

Zeitschrift für angewandte Chemie

44. Jahrgang, S. 525—540

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 449

20. Juni 1931, Nr. 25

ZU CARL GLASERS 90. GEBURTSTAG AM 27. JUNI 1931.

Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. Carl Glaser, Geheimer Hofrat, ehemals Mitglied des Vorstandes der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, von 1912 bis 1920 Vorsitzender des Aufsichtsrates, verkörpert in seinem Entwicklungsgang und Lebenswerk die klassische Epoche der deutschen Chemie in ihrer Verbindung mit der Industrie: Als Schüler Liebigs wurde Glaser Assistent bei Kekulé und er veröffentlichte als Privatdozent in Bonn bedeutungsvolle Arbeiten über Derivate der Zimtsäure. Als er dann im Jahre 1869 in die B.A.S.F. eingetreten war, schuf er, anschließend an Graebe und Liebermanns Synthese des Dioxyanthrachinons und H. Caros Darstellung der Anthrachinonsulfosäure, in zehnjähriger Tätigkeit erfindend und organisierend das Alizaringebiet. Den gesamten, insbesondere durch die Azofarben gewaltig vermehrten Fabrikbetrieb leitete Glaser von 1883 ab zusammen mit H. Bruneck bis zu der Zeit, wo das Indigoproblem begann, technisch auszureifen. Hervorragende Männer, wie A. Bernthsen, P. Julius, R. Knietsch, S. Vischer, waren seine Mitarbeiter.

Von berufener Seite¹⁾ sind Einzelheiten dieses Lebensbildes gegeben worden, und man erkennt aus ihm den innigen Zusammenhang zwischen Wissenschaft und Technik, der Deutschlands Teerfarbenindustrie in die Weltwirtschaft hinein, und zur Erfüllung einer Kulturmission emporgehoben hat.

Wir grüßen darum in Ehrerbietung Carl Glaser als einen der Männer, welche durch hohe Gaben des Geistes und des Charakters eine große vaterländische Industrie so fest begründeten, daß sie den Stürmen der Jetzzeit standzuhalten vermochte.

Verein deutscher Chemiker.

¹⁾ R. Anschütz u. C. Müller: Zu Carl Glasers 85. Geburtstag, Ztschr. angew. Chem. 40, 273 [1927].

Neuere Fortschritte bei der interferometrischen Bestimmung der Molekülgestalt. II.¹⁾

Von Prof. Dr. H. MARK,
I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. 31. März 1931)

4. Gleichwertigkeitsfragen.

Häufig ist es von Interesse, zu wissen, ob zwei an einem Molekül befindliche Atome desselben Elementes gleichartig gebunden sind oder nicht; es sei daher hier etwas näher auf die Möglichkeit derartiger Angaben eingegangen. Bei der chemischen Behandlung solcher Fragen schließt man auf eine chemische Gleichartigkeit von Substituenten, z. B. des Benzols oder des Naphthalins, aus ihrem Verhalten bei verschiedenartigen Reaktionen und aus den Eigenschaften der dabei entstehenden Produkte. Da es nur ein Monochlor-, ein Monobrombenzol usw. gibt, erklärt man die sechs Wasserstoffatome des Benzolringes für chemisch gleichartig. Bei der Röntgenuntersuchung kristallisierter Stoffe lassen sich ebenfalls gewisse Aussagen über die Gleichwertigkeit von Atomen oder Atomgruppen machen; sie beziehen sich aber auf die kristallographische Gleichwertigkeit im Gitter. Diese beiden Begriffe sind einander zwar nahe verwandt, decken sich aber nicht vollständig. Es gibt Atome oder Atomgruppen, die sich im festen Zustand in kristallographisch gleichwertigen Lagen befinden und chemisch doch nicht gleichartig sind, und es gibt solche, welche im freien Zustand des Moleküls chemisch gleichartig sich verhalten und doch im Gitter der kristallisierten Substanz nicht gleichwertige Positionen einnehmen. Eine oberflächliche Identifizierung der beiden Begriffe der chemischen Gleichartigkeit und der kristallographischen Gleichwertigkeit kann daher zu falschen Schlüssen führen.

