die Hypothese, die Benzolmoleküle lägen in der Dickerichtung mit einem Abstand von 5 bis 6 A. E. (Mitte zu Mitte) voneinander entfernt, nochmals ausführlich zu diskutieren. Vgl. dazu meine schon oben erwähnte ausführliche Abhandlung: Die Form des Benzolmoleküls und die „amorphen“ Röntgenspektren von Benzolderivaten (zusammen mit P. J. P. Samuel).

Ring. Abb. 8 bringt das Röntgenspektrum von Benzol (mit dem im Anfang dieses Paragraphen besprochenen, ziemlich scharf begrenzten Halo). Abb. 9 endlich zeigt das Röntgenspektrogramm einer Flüssigkeit mit drei Ringen (Diäthylphenol). Der Schatten, den man auf vielen Abbildungen sieht, rührt von einem fortklappbaren Bleiplättchen (am Stiel) her, das beabsichtigt, möglichst wenig störende Schwärzung im Zentrum der Platte auftreten zu lassen. Seit etwa einem Jahre mache ich alle wichtigen Aufnahmen mit dieser Vorsorge, da dann auch Ringe von kleinem Diameter noch gut zu sehen und zu vermessen sind.

8. Hydrierte Ringsysteme.

Interessante und typische Änderungen treten in dem Röntgenspektrogramm auf, wenn man die Hydrierungsprodukte der vorher unter 6. besprochenen Substanzen untersucht. Bei Naphthalin- und Chinolin-derivaten oder anderen, aus zwei gekuppelten Ringen bestehenden Molekülen, oder auch deren Monomethyl-derivaten, verschwindet durch die Hydrierung, soweit dieselbe vollständig ist, der äußere Ring, und von der diffusen Schwärzung bleibt nur wenig übrig.

Wird bei der Hydrierung nur der eine der gekuppelten Ringe (der Stickstoffring) hydriert, so verschwindet der äußere Interferenzring. Aber es bleibt jedenfalls doch noch eine ziemlich starke diffuse Schwärzung als Hof um den Ring bestehen¹⁵⁾.

Beim Oktalin Δ 9,10 fand ich zu meiner Überraschung eine scharf begrenzte Schwärzung $d = 3,6$, während Cisdekalin und Transdekalin kaum noch eine diffuse Schwärzung hatten, deren Begrenzung nicht scharf ist.

Hydrierung schwächt die Scheibchenform solcher Doppelringe und macht sie wohl stärker deformierbar. Einmal werden die Scheibchen vielleicht etwas dicker, weil an jedem Kohlenstoff zwei Wasserstoffatome sitzen, andererseits werden die Kohlenstoffketten im Ringe sich krümmen, so daß sie stärker von der Form einer flachen Scheibe abweichen. W. Hückel hat in seiner interessanten Monographie „Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie“¹⁶⁾ diese Tatsachen, welche den Untersuchungen von ihm, von Windaus, von J. v. Braun, von A. Skita, von Ingold und anderen zu verdanken sind, zusammengestellt. Hält man daran fest, daß im Raume die Valenzen des Kohlenstoffs vom Zentrum eines Tetraeders nach den vier Eckpunkten desselben gerichtet sind, so ergibt sich mit Notwendigkeit, daß in einem hydrierten Sechsring die Kohlenstoffatome nicht in einer flachen Ebene liegen können, sondern nach einer Wellenlinie liegen, die abwechselnd oberhalb und unterhalb der Mitte der flachen Scheibe zu liegen kommt. In einem Sechsring wird diese Wellenform nur noch wenig ausgeprägt sein, weil Platz fehlt zu deren voller Entfaltung. In den großen Ringen aber, mit 15 Kohlenstoffatomen z. B., werden die Ringe stark ausgesprochen den obengenannten wellenförmigen Charakter besitzen. Es ist also zu erwarten, daß die Dicke der Scheibe bei einem Ring aus 15 Kohlenstoffatomen größer ist als bei einem aus fünf oder sechs (soweit wir noch annehmen dürfen, daß das Molekül im großen und ganzen die Form einer Scheibe behält). Es wird also auch zu erwarten sein, daß ein Fünfzehnring dicker ist als ein C₆- oder C₈-Ring, und

¹⁵⁾ Bei dem Tetrahydrat von Naphthalin und beim Stickstoffhydrierten von Chinolin hatte dieser Hof keinen scharfen Rand mehr, beim Tetrahydrochinolin war der Rand der diffusen Schwärzung noch ziemlich scharf.

¹⁶⁾ Sammlung Eucken.

daß bei zunehmender Anzahl Kohlenstoffatome ein Grenzwert für die Dicke erreicht wird, der bei weiterer Zunahme der Kohlenstoffzahl nicht mehr ansteigt.