Ausnahmen in der ersten Richtung liegen bei allen Mischkristallen mit statistischer Verteilung der einander vertretenden Atome vor. Wenn man z. B. in das flächenzentrierte kubische Gitter des Silbers allmählich Gold-

atome einfügt, so treten diese an kristallographisch gleichwertige Stellen, und im Röntgenogramm erhält man nur durch eine geringfügige homogene Veränderung der Gitterkonstanten Kunde darüber, daß sich an dem ursprünglichen Silberkristall überhaupt etwas geändert hat. Die Symmetrieverhältnisse des Gitters aber, und daher auch die Röntgenogramme, lassen die einzelnen Punktlagen des flächenzentrierten Elementarkörpers nach wie vor als kristallographisch gleichwertig erscheinen, obwohl sie in unregelmäßiger Abwechslung von Silber- und Goldatomen besetzt werden, die chemisch bestimmt nicht gleichartig sind. Auch bei den Molekülgittern organischer Substanzen kennt man zahlreiche ähnliche Fälle isomorpher Mischkristallbindung. So treten sich z. B. Azobenzol und Stilben im Kristall in derselben Weise, so daß man aus der röntgenographischen Untersuchung eines solchen Mischkristalles nicht entscheiden kann, an welcher Stelle ein Azobenzolmolekül sich befindet und an welcher ein Stilbenmolekül liegt. Trotzdem sind beide Moleküle natürlich chemisch erheblich verschieden.

Hier bewirkt es der statistische Charakter der Substitutionen, daß die strenge Gültigkeit des kristallographischen Gleichwertigkeitsbegriffs verwischt wird, und eine solche statistische Einlagerung erfolgt erfahrungsgemäß immer dann, wenn die einander vertretenden Atome oder Moleküle sowohl in ihrer Größe und Form als auch in ihren Kraftwirkungen auf die Kristallisationspartner — also in ihren permanenten Dipol- oder Quadrupolmomenten, in ihrer Polarisierbarkeit usw. — sehr ähnlich sind. In solchen Fällen kann es vorkommen, daß chemisch verschiedene Individuen kristallographisch nicht mehr als verschieden registriert werden, weil die für den Kristallbau in Frage kommenden Eigenschaften einander zu ähnlich sind.

¹⁾ Abschnitt I siehe diese Ztschr. 44, 125 [1931].

Andererseits gibt es Fälle, in denen sich kristallographisch ungleichwertige Atome als chemisch gleichwertig erweisen. Es ist schon bei der Besprechung der Methanderivate erwähnt worden, daß im monoklin kristallisierenden CBr_4 die vier Bromatome eines Moleküls kristallographisch nicht gleichwertig sind, weil beim Zusammentreten zum Gitter wahrscheinlich immer je zwei CBr_4 -Moleküle unter gegenseitiger Deformation ein dimeres Molekül bilden, während im gasförmigen Zustand ein chemischer Unterschied zwischen den vier Bromatomen des isolierten CBr_4 -Moleküls nicht gemacht werden kann. Dasselbe ist auch beim Benzol der Fall. Die röntgenographische Strukturbestimmung ergibt, daß im Gitter nicht alle sechs Wasserstoffatome des Ringes gleichwertige kristallographische Lagen einnehmen, sondern daß immer nur je zwei zueinander in p-Stellung befindliche Atome auch im Kristallgitter gleichwertig sich verhalten. Hier differenziert also die kristallographische Feststellung genauer als die chemische und läßt Dinge als verschieden erscheinen, welche in gasförmigem Zustand bei der chemischen Substitution als gleichwertig sich erweisen. Dieses Verhalten ist immer dann zu erwarten, wenn die im freien Zustand chemisch gleichartigen Atome oder Atomgruppen bei der Kristallisation eine Veränderung erfahren, wenn also das kristallisierende Molekül beim Festwerden durch die größere Nähe benachbarter Moleküle deformiert wird, wie sich dies beim CBr_4 durch die Bildung von Dipolmolekülen äußert und beim Benzol durch den Symmetrieverlust des einzelnen Moleküls kundtut.

Zusammenfassend kann man also sagen: Die Behauptung, daß zwei Substituenten eines Moleküls im freien Zustand chemisch ungleichartig sein werden — weil sie es im kristallisierten Zustand sind —, ist im allgemeinen nicht berechtigt. Die Behauptung, daß sie chemisch gleichartig sind, weil sie kristallographisch gleichwertig gefunden werden, ist immer dann gewagt, wenn die Möglichkeit von Mischkristallbildungen vorliegt. Einige Fälle von chemischem Interesse seien hier kurz angeführt:

Harnstoff ist chemisch in zwei Formen möglich (Abb. 1): in der normalen und in der Iso-Form. Im



Abb. 1.

Kristallgitter des reinen Harnstoffs sind, wie schon erwähnt, die beiden NH_2 -Gruppen kristallographisch gleichwertig, woraus gefolgt wurde, daß der Harnstoff im festen Zustand in der normalen Form 1 vorliegt²⁾. Dieser Schluß ist recht wahrscheinlich, aber nicht absolut bündig, denn die Röntgenanalyse schließt z. B. nicht aus, daß 10 oder 15% Isoharnstoff als Mischkristallpartner vorhanden seien. Die beiden Atomgruppen HO und NH₂, bzw. O und NH unterscheiden sich nämlich in ihrem Beugungsvermögen für Röntgenstrahlen zu wenig, um aus den Intensitätsverhältnissen die Anwesenheit etlicher Prozente der Iso-Form sicher erkennen zu können. Günstiger liegen die Verhältnisse beim Thioharnstoff, wo die Strukturanalyse auch zu der Behauptung kommt³⁾, daß die beiden NH_2 -Gruppen gleichwertig sind, weil hier wegen der größeren Verschiedenheit von N und S die Intensitäten eine andere Interpretation recht unwahrscheinlich machen.

²⁾ Ztschr. Physik 16, 1 [1923]; St. B. Hendricks, Journ. Am. chem. Soc. 50, 2455 [1928].

³⁾ St. B. Hendricks, Journ. Am. chem. Soc. 50, 2455 [1928].

Beim Tetraniromethan läßt sich mit erheblicher Sicherheit behaupten, daß im Gitter nur drei Nitrogruppen einander gleichwertig sind, während die vierte als ONO-Gruppe vorliegt. Hier wird aus der kristallographischen Ungleichwertigkeit auf eine chemische Ungleichartigkeit geschlossen, die sich hier durch die Annahme einer Deformation in festem Zustand nicht erklären ließe, denn in diesem Fall erstreckt sich die kristallographische Aussage auch auf die Eigensymmetrie des Substituenten selbst: die vierte NO_2 -Gruppe muß trigonale Symmetrie haben, was nur möglich ist, wenn sie die Form ONO hat. Die Ungleichwertigkeit im Kristallgitter läßt sich also hier durch eine Deformation des Tetraederwinkels am Zentralatom nicht erklären, sondern verlangt eine ganz bestimmte Vorstellung über die Struktur des einen Substituenten.

Von chemischem Interesse sind ferner die Folgerungen, die man aus dem Studium der Struktur der Formiate ziehen kann⁴⁾. Der Feinbau ist durch ein Ionengitter charakterisiert, welches aus einwertig positiven Alkalionen und einwertig negativen Ionen des Säurerestes besteht. Die Lage der Schwerpunkte dieser beiden Komponenten läßt sich aus den Symmetriebedingungen und den Intensitäten genau bestimmen; die Eigensymmetrie der Säureionen ist ebenfalls bekannt. Aus ihr geht hervor, daß die beiden O-Atome der Carboxylgruppe kristallographisch gleichwertige Lagen einnehmen. Nach dem Abdissoziieren des Alkalions, welches im Gitter eine selbständige Rolle spielt, ist ein Unterschied in der Bindung zwischen den beiden O-Atomen röntgenographisch nicht mehr festzustellen.

Man kann diesen Befund in verschiedener Weise auswerten. Zunächst könnte man im Anschluß an die Erfahrungen bei Mischkristallen sagen, daß der Unterschied zwischen dem einfach und zweifach gebundenen Sauerstoff in der Carboxylgruppe nicht groß genug ist, daß die Symmetriebedingungen hierdurch genügend stark verletzt werden. Die kristallographische Symmetrie zeigt also ähnlich wie in Mischkristallen hier zwei Bindungen als gleichwertig an, obwohl sie in Wirklichkeit gar nicht chemisch gleichartig sind. Dieser Ausweg scheint aber nicht sehr verlockend zu sein, denn der Unterschied zwischen der räumlichen Packungsdichte im Falle der einfachen und der Doppelbindung ist relativ groß, und man weiß aus anderen Fällen, daß die Symmetrieverhältnisse eine derartig starke Abweichung im Molekülbau meistens anzeigen.

Es bietet sich aber noch ein anderer Weg zum Verständnis des experimentellen Befundes. Im Sinne der Quantenmechanik ist für die Doppelbindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff eine bestimmte Anordnung der äußersten Elektronen dieser beiden Atome charakteristisch, und ebenso ist für die einfache Bindung eine gewisse Struktur der Ladungshülle kennzeichnend. Wenn

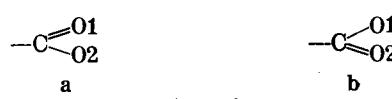


Abb. 2.

in einem bestimmten Augenblick die in Abb. 2a schematisch dargestellte Konfiguration vorherrscht, also das Sauerstoffatom 1 doppelt und das Sauerstoffatom 2 einfach gebunden und ionisiert ist, dann ist dieser Zustand energetisch gleichberechtigt mit einer Konfiguration, die das Sauerstoffatom 2 doppelt und das Sauerstoffatom 1

⁴⁾ Diese Untersuchungen sind von R. K. Andress ange stellt worden, der uns seine Ergebnisse freundlicherweise mitgeteilt hat.