Bei hydriertem Naphthalin ergibt sich die interessante Trans-cis-isomerie (ebenso beim Chinolin und beim Isochinolin), wovon z. B. angenommen wird, daß sie darauf beruht, daß an der Anhaftungsstelle der beiden Ringe die freien Valenzen in einem Falle nach der gleichen — sagen wir Unterseite des Ringes zeigen — im andern Falle nach der Oberseite, während bei der anderen Form die eine Valenz an der Oberseite, die andere an der Unterseite liegt. Es ist also auch deswegen zu erwarten, daß die scheibchenförmige Gestalt des Ringes bei den hydrierten Substanzen weniger ausgesprochen ist als bei den nichthydrierten Substanzen. Von den oben genannten Tetrahydrierten, welche einen aromatischen und einen hydrierten Kern enthalten, wäre dann anzunehmen, daß sie mit ihrem aromatischen Teil mehr ausgesprochen scheibchenförmig sind als mit ihrem hydrierten Teil. Das Röntgenspektrogramm dieser Tetrahydroverbindungen müßte also eine Zwischenstufe bilden zwischen dem des hydrierten und dem des nichthydrierten, wenn wie wir im vorhergehenden angenommen haben — die Scheibchenform und die Starrheit der Scheibchen ein entscheidendes Moment im Entstehen des Röntgenspektrums sein sollte. Beim Oktalin 4.9.10 wird bei einem vollständig hydrierten Ring mit Ausnahme der Verbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen, an denen die zwei Ringe zusammenhängen (zwischen diesen beiden besteht eine doppelte Bindung), das Molekül wiederum viel stärker ausgeprägt scheibchenförmig sein; denn jede Doppelbindung macht das Molekül starr, macht, daß man Isomere findet, die sonst wegen der Beweglichkeit nicht gefunden werden (z. B. Fumar- und Maleinsäure), und diese Doppelbindung wird andererseits die Abweichung von der Scheibchenform, welche bei der Trans-cis-isomerie vorlag, kleiner machen. Wenn dieser Gedanke richtig ist, müßte das 4.2 Oktalin, wo die starrmachende doppelte Bindung viel weniger günstig gelegen ist, einen viel weniger scharf begrenzten Halo haben wie das 4.9.10 Oktalin, wo die Doppelbindung eben zwischen den Anhaltungsstellen der beiden Ringe liegt; das Experiment bestätigte diese Vermutung vollkommen. Zwischen Cis- und Transdekalin bestanden keine deutlichen Unterschiede, der Kleinheit des Wasserstoffmoleküls entsprechend. Diese so wertvollen Dekaline und Oktaline verdanke ich Herrn Prof. W. Hückel.

Auch bei den Di- und Trimethylbenzolen bzw. den davon abgeleiteten Phenolen (7.) verschwand durch vollständige Hydrierung der äußere Ring; es bestand dann nicht einmal eine scharf begrenzte Schwärzung als Halo. Freilich standen mir hier nur die Gemische von Stereoisomeren zur Verfügung. Dagegen konnte ich 1,3-Dimethylcyclohexanol 5 und 1,3-Dimethylcyclohexanon 5 in Trans- und Cis-Stand der Methylgruppen untersuchen, die mir freundlichst von Prof. J. v. Braun zur Verfügung gestellt wurden¹⁷⁾. Durch die Hydrierung verschwindet der schwache äußere Ring des 1,3,5-Dimethylphenols; die hydrierten Produkte weisen bloß einen nicht scharf begrenzten Halo auf, der bei Cis-Stand deutlich stärker ist als bei Trans-Stand. Noch stärker sind die Unterschiede bei den entsprechenden Ketonen. Bei Cis-Stand besteht eine scharfe Grenze des Halos; bei Trans-Stand ist er schmaler und recht unscharf be-

grenzt. Da Cis-Formen mehr regelmäßige Scheibchenform haben werden, ließe sich dieser Befund gut obigem Bild einfügen. Für weitere Substanzen, an denen man die Theorie noch näher präzisieren und ausbauen könnte, wäre ich sehr dankbar.

Die Verfolgung dieser Gedanken verspricht vermutlich viel für die Kenntnis der Form der hydrierten und der nichthydrierten cyclischen Moleküle. Für den Vergleich solcher Substanzen sind freilich nur solche ganz beweisend, die nicht mehr aus einem Gemisch verschiedener Isomere bestehen, denn wir wissen noch ungenügend, welchen Einfluß es hat, wenn eine Substanz ein Gemisch von zwei Isomeren ist, deren Form nahezu, aber nicht ganz die gleiche ist. Freilich ergaben Gemische von Trans- und Cis-Dekalin praktisch das gleiche Röntgenspektrum wie die einzelnen reinen Substanzen.

9. Die großen Kohlenstoffringe.

Diese Verhältnisse lassen sich nun in interessanter Weise weiterbeleuchten durch das Studium der großen Kohlenstoffringe. Prof. Ruzicka hatte die Güte, mir die ununterbrochene Reihe Ketone C_8 bis C_{11} zur Verfügung zu stellen. (Nachher wurden mir von ihm auch größere Ringe zur Verfügung gestellt, aber deren Ergebnis konnte nur zum kleinen Teil in diesen Vortrag aufgenommen werden. Das Ergebnis wird aber bald mitgeteilt werden.) Es ergab sich nun, daß die Größe des inneren Ringes bei den niedrigen Termen dieser homologen Reihe sich sehr gut aus dem Molekularvolumen, also aus dem mittleren Abstand der Centralatome berechnen läßt. Bei C_8 fehlt überhaupt ein äußerer Ring, bei C_8 ist er höchstens angedeutet. Bei C_9 ist er deutlich, aber schwach (Abb. 13), bei C_{11} etwa halb so intensiv wie der äußere (Abb. 14). Bei C_{15} ist der äußere Kreis viel intensiver als der innere. (Abb. 15.) Es wurde C_{15} zuerst nur untersucht als Monomethylsubstituent; β - und δ -Methylpentadekanon (beide bei gewöhnlicher Temperatur flüssig) ergaben praktisch das gleiche Röntgenspektrum. Nun wäre es möglich, daß der äußere Ring dadurch intensiver, die Abweichung zwischen a und b größer als sonst ausgefallen ist. Aber das Cyclopentadekanon selber gab ein ganz ähnliches Spektrum. Je höher man nun in dem untersuchten Teile der Reihe der cyclischen Ketone kommt, um so größer wird die relative Intensität des äußeren Ringes; und um so stärker die Abweichung zwischen a und b, um so größer aber auch der d-Wert des äußeren Ringes, bis er etwa bei C_{15} und C_{16} seinen Grenzwert erreicht hat und bei zunehmender Anzahl C-Atomen kaum noch weitersteigt. Eben ein solches Bild könnte auftreten, wenn die Moleküle in der Flüssigkeit teilweise in Gruppen oder Aggregaten geordnet, teilweise aber frei liegen. Die folgende Tabelle zeigt die oben beschriebenen Verhältnisse:

Cyclische Ketone^{17a), 18)}.

	a ₁	d ₁	a ₂	d ₂	b	Relative Intensität des 2. Ringes
C_8	5,92	4,82	—	—	5,93	nicht sichtbar
C_9	6,16	4,97	—	—	6,24	angedeutet
C_{11}	6,40	5,20	4,00	3,25	6,52	eben sichtbar
C_{13}	6,66	5,42	4,08	3,32	6,76	schwach, auffallend breit
C_{15}	7,01	5,70	4,45	3,62	7,25	etwa $\frac{1}{4}$ (geschätzt)
C_{17}	7,40	6,02	4,66	3,79	7,47	$\frac{1}{2}$ (geschätzt)
C_{19}	7,70	6,39	4,97	4,53	8,47	$\frac{3}{4}$ (geschätzt)

^{17a)} Die Ergebnisse an cyclischen Ketonen mit mehr als elf Kohlenstoffatomen wurden in der Druckprobe eingefügt.

¹⁸⁾ Bei einigen dieser Ketone war in meinen Negativen noch ein dritter, kleinerer Ring sichtbar.

¹⁷⁾ Die Beschreibung der Röntgenogramme dieser mir von Prof. v. Braun zur Verfügung gestellten Substanzen wurde erst bei der Korrektur dieser Arbeit eingefügt.

Bei C_{12} und C_{14} tritt eine charakteristische Änderung in den Röntgenspektrogrammen der cyclischen Ketone auf. Unter dieser Grenze ist der äußere Ring bedeutend weniger intensiv als der innere, oberhalb der Grenze ist der äußere Kreis vielmals stärker als der innere. Daß hier eine Grenze in der Form der Moleküle auftritt (in flüssigem Zustande), ließ sich auch nach anderen Methoden annehmlich machen. Welche? Ich komme darauf bald an anderer Stelle ausführlich zurück. Inwieweit man diese Moleküle als starre Ringe betrachten kann, hängt mit der Frage zusammen, was es hier bedeutet, daß a_1 und b noch ziemlich gut übereinstimmen.

9. Aliphatische Verbindungen mit unverzweigten und mit verzweigten Kohlenstoffketten.

Überraschende Ergebnisse findet man bei den aliphatischen Alkoholen, Säuren und Aldehyden. Hier tritt, wie ich schon früher beschrieben habe¹⁹⁾, die merkwürdige Erscheinung auf, daß bei den unverzweigten Ketten der hauptsächlich intensive amorphe Ring immer den gleichen Durchmesser hat, unabhängig von der Anzahl Kohlenstoffatome der Ketten, sobald die Kette eine genügende Länge erreicht hat (C_4 bis C_8). Man bekommt also den gleichen Durchmesser, ob man einen Alkohol mit C_8 oder C_{10} , eine Säure mit C_8 , C_{11} oder C_{14} untersucht. Ich habe schon früher daraus geschlossen, daß die Identitätsperiode dieses „amorphen Ringes“ deshalb mit der Querdimension des Moleküls übereinstimmen muß²⁰⁾, sei es, daß er die Dicke des Moleküls oder den Abstand zweier Kohlenstoffketten in der Dickenrichtung mißt; seine Größe beträgt $a_1 = 5,5\frac{1}{2}$, $d = 4,5$. Diese Auffassung legte es nahe, nun auch nach einer Interferenz zu suchen, deren Durchmesser der Länge des Moleküls entsprechen würde, und es gelang dann auch leicht, diesen Ring nachzuweisen. Wie zu erwarten war, ist die Intensität dieses kleineren Interferenzringes erheblich geringer als die des äußeren Ringes; denn es wird viel öfter eine Interferenz zustande kommen, welche durch die Breite des Moleküls bedingt ist, während die Länge nur einmal als Identitätsperiode auftritt. Die genaue Vermessung der kleinen Ringe machte erhebliche Schwierigkeiten. Dennoch ließen sich die folgenden Gesetzmäßigkeiten leicht und sicher nachweisen, indem man die zu vergleichenden Substanzen nacheinander in derselben Kamera aufnimmt (also beim gleichen Abstand zwischen Präparat und Platte), und die Größe der entsprechenden Ringe miteinander vergleicht: Sowohl bei den Säuren, bei den Aldehyden wie bei den Alkoholen ist die Identitätsperiode des kleinen Ringes um so größer, je länger die Kette; während bei verzweigten Ketten diese Identitätsperiode im allgemeinen um so weniger lang ist, je stärker verzweigt die Kohlenstoffkette.

Bei der Vermessung haben wir — mit dem oben-erwähnten Vorbehalt — vorläufig die folgenden Zahlen bekommen.

Säuren und Aldehyde.

	a_1	d_1	a_2	d_2	b
{Säure n C_3 (Propionsäure) . . .	10,5	8,5	5,4	4,4	5,6
{Säure = n C_3 (Akrylsäure) . . .	9,7	7,9	5,4	4,4	
{Säure n C_4 (Buttersäure) . . .	11,3	9,2	5,6	4,6	6,0
{Säure C_4 iso (Isobuttersäure) . .	10,2	8,4	6,0	4,9	

¹⁹⁾ Chem.-Ztg. 51, 382 u. 384 [1927]; Ztschr. Physik 45, 103 [1927].

²⁰⁾ Chem.-Ztg. 51, 384, Mai 1927; siehe auch C. M. Sogani, Indian Journ. Physics 1, 357 [1927]. Stewart u. Morrow, Physical Rev. 30, 282.