einfach gebunden enthält. Zwei energetisch gleichberechtigte Zustände, die durch eine Energieschwelle voneinander getrennt sind, gehen aber nach den Gesichtspunkten der Wellenmechanik dauernd ineinander über, so daß jeder einzelne nur relativ kurze Zeit erhalten bleibt. Wie rasch dieser Wechsel erfolgt, das hängt davon ab, ob die Massen, welche zur Verwirklichung der Umlagerung ihren Platz verändern müssen, groß oder klein sind, und ob die dazwischenliegende Energieschwelle hoch ist oder niedrig. In dem vorliegenden Fall brauchen nur Elektronen, also leichte Gebilde, ihren Ort zu verändern, und das Maß der Ortsveränderung erstreckt sich nur auf wenige Zehntel Ångström. Man kann daher ganz grob abschätzen, daß ein solcher Austausch verhältnismäßig häufig vor sich gehen wird, so daß eine bestimmte Konfiguration nur sehr wenig lange in reiner Form erhalten bleibt. Nach dieser Vorstellung würden im Gitter die beiden Konfigurationen a und b der Abb. 2 dauernd einander abwechseln, ein Zustand, der durch die Symmetrie natürlich als Gleichheit der beiden Bindungen angezeigt werden müßte, wie es in der Tat auch der Fall ist. Eine solche Interpretation würde in Analogie stehen zu der schon erwähnten Paulingschen Auffassung über die Rotation des Methanmoleküls im Gitter und hängt auch mit einer später noch bei den Ammoniumalkylhaloiden zu besprechenden Anomalie zusammen.

5. Verbindungen mit langen Ketten.

Die Erforschung der Moleküle, welche aus langen Ketten bestehen, ist ein besonders eindrucksvolles Beispiel für die in der Einleitung hervorgehobene kombinierte Arbeitsweise auf dem Gebiet der Strukturuntersuchungen: Das Studium einer einzigen Verbindung lieferte meist nicht genug Anhaltspunkte, um bis zu denjenigen Aussagen vorzudringen, die für den Chemiker interessant sind, aber bei der systematischen Untersuchung einer größeren Gruppe homologer oder sonstiger verwandter Verbindungen traten bald charakteristische Unterschiede in den Diagrammen auf, welche zunächst die wichtigsten Züge des Aufbaues dieser Substanzen hervortreten ließen und unter Zuhilfenahme der Raumerfüllungsbetrachtungen ein erstes grobes Bild von ihrem Aufbau gaben. Zu Beginn arbeitete man mit Pulvern, später gelang es, Einkristalle zu züchten und mit ihrer Hilfe die experimentelle Aufklärung erheblich weiterzutreiben. Im Laufe von 10 Jahren haben schließlich die auf diesem Gebiet arbeitenden Forscher, in allererster Linie Sir William Bragg und seine Mitarbeiter⁶⁾, ein so großes und exaktes Tatsachenmaterial ansammeln können, daß man heute über den Aufbau der langkettigen Verbindungen beinahe am besten von allen organischen Substanzen orientiert ist.

a) Kohlenwasserstoffe, besonders gesättigte Paraffine.

Die ersten Versuche wurden von Piper, Brown und Dymont im Jahre 1925 an sieben Komponenten eines Paraffinwachsens angestellt⁶⁾), die durch Fraktionierung erhalten worden waren. Die mittleren Kohlenstoffzahlen dieser nicht ganz reinen Produkte betragen:

$$n = 23, 24, 25, 28, 30, 31 \text{ und } 32;$$

sie sind aber wohl nur als Durchschnittszahlen zu werten. Die einzelnen Individuen waren sicher nicht im che-

⁶⁾ Die sehr umfangreiche Literatur ist am besten in dem bereits erwähnten ausführlichen Strukturbericht von P. P. Ewald und C. Hermann nachzulesen.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 127, 2194 [1925].

mischen Sinne rein. Außerdem wurden $C_{30}H_{62}$ und $C_{31}H_{66}$ untersucht, die auf synthetischem Weg in höherer Reinheit erhalten worden waren. Die Diagramme ließen sofort einen besonders charakteristischen Zug erkennen: ein bestimmter Netzebenenabstand d_1 ändert sich systematisch mit der Molekülzahl der Ketten, die anderen bleiben so gut wie unverändert. Das ist deutlich in der

Tabelle 1.

Substanz	Schmelzpunkt in °C	d_1	d_2	d_3	d_4
C_5H_{12}		10,3	4,31	3,35	.
C_6H_{14}		11,6	4,26	3,51	.
C_8H_{18}		15,0	4,36	3,50	.
...	
$C_{17}H_{36}$	23	24,3	4,25	3,93	2,54
$C_{18}H_{38}$	28	25,9	—	4,0	—
$C_{19}H_{40}$	32	26,9	4,22	3,84	2,52
$C_{20}H_{42}$	37	28,0	—	3,90	—
$C_{21}H_{44}$	41	29,5	4,17	3,77	2,50
$C_{22}H_{46}$	—	30,6	—	—	—
$C_{23}H_{48}$	47	32,2	—	—	—
$C_{24}H_{50}$	51	33,1	4,18	3,80	2,50
$C_{25}H_{52}$	49	34,3	4,23	3,93	2,33
$C_{26}H_{54}$	52	35,6	4,44	3,88	2,44
$C_{27}H_{56}$	60	37,1	4,17	3,77	2,51
$C_{28}H_{58}$	55	37,8	—	—	—
$C_{29}H_{60}$	57(?)	39,4	4,24	3,73	2,56
$C_{30}H_{62}$	—	—	—	—	—
$C_{31}H_{64}$	69	43,0	4,14	3,74	2,49
$C_{32}H_{66}$	—	42,7(?)	—	—	—
$C_{33}H_{68}$	—	—	—	—	—
$C_{34}H_{70}$	—	—	—	—	—
$C_{35}H_{72}$	74	47,7	—	—	—
...					
$C_{60}H_{122}$	—	78,2	—	—	—

Tabelle 1 zu sehen, in der eine Reihe von experimentellen Daten zusammengestellt ist. In der Abb. 3 ist

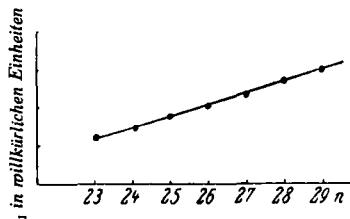


Abb. 3.

zum Ausdruck gebracht, daß die Änderung des einen — besonders großen — Netzebenenabstandes sehr genau proportional der Molekülzahl erfolgt. Daraus wurde geschlossen, daß die Ketten parallel derjenigen Richtung liegen, entlang welcher dieser große Netzebenenabstand gemessen wird. Ein Vergleich mit der Raumbeanspruchung eines einzelnen C-Atoms, wie sie sich aus dem Diamanten oder dem Graphit errechnet, zeigt, daß die Kette nicht durch geradlinige Aneinanderfügung von Kohlenstoffatomen entstanden sein kann, sondern als Zickzackkette aufgefaßt werden muß, in der der Tetraederwinkel im Sinne der Stereochemie angenähert gewahrt bleibt. Diese ersten Versuche sind an polykristallinem Material von mäßiger Reinheit angestellt worden, eine vollständige Gitterbestimmung bis zur Lokalisierung der einzelnen Atome war nicht möglich und das Ergebnis dieser ersten Bemühungen daher nur von beschränkter Sicherheit.

In den nächsten Jahren wurde aber dieses Gebiet nach jeder Richtung hin ausgebaut. McLean und Plummer⁷⁾ untersuchten die Kohlenwasserstoffe von

⁷⁾ Trans. Roy. Soc. Can. 21, 99 [1926].

C₅ bis C₈, Müller und Saville⁸⁾ studierten die aus den Ketonen in großer Reinheit hergestellten Verbindungen C₁₈ und C₂₀. Der wichtige Schritt einer vollständigen Strukturbestimmung an Einkristallen gelang J. Hengstenberg⁹⁾ beim Kohlenwasserstoff C₃₅H₇₂ und A. Müller¹⁰⁾ bei der Verbindung C₂₀H₄₀. Insgesamt gestalten diese Versuche, heute ein sehr genaues Bild vom Aufbau der Paraffine zu entwerfen: Die Paraffinketten sind im Gitter reine Transketten (Zickzackketten), deren Zickzackwinkel dem Tetraederwinkel nahekommt; sie liegen parallel der c-Achse der rhombischen bzw. monoklinen Zelle. Die Verbindungen mit ungerader C-Atom-Zahl sind rhombisch, die Identitätsperiode entspricht der doppelten Moleküllänge, die geradzahligen sind monoklin, die Identitätsperiode entspricht dem einfachen Molekül. Der Grund für diesen Unterschied ist in Abb. 4 deutlich gemacht. Eine geradzahlige Kette (Abb. 4 b) hat als Eigensymmetrie ein Symmetriezentrum zwischen den beiden mittleren C-Atomen 1 und 1'. Fügt man, entsprechend dem in Abschnitt I erwähnten Bauprinzip, zwei solcher Ketten wiederum durch ein Symmetriezentrum zusammen