Säuren und Aldehyde (Fortsetzung).

	a_1	d_1	a_2	d_2	b
{Säure n C_5 (n = Valeriansäure)	15,0	12,2	5,5 $\frac{1}{2}$	4,5	6,3
{Säure C_5 iso (Isovaleriansäure).	12,4	10,1	6,1	4,9 $\frac{1}{2}$	
Säure n C_6 (Capronsäure) . . .	15,2	12,4	5,5 $\frac{1}{2}$	4,5	6,6
Säure n C_7 (n-Heptylsäure) . . .	17,9	14,5	5,5	4,5	6,9
Aldehyd n C_4 (n-Butylaldehyd) .	13,2	10,7	5,5	4,5	5,9
Aldehyd C_4 iso (Isobutylaldehyd)	11,4	9,2 $\frac{1}{2}$	5,8 $\frac{1}{2}$	4,7 $\frac{1}{2}$	
Aldehyd C_5 iso (Isovaleraldehyd)	13,6	11,0	6,0	4,9	
Aldehyd n C_7 (n-Heptylaldehyd)	18,6	15,1 $\frac{1}{2}$	5,6	4,6	6,9

Alkohole.

	a_1	d_1	a_2	d_2	b
n- C_3 (Propylalkohol)	11,7 $\frac{1}{2}$	9,6	5,4	4,4	5,6
n- C_4 (n-Butylalkohol)	13,8	11,1	5,4	4,4	6,0
C_4 -iso (Isobutylalkohol)	11,8	9,6	5,8	4,7	6,0
C_4 -tert. (tert. Butylalkohol) . . .	10,5	8,5 $\frac{1}{2}$	5,9	4,8	6,0
n- C_5 (n-Amylalkohol)	15,7	12,7 $\frac{1}{2}$	5,4	4,4	6,3
C_5 -iso (Isoamylalkohol)	14,0	11,4	6,0	4,9	6,3
C_5 -tert. (tert. Amylalkohol) . . .	11,3	9,2	6,1	4,9 $\frac{1}{2}$	6,3
n- C_6 n-Hexylalkohol	16,9	13,7	5,5	4,5	6,6
n- C_7 n-Heptylalkohol	19,5	15,8	5,5 $\frac{1}{2}$	4,5 $\frac{1}{2}$	6,9

Auch wenn noch bessere Vermessungen dieser Negative später etwas genauere Zahlen ergeben sollten, so läßt sich jedenfalls schon jetzt folgendes sagen: Die Größe der Identitätsperiode nimmt annähernd um einen bestimmten Betrag pro Kohlenstoffatom zu²¹⁾, nämlich um etwa 1,5 A. E. (bei den Alkoholen). Bei einer verzweigten Kette, wo die Kette deswegen kürzer sein muß, wird auch ein entsprechend kleinerer Wert von d_1 gefunden. Dieses d_1 muß daher ein Ausdruck der Länge des Moleküls sein, d_2 hingegen ein Ausdruck seiner Breite. Tatsächlich nimmt nun diese Breite bei Verzweigkeit der Kohlenstoffkette zu, wie obige Tafel deutlich lehrt (und zwar mit etwa 0,4 $\frac{1}{2}$ A. E. für die abgezweigte Methylgruppe). Alles das ist genau dasjenige, was auf Grund der Strukturformeln zu erwarten ist. Es zeigen diese Beobachtungen überzeugend, daß die Strukturformeln der Chemiker nicht bloß „Strichechemie“ sind (wie man oft in abfälliger Weise behauptet hat), sondern einer physikalischen Realität entsprechen.

Aus den obigen Zahlen läßt sich ein wichtiger Schluß ziehen: Es ist zu folgern, daß die Form der Mehrzahl dieser Moleküle starr sein, oder der Form eines geraden Stäbchens nahekommen muß; wäre die Mehrzahl geschlängelt, so könnte der Wert von d_1 nicht eine so wohldefinierte Größe sein; aus dieser Tatsache werden wir weitgehende Schlüsse ziehen können, ob die Moleküle in der Flüssigkeit regellos verteilt liegen oder in Gruppen. Denn dieses Ergebnis vertrüge sich schwer mit der Tatsache, daß das Volumen der Substanzen beim Schmelzen nur so wenig

²¹⁾ Nach obigen vorläufigen Messungen liegen die Werte von d_1 bei n-Säuren mit gerader Anzahl Kohlenstoffatomen auf einer anderen geraden Linie als die d_1 -Werte bei n-Säuren mit ungerader Anzahl Kohlenstoffatome. Ganz Ähnliches hat J. J. Trillat bei den kristallisierten Säuren mit unverzweigter Kohlenstoffkette nachgewiesen (Thèse, Paris, 1926), und zwar hat jedesmal die ungerade Säure und die nächstliegende gerade Säure fast die gleiche Länge der Kette (z. B. C_9 und C_{10} , C_{11} und C_{12} usw.).

Es ist übrigens eine bekannte Tatsache, daß auch sonst Säuren mit gerader und mit ungerader Anzahl Kohlenstoffatome sich voneinander unterscheiden, während bei den Alkoholen eine einzige Reihe besteht.

zunimmt, es sei denn, daß ein großer Teil der Moleküle so starr ist, daß ihre Länge eine ganz bestimmte Größe hat, und daß sie in Gruppen liegen.