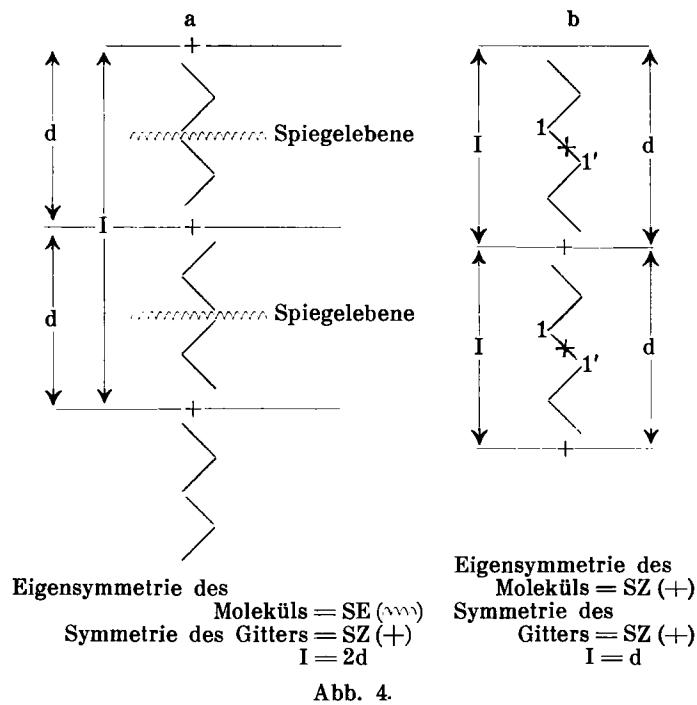


Abb. 4.

(Abb. 4b), so erhält man ein Gitter von monokliner Symmetrie, in dem die Identitätsperiode gleich der Moleküllänge ist. Eine ungeradzahlige Kette (4 a) kann nicht die Symmetrie eines Zentrums besitzen, sondern ist durch eine Spiegelebene charakterisiert, welche durch das mittlere C-Atom hindurchgeht. Wendet man wiederum das Bauprinzip des Symmetriezentrums an, dann erhält man, wie die Abb. 4a zeigt, eine (rhombische) Struktur, bei welcher die Identitätsperiode aus zwei Molekülen gebildet wird.

Zahlenmäßig ergab sich folgendes: Der Querschnitt einer Kohlenwasserstoffkette beträgt 18,5 Å², der vertikale Abstand einer CH₂-Gruppe zur übernächsten 2,54 Å, der kürzeste Abstand zwischen zwei Methylengruppen benachbarter Moleküle 3,6–3,9 Å. Die Lücke zwischen den Ebenen der obersten Methylgruppen einer Schicht und den untersten Gruppen der nächsten

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 127, 599 [1925].⁹⁾ Ztschr. Krystallogr. Mineral. 67, 583 [1928].¹⁰⁾ Proceed. Roy. Soc. London 120, 437 [1928].

Schicht ist 3,0–3,1 Å. Der Abstand zweier aufeinanderfolgender Molekülen ist etwa 4 Å. Die chemischen Vorstellungen über die Struktur der einfachen Paraffine werden hierdurch völlig bestätigt und durch zahlreiche quantitative Angaben bereichert.

b) Fettsäuren und verwandte Verbindungen.

Auch hier sind zunächst die Substanzen in Pulverform als dünne, auf Glasplättchen aufgeschmolzene Filme untersucht worden, und zwar meist von den gleichen Forschern, welche das Studium der Paraffine be-

Tabelle 2.

Zahl der C-Atome	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄
1	5,19	—	—	—
2	6,66	—	—	—
3	6,75	4,03	—	—
4	9,65	4,09	—	3,65
5	10,1	—	—	—
6	14,6	4,14	—	3,65
7	16,4	4,29	3,97	3,70
8	19,0	4,14	—	3,65
9	22,9	4,22	3,97	3,71
10	23,3	4,14	—	3,73
11	25,8	—	—	—
12	27,0	4,11	—	3,68
13	—	—	—	—
14	32,2	4,12	—	3,72
15	36,2	4,00	—	3,76
16	34,7(?)	4,08	—	3,65
17	—	4,05	—	3,77
18	38,7	4,05	—	3,62
19	43,8	—	—	—
20	44,2	—	—	—
21	—	—	—	—
22	47,8	4,10	—	3,66
23	55,0	—	—	—
25	63,0	—	—	—
27	65,5	—	—	—
31	73,5	—	—	—
32	74,0	—	—	—

trieben haben¹¹⁾. Tabelle 2 gibt einige der bisher untersuchten Fettsäuren mit einigen gemessenen Netzebenenabständen wieder. Man sieht, daß wiederum ein Abstand hervorgehoben ist und proportional der C-Atom-Zahl ansteigt, während die anderen — kleineren — Abstände praktisch von der Kettenlänge unabhängig sind. Auch diese Beobachtungen sprechen wiederum für gerade Zickzackketten, welche bei gesättigten Säuren eine durchlaufende Transbindung im Kristall zur Folge haben.

Auch bei den Säuren wurden im Laufe der Zeit durch den Übergang zu Einkristallen vollständige Strukturbestimmungen möglich, aus denen die zahlenmäßigen Angaben mit voller Sicherheit abgeleitet werden konnten. Dieser wichtige Schritt gelang hier A. Müller¹²⁾ bei der Stearin-, Bromstearin-, Stearol- und Behenolsäure sowie R. Brill und K. H. Meyer¹³⁾ bei der Laurinsäure. Der Feinbau der einfachen gesättigten einbasischen Fettsäuren ist in der Abb. 5 an dem letzteren Beispiel dargestellt, zu welchem noch folgende Angaben hinzugefügt seien: Je zwei Moleküle bilden die Identitätsperiode, sie kehren einander die Carboxylgruppen zu und sind offenbar durch die von

¹¹⁾ Z. B.: S. H. Piper u. E. Grindley, Proceed. physical Soc., London 35, 269 [1923]; A. Müller, Journ. chem. Soc. London 123, 2043, 3156 [1923]; R. E. Gibbs, ebenda 125, 2622 [1924]; J. J. Trillat, Ann. Physique 6, 5 [1926] u. and.¹²⁾ Proceed. Roy. Soc. London 114, 542 [1927].¹³⁾ Ztschr. Krystallogr. Mineral. 67, 570 [1928].

diesen Gruppen ausgehenden starken Dipolkräfte aneinander relativ fest gebunden. Es ist ja bekannt, daß solche Fettsäuren auch in verdünnter Lösung bei der Molekulargewichtsbestimmung ein dimeres Verhalten zeigen können. Die mit der Methylgruppe besetzten Enden sind einander ebenfalls zugekehrt und bilden die Gleitflächen der blättchenförmigen Kristalle. Dies ist durchaus zu erwarten, denn die Gitterkräfte, welche von der an sich gesättigten und wenig polarisierbaren Methylgruppe ausgehen, sind erfahrungsgemäß klein.

Der Querschnitt einer Fettsäurekette beträgt etwa 20 \AA^2 , eine Zahl, die mit

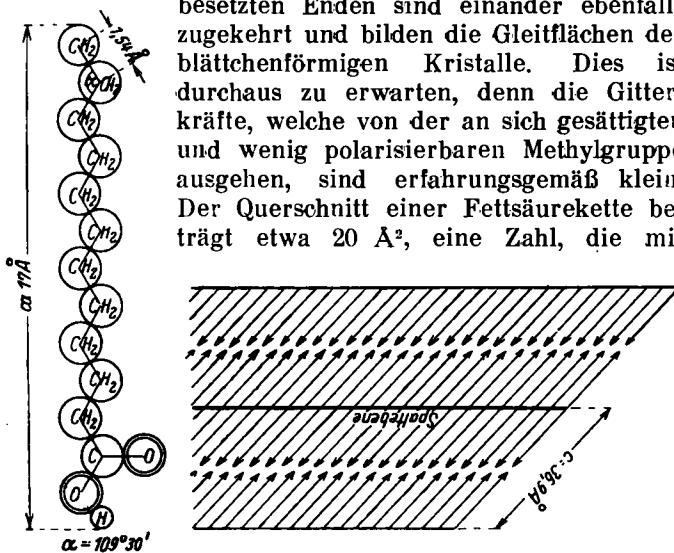


Abb. 5.

den von Langmuir bei der Untersuchung von Fettsäurefilmen auf Flüssigkeiten gefundenen gut übereinstimmt. Die Ketten stehen im Gegensatz zu den Paraffinen auf der Gleitebene des Kristalles nicht senkrecht, sondern bilden mit ihr einen mehr oder weniger spitzen Winkel, der auch in der Abb. 5 deutlich zu erkennen ist. Er ist besonders bei den Einkristalluntersuchungen genau festgestellt worden und beträgt zum Beispiel bei der Laurinsäure etwa 50° , bei der Stearinsäure etwa 63° .

Von großem Interesse ist die Tatsache, daß man je nach Art der Aufbringung der Präparate auf die Glasplatte — Temperatur, Druck, Vorbehandlung der Glasplatte — verschiedene Neigungswinkel der Ketten gegen die Gleitebene erhalten kann. Die meisten der untersuchten Säuren treten in mehreren Modifikationen

Tabelle 3.

Zahl der C-Atome n	Großer Netzebenen- abstand
8	23,7
9	25,2
10	27,2
12	32,1
14	34,6
15	36,8
16	38,5
17	40,4
19	43,7

auf, die sich durch verschiedene Netzebenenabstände, d. h. durch verschiedene Neigungswinkel der Ketten unterscheiden¹⁴⁾.

Sehr schön hat J. J. Trillat¹⁵⁾ den Oxydationsvorgang bei verschiedenen olefinischen Säuren durch die Messung von Netzebenenabständen verfolgen können. Ölsäure selbst, auf poliertes Blei ganz dünn aufgetragen, liefert sofort ein Diagramm, für das ein Abstand d von $29,8 \text{ \AA}$ charakteristisch ist. Nach Verlauf einiger

¹⁴⁾ Vgl. S. H. Piper, T. Malkin, H. E. Austin, Journ. chem. Soc., London 129, 2310 [1926].

¹⁵⁾ C. R. 180, 280, 1829, 1838 [1925].