Bei den normalen Aminen, den Ketonen und den Paraffinen wurde keine innere Interferenz gefunden! Ich lasse es unentschieden, ob sie sehr schwach ist oder gänzlich fehlt. Die Tücken der photographischen Platte machen hier große Vorsicht in den Schlussfolgerungen notwendig. Aber jedenfalls ist diese innere Interferenz viel schwächer als bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Die Vermutung liegt nahe, daß die Sauerstoffgruppen mehr polar sind, so daß sich innerhalb der Gruppen eine viel bessere Ordnung ausbildet als bei den Molekülen mit weniger polaren Gruppen; und daß die sogenannte Assoziation im Spiele ist^{21a)}. Vielleicht auch darf man eine Beziehung zu der Tatsache einnehmen, daß Ester, bei denen entweder der Säurerest oder der Alkoholrest eine doppelte Bindung enthält, oft deutlich zwei Ringe haben, während der innere Ring fehlt oder viel schwächer ist, falls man die ähnlich strukturierten Ester ohne doppelte Bindungen untersucht. Auf diese Punkte komme ich noch zurück.

Es sei mir aber gestattet, hier noch zu bemerken, daß Stewart und Morrow²²⁾, die offenbar ähnliche Wege gehen wie ich, schon vor einigen Monaten publiziert haben, daß im Falle der normalen Alkohole die Flüssigkeit zwei Interferenzen aufweist, von der die eine bei längeren Ketten bald unabhängig von der Länge der Kette wird, während die andere um so länger ist, je mehr Kohlenstoffatome der normale Alkohol hat. Für den Wert von d_1 finden sie $d_1 = 4,3 + n \cdot 1,55$ A. E. Ihre Meßmethode (Ionisationskamera) ist vielleicht eine etwas genauere; wenigstens ist ihr Inkrement pro C-Atom sehr regelmäßig.

Interessant sind noch die folgenden Werte für die tertiären Alkohole, wobei es auffällt, daß bei den niederen Termen der Reihe der innere Ring so besonders intensiv ist.

	a_1	d_1	a_2	d_2	b
Methyl-dimethylcarbinol . . .	10,5	8,5 ₅	6,0	4,9	6,0 ₅
Äthyl-dimethylcarbinol . . .	11,3	9,2	6,2 ₅	5,1	6,3
Allyl-dimethylcarbinol . . .	11,9 ₅	9,7	6,3	5,1 ₅	6,7
Butyl-dimethylcarbinol . . .	12,8 ₅	10,4 ₅	5,9	4,8	7,0
Butyl-allylmethylcarbinol . . .	13,2 ₅	10,8	5,5	4,5	—

Auch hier ist deutlich eine regelmäßige Zunahme der Identitätsperiode des einen Interferenzringes nachweisbar; auch hier besteht ein nahezu regelmäßiges Inkrement pro CH_2 ²³⁾, aber das Inkrement ist nur halb so groß wie bei den normalen Alkoholen.

Die Frage erhebt sich nun, ob die so gefundenen Werte der Länge des Einzelmoleküls entsprechen oder der Länge zweier Moleküle, die — durch die Hydroxyl-

^{21a)} Ich habe deshalb anfänglich versucht, diese Ringe als Ausdruck der Assoziation aufzufassen; doch kommt man zu viel zu großen Werten für den Assoziationsgrad, wenn man hier die Keesomsche Formel anzuwenden versucht (u. U. sieben oder mehr einfache Moleküle im assoziierten Molekül!). Es blieb dann keine andere Erklärung übrig als die, daß die Identitätsperiode des kleinen Ringes Ausdruck der Länge des Moleküls sei.

²²⁾ G. W. Stewart u. R. M. Morrow, *Physical Rev.* 30, 232, Sept. 1927.

²³⁾ Bei der Vermessung solcher kleinen Ringe haben freilich kleine Messungsfehler großen Einfluß auf den Wert von d .

gruppen verbunden — einen zweimal so langen Stab bilden. Die Röntgenographie der kristallinen Fettsäuren hat gelehrt²⁴⁾, daß in der oben beschriebenen Art zwei normale Fettsäuremoleküle zusammenhängen — was ein anschauliches Bild für die Erscheinung der Assoziation gibt (Bildung von Doppelmolekülen, sich äußernd in den Gefrierpunktserniedrigungen, Dampfdichten usw.). Wo bei den Fettsäurekristallen die Länge der Identitätsperiode per CH_2 um 1,33 A. E. zunimmt, ist es wohl wahrscheinlich, daß d_1 bei den Flüssigkeiten der doppelten Länge solcher eventuell schief liegenden Doppelmoleküle entspricht, soweit es sich um die normalen Verbindungen (Alkohol, Säuren, Aldehyde) handelt. Daß solche Moleküle der doppelten Länge durch Assoziation entstehen, dafür spricht nun auch die Tatsache, daß bei anderen Alkoholen, denen der cyclischen Kohlenwasserstoffe, eine Identitätsperiode auftritt, die etwa zweimal so groß ist wie die größte Dimension des Moleküls; hier wäre eine andere Deutung schwer zu geben.

Cyclische Alkohole.

	a_1	d_1	a_2	d_2	a_3	d_3
C_5	11,3 ^{1/2}	9,2 ₅	5,9	4,8	—	—
C_6	12,2	9,9	6,1	4,9 ₅	—	—
C_7	13,4	10,9	6,4 ^{1/2}	5,1 ₅	4,0	3,3

Ob aber immer — z. B. bei den tertiären Carbinolen — Doppelmoleküle vorliegen, ist fraglich, bekanntlich ist bei diesen Carbinolen die Assoziation nur schwach.

Interessant ist noch der Vergleich der röntgenspektrographisch gefundenen Werte d_1 mit den Zahlen, welche Langmuir, Adams, Gorter, Grendel u. a. bei der Ausbreitung monomolekularer Fettsäureschichten auf Wasser für die Länge und Breite des Fettsäuremoleküls gefunden haben. Auf neutralem Wasser bei 1° fand Grendel²⁵⁾ für die längeren Fettsäuremoleküle einen Querschnitt von 16 A. E.² auf $1/100$ m-HCl von 25 A. E.². Diese und manche andere merkwürdige Unterschiede erklären die genannten Autoren entweder durch eine schiefe Lage der Moleküle zur Grenzfläche oder durch eine mehr oder weniger starke Aufwindung der Spirale, in der die Kohlenstoffatome der Kette liegen.

Abb. 16, 17 und 18 bringen Röntgenspektrogramme normaler aliphatischer Substanzen. Hexylalkohol hat deutlich einen relativ kleineren inneren Ring als Propylalkohol.

10. Substanzen, deren Molekül mehrere gleiche Seitenketten oder Teile enthält.

Die im Anfang erwähnten Substanzen, wie z. B. orthokohlensäure, orthokieselsäure Ester, Trialkylamine usw., die in einem zentralen Kern drei oder vier gleiche Seitenketten tragen, geben zwei amorphe Ringe.

²⁴⁾ Siehe die bekannten Untersuchungen von Müller und Shearer, von Saville u. a. im Laboratorium Braggs; von Trillat, loc. cit., u. a. Diese Autoren nehmen an — um zu klären, daß die Längen kürzer werden, als dem Tetraedermodell der Kohlenstoffvalenzen entspricht —, daß die geraden Kohlenstoffketten nicht senkrecht, sondern schief zur Glasoberfläche liegen. Ähnliche schiefe Gruppen muß man wahrscheinlich annehmen, um zu erklären, wie Doppelmoleküle im flüssigen Zustande so kurz sein können.

²⁵⁾ F. Grendel, Diss. Utrecht, 1927. Grendel hat zuerst systematisch den Einfluß der pH auf die Erscheinungen verfolgt und dadurch eine in manchen Hinsichten klarere Einsicht in dieselben erreicht.

Der äußere Ring entspricht in Größe dem Ring des entsprechenden Alkohols (oder ähnlicher Verbindungen desselben Alkyls). Dieser äußere Ring entspricht aber — wie wir gesehen haben — dem Diameter des betreffenden Alkyls in der Richtung quer zur Kette. Es lassen sich diese Tatsachen auch gut an die obenstehenden anreihen. Bildet ein Molekül von Tributylamin z. B. eine nahezu flache Scheibe, so wäre evtl. die Identitätsperiode des äußeren Ringes der Dicke der Scheibe entsprechend.

11. Liegen die Moleküle in den oben beschriebenen Flüssigkeiten in kleinen Gruppen geordnet? Und haben diese gitterähnliche Struktur?

Findet man in einer Flüssigkeit zwei, drei oder mehr Interferenzen molekularer Größenordnung, besteht zwischen ihren Identitätsperioden kein einfacher Zusammenhang und hängt die Größe dieser Identitätsperioden offensichtlich mit Dimensionen des Moleküls zusammen, so bestehen zwei Möglichkeiten.

Entweder die Moleküle liegen in kleinen Gruppen gittermäßig geartet, oder die Identitätsperiode entsteht im Moment, wo zwei Moleküle sich berühren, indem dann die gleiche Länge sich zweimal wiederholt; und die Berührungen sind dann in bevorzugten Richtungen besonders frequent — entsprechend Berührungen der Moleküle in verschiedenen Richtungen.

Bedenkt man aber, wie groß die Intensität dieser mehrfachen Flüssigkeitsinterferenzen ist, so führen doch beide Vorstellungen zu einem nur wenig verschiedenen Bilde. Die Intensität ist — wenn man sich die Schwärzung des breiten Kreises konzentriert denkt auf einen scharfen Kreis — durchaus von der gleichen Größenordnung wie die stärkeren Kristallinterferenzen organischer Verbindungen. Da im letztgenannten Falle die Identitätsperioden sicher von der gittermäßigen Anordnung der Moleküle herrühren, muß die Häufigkeit der Berührungen von zwei Einzelmolekülen (siehe oben) der Häufigkeit in einem Kristallgitter nahekommen, wo alle Moleküle einander in allen Richtungen berühren. Dann aber muß doch etwas wie gitterähnliche Anordnung vorliegen²⁰). Und die Moleküle müssen dann in zahllosen sehr kleinen, wahllos gerichteten Gruppen liegen, innerhalb derer eine gewisse Ordnung besteht; sonst müßte die Flüssigkeit optisch anisotrop, bzw. trübe sein, was sie nicht ist.

Daß die Flüssigkeit solche Gruppen paralleler Moleküle enthält, ist übrigens — wie schon erwähnt — eine direkte Folge des kleinen Betrages der Volumenzunahme beim Schmelzen (sobald die Moleküle als ausgesprochen scheibchenförmig oder stäbchenförmig und ihre Form als starr zu betrachten ist).

Eine wesentliche Klärung dieser Verhältnisse geht aus der Vergleichung mit den kolloidalen Lösungen hervor, deren Teilchen ausgesprochen stäbchenförmig sind (z. B. Vanadinpentoxydsol) oder ausgesprochen scheibchenförmig (z. B. gewisse Eisenoxydsol). Denn hier liegt ein ganz ähnliches Problem vor, nur daß die Teilchen zehn- bis hundertmal so groß sind wie die Moleküle organischer Flüssigkeiten und die Geschwindigkeit ihrer Bewegung (sogen. Brownsche Molekularbewegung) entsprechend kleiner. Bei diesen kolloidalen Lösungen

ist es nun eine bekannte Tatsache (Freundlich, Zocher u. a.), daß die Teilchen eine ausgesprochene Tendenz haben, sich in Gruppen paralleler Teilchen zu legen (in denen evtl. auch der Länge nach die Teilchen sich regelmäßig wiederholen). Zuweilen ist die Anordnung in Schichten so regelmäßig, daß im Lichte Interferenzerscheinungen entstehen. Schon diese Analogie fordert daher, daß bei den organischen Flüssigkeiten mit scheibchenförmigen und stäbchenförmigen Teilchen Ähnliches geschieht. Nur werden — wegen der viel größeren Intensität der Molekularbewegung — die Gruppen aus viel weniger Teilchen bestehen. Aber so wie eine solche kolloidale Lösung oft ganz aus Schlieren paralleler Teilchen besteht, wird auch die organische Flüssigkeit aus Gruppen paralleler (oder weitergehend geordneter) Teilchen bestehen. Hätten wir diese Erscheinung nicht schon auf Grund der Röntgeninterferenzen wahrscheinlich machen können, man müßte wegen der Analogie mit den kolloidalen Lösungen direkt nach ihr suchen²¹).

Andererseits besteht die Tatsache, daß bei vielen Flüssigkeiten mit annähernd kugelförmigen Molekülen die Keesomsche Beziehung recht gut stimmt. Möglicherweise ist auch diese (siehe unter 3.) schon ein Ausdruck für eine Anordnung in Gruppen mit (eventuell annähernd) regulärem oder hexagonalem Gitter. Möglicherweise aber ist sie bloß der Ausdruck der starken Raumbeschränkung im flüssigen Zustande durch den großen Wert des Innendruckes im Sinne van der Waals (von Tausenden Atmosphären). Die Moleküle haben dann so wenig Platz für ihre Bewegung, daß in den mittleren Lagen der Zentra der Moleküle doch eine Regelmäßigkeit entsteht, deren Ausdruck die Keesomsche Beziehung wäre. Ein hauptsächlichster Unterschied zwischen beiden Auffassungen ist, inwieweit auch die gitterbildenden Kräfte des kristallinen Zustandes bei der Gruppenbildung mithelfen. Das ist zwar wahrscheinlich, aber welchen Anteil sie dabei haben, wissen wir noch sehr ungenügend (siehe z. B. unter 9. die Wirkung des Sauerstoffs auf das Zustandekommen einer zweiten Interferenz²²).

Wie ich schon im Mai 1927 als vorläufiges Ergebnis meiner Untersuchungen über Flüssigkeitsinterferenzen beschrieben habe²³), sind diese beiden Prinzipien: Regelmäßigkeit in den mittleren Lagen der Zentra der Moleküle wegen Raumbeschränkung einerseits, Lage in Gruppen paralleler Moleküle bzw. in Gruppen mit gitterähnlichem Bau andererseits, die beiden Grundprinzipien, nach denen die Röntgeninterferenzen der Flüssigkeiten sich erklären lassen. Eine Diskussion, inwieweit jede der beiden Hypothesen gilt, wird bald an anderer Stelle gegeben werden.

Aber jetzt, wo ich die Versuchsergebnisse, aus welchen ich diese Schlüsse damals gezogen hatte, viel ausführlicher mitgeteilt und entwickelt habe als damals, tritt noch ein weiterer Zug stark hervor, den ich damals noch nicht in den Vordergrund gestellt habe, nämlich wie überraschende Einblicke in Form und Größe des Moleküls sich aus dem Stadium der Flüssigkeitsinterferenzen ergeben.

²⁰) Wie sich die Gruppen bei der organischen Flüssigkeit verhalten, wenn die Flüssigkeit strömt, läßt sich durch Vergleichung mit den kolloidalen Lösungen studieren (aber viel intensivere Molekularbewegung!).

²¹) Das Volumen der Flüssigkeit mit den Interferenzen zu vergleichen, hat höchstens dann Sinn, wenn fast alle Moleküle in den Gruppen liegen, welche die Interferenzen geben.

²²) Chem.-Ztg. 51, 384, unter 6. [1927].

²³) Eine wichtige Kontrolle dieser Auffassung wird es sein, festzustellen, welchen Einfluß die Temperatur auf die Spektra dieser Substanzen hat; bei genügend hoher Temperatur müßte der eine Ring geschwächt werden bzw. verschwinden. Solche Versuche sind im Gange und haben vorläufig durchaus das erwartete Ergebnis gehabt (z. B. bei Chinolin, Tripropylamin, gewissen Alkoholen usw.).

Der Flüssigkeitszustand bildet daher einen merkwürdigen Übergangszustand zwischen dem kristallisierten Zustand, in dem alle Moleküle genau nach einem Raumgitter geordnet liegen, und dem genügend verdünnten, gasförmigen Zustand, in dem sie regellos verteilt liegen werden. Der flüssige Zustand ist einerseits — wie vor allem J. D. v a n d e r W a a l s uns gelehrt hat — als ein Gas von großer Konzentration zu betrachten; das Gesetz der übereinstimmenden Zustände gilt mit guter Annäherung auch für die Flüssigkeiten. Andererseits besteht — wie wir jetzt gesehen haben — darin doch noch eine ziemlich weitgehende gitterähnliche Anordnung der Moleküle. Es ist also nicht ohne weiteres — wie die alte Vorstellung von v a n d e r W a a l s lehrte — der Flüssigkeitszustand im Wesen der gleiche wie der verdünnte gasförmige Zustand, sondern der Flüssigkeitszustand ist eben dadurch charakterisiert, daß in ihm das Prinzip des Aufbaues eines verdünnt-gasförmigen und eines kristallinen Körpers sich überlagern. Sobald ein Gas auf ein sehr kleines Volumen konzentriert wird — bei z. B. 1000 Atm. Druck wäre Ähnliches zu erwarten —, wird eben eine solche Anordnung in Gruppen paralleler oder gitterähnlich geordneter Moleküle auftreten. Eine solche Gruppenbildung charakterisiert meiner Meinung nach nicht einen neuen Aggregatzustand²⁰⁾, sondern eine solche tritt jedesmal auf, wenn eine Substanz mit starren scheibchen- oder stäbchenförmigen Molekülen sich in einem kleinen Volumen befindet, z. B. bei den Flüssigkeiten weit unter ihrer kritischen Temperatur. Welche Rolle die Kristallisationskräfte daneben spielen, ist — wie schon oben gesagt — noch näher zu untersuchen. Diese neue Vorstellung vom Bau der Flüssigkeiten wird sich auf vielen Gebieten aus-

²⁰⁾ Ich kann also Stewart u. Morrow (loc. cit.) nicht beipflichten, die solche Zustände als cybotaktische Zustände der Materie bezeichnen. Es liegen — meiner Ansicht nach — einfach flüssige Zustände bei stark anisodiametrischer Form des Moleküls vor (evtl. bei Anwesenheit polarer Gruppen).

wirken und zu grundsätzlich neuen Auffassungen vieler Erscheinungen, z. B. der Lösungen, führen²¹⁾.

12. Diese Ergebnisse stehen nur scheinbar im Widerspruch zu denen der präparativen Chemie.

Bekanntlich wird vielfach auf Grund der leichten Ringschließung angenommen, daß gerade Kohlenstoffketten in flachen Spiralen liegen, welche Spiralen bei fünf bis sechs Kohlenstoffatomen eben eine Windung gemacht haben. Diese und viele andere, wie z. B. die interessanten Versuche Boesekens mit der Borsäuremethode, brauchen keineswegs mit den vorhergehend entwickelten Ansichten im Widerspruch zu sein. Sobald man annimmt, daß ein kleiner Teil der Moleküle die erforderliche Form hat, der größere Teil so liegt, wie die Röntgenspektrographie angibt, ergänzen beide Methoden sich aufs glücklichste.

Die Versuche wurden im chemischen Laboratorium der Universität Amsterdam (Abt. Dr. E. H. Büchner) mit Unterstützung des Hoogewerff-Fonds ausgeführt.

Ich möchte nicht schließen, ohne den Forschern herzlich zu danken, welche mir wertvolle Präparate haben abtreten wollen. Ohne eine größere Anzahl Substanzen zu untersuchen, kann man keine genügend sicheren Schlüsse ziehen. Überhaupt müssen wir, eben weil etwas wie eine Gleichung mit mehreren Unbekannten vorliegt, sehr vorsichtig mit den Schlüssen sein. Aus diesem Grund veröffentliche ich viele längst gezogene Schlüsse erst jetzt. Um so dankbarer wäre ich, wenn Forscher auf dem Gebiete der präparativen Chemie mir weitere reine Substanzen in minimalen Mengen (im Notfall genügen 500 mg) abtreten wollten, sei es auf den in dieser Abhandlung behandelten Gebieten, sei es auf anderen, z. B. auf dem Gebiete der carbocyclischen und heterocyclischen Verbindungen. [A. 156.]

²¹⁾ Über die dabei auftretenden Erscheinungen hoffe ich bald ausführliche Mitteilungen zu machen.

Beiträge zur Kenntnis der Vitriolherstellung, III.

Untersuchungen über das System Zinkvitriol-Schwefelsäure-Wasser.

Von G. AGDE und F. SCHIMMEL.

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 23. Februar 1928.)

Angabe der Löslichkeitsisothermen für das Existenzgebiet des Zinkvitriols in schwefelsaurer Lösung und Darstellung der Ausbeuteerhöhung durch Kristallisation aus saurer Lösung.

Als Fortsetzung der in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeiten^{1, 2)} über die quantitativen Verhältnisse und Bedingungen bei der Vitriolherstellung werden in der nachstehenden Arbeit die quantitativen Unterlagen für Zinkvitriolgewinnung aus saurer Lösung beschrieben.

Zinkvitriol wird außer durch sulfatisierendes Rösten von schwefelhaltigen Zinkerzen, Auslaugen des Röstgutes und darauffolgendes Kristallisieren der eingedampften Lösung auch durch Lösen von Zink, zumeist Zinkabfällen, oder aufbereiteten, löslichen Zinkerzen, in Säure und darauffolgender Abkühlungskristallisation der neutralen heißen Lösungen hergestellt. Über das Existenzgebiet des Zinkvitriols in saurer Lösung in Abhängigkeit von der jeweiligen Salz- und Säurekonzentration einerseits und der Temperatur andererseits fehlen bisher quantitative Angaben.

Die Untersuchungen sind ganz entsprechend denjenigen über Kupfervitriol durchgeführt worden; bezüglich der Einzelheiten wird auf die Veröffentlichung über⁴⁾ die Kupfervitriolgewinnung aus saurer Lösung²⁾ verwiesen.

Als Untersuchungsmaterial ist reinstes Zinkvitriol von Merck benutzt worden. Die Schwefelsäure ist ebenfalls rein gewesen. Besonderer Wert ist darauf gelegt worden, daß auch das benutzte destillierte Wasser frei war von Ammoniakverbindungen. Zur Analyse wurde das Zink elektroanalytisch aus ätzalkalischer Lösung auf verkupfter Platin- oder Platinschale niedergeschlagen. Die Bestimmung der SO_4 -Ionen erfolgte gewichtsanalytisch.

Die Feststellung der Löslichkeitsisothermen ist bei Temperaturen von -10° , $+0^\circ$, $+10^\circ$, $+20^\circ$, $+30^\circ$, $+39^\circ$ erfolgt.

Die Festlegung der Umwandlungslinie war durch die Bestimmung der Unstetigkeitspunkte auf der Kurve der

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 851 [1926].

²⁾ Ebenda 40, 374 [1927].