Stunden tritt daneben ein zweites Diagramm mit d = $37,5 \text{ \AA}$ auf und verdrängt das erste mit der Zeit vollständig. Wahrscheinlich handelt es sich um ein oberflächlich gebildetes Bleisalz eines Oxydationsproduktes der Ölsäure. Auch die Linolsäure gibt auf Bleiunterlage gute Diagramme mit einem Netzebenenabstand von $37,1 \text{ \AA}$. Nach einigen Stunden wird ein weiterer Netzebenenabstand von $49,2 \text{ \AA}$ sichtbar, und nach 10 bis 15 Stunden verschwinden sämtliche Röntgenreflexe. Auch bei der Linolensäure wurden ähnliche Effekte beobachtet. Es handelt sich hier wohl um eine durch die Oxydation hervorgerufene Verknüpfung mehrerer Ketten, die den größeren Netzebenenabstand bewirkt. Bei fortschreitender Polymerisation geht dann die gittermäßige Ordnung vollständig verloren.

Neben den Säuren wurden die Kaliumsalze vom Formiat bis zum Lignocerat (C_{24})¹⁶⁾ untersucht. Man erhielt zwei Reihen: neutrale und saure Salze; die letzteren sind wohl als Mischkristalle zwischen dem neutralen Salz und der Säure im Verhältnis 1:1 aufzufassen. Wiederum nehmen die Netzebenenabstände in einer Richtung proportional der Kettenlänge zu, während die übrigen praktisch konstant bleiben. Auch über die Ester liegt eine Reihe von Versuchen vor, die ein ähnliches Ergebnis brachten¹⁷⁾. Besonders ausführlich sind die gemischten Ketone von Saville und Shearer¹⁸⁾ studiert worden. Es zeigte sich, daß die Moleküllänge linear mit der Gesamtzahl der C-Atome geht und von der Lage der Carbonylgruppe in der Kette nur unwesentlich beeinflußt wird. Die Netzebenenabstände entsprechen im allgemeinen der Länge eines einzigen Moleküls, nur bei den Methylketonen bilden zwei Moleküle die Identitätsperiode. Offenbar wirkt die Endgruppe $COCH_3$ in ähnlicher Weise wie die Carboxylgruppe bei den einbasischen Fettsäuren.

Eine vom chemischen Standpunkt interessante Feststellung konnte R. Robinson¹⁹⁾ bei der Wasseranlagerung an Stearolsäure machen. Es kommen hier die beiden Formeln in Betracht:

1. $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH$ und
2. $CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot CO \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$

Die beiden Produkte wurden synthetisch rein hergestellt und ihr Diagramm mit dem Diagramm des Hydratationsproduktes der Stearolsäure quantitativ verglichen. Es ergab sich, daß die Intensitäten des letzteren in der Mitte zwischen denen der synthetischen Substanzen liegen, woraus der Schluß gezogen wird, daß bei der Wasseranlagerung an die dreifache Bindung etwa gleiche Teile der beiden möglichen Isomeren 1 und 2 entstehen.

Die Aufklärung des Feinbaues der Dicarbonsäuren ist ebenfalls bis zum Studium von Einkristalldiagrammen gefördert worden und umfaßt²⁰⁾ die Säuren bis zu n = 34. Sowohl bei den freien Säuren als auch bei den Estern entspricht der Netzebenenabstand stets einem einzigen Molekül. Auch hier deuten alle bisherigen Ergebnisse auf ebene Zickzackketten, deren Größenverhältnisse quantitativ mit den bereits geschilderten übereinstimmen. So ist zum Beispiel der Abstand zweier nicht un-

¹⁶⁾ S. H. Piper, Journ. chem. Soc., London 135, 284 [1929].

¹⁷⁾ G. Shearer, Journ. chem. Soc., London 123, 3152 [1923].

¹⁸⁾ Journ. chem. Soc., London 127, 591 [1925].

¹⁹⁾ Nature 116, 45 [1925].

²⁰⁾ A. R. Normand, J. M. D. Ross, E. Henderson, Journ. chem. Soc., London 129, 2632 [1926]; W. A. Caspari, ebenda 133, 3285 [1928]; E. Henderson, Proceed. Roy. Soc. Edinburgh 48, 20 [1928].

mittelbar benachbarter Methylengruppen 2,1 bis 2,3, die Lücke zwischen den von den Carboxylgruppen belegten Netzebenen 3,5 bis 3,7.

Das ganze, sehr umfangreiche Zahlenmaterial bestätigt die in der Einleitung erwähnten charakteristischen Unterschiede zwischen Haupt- und Nebenvalenz und gibt ein bis ins einzelne gehendes Bild vom Aufbau dieser langkettigen Verbindungen.

c) Andere Verbindungen von kettenartigem Charakter.

Von besonderem Interesse sind die Untersuchungen, die Hengstenberg auf Veranlassung von Mie und Staudinger²¹⁾ an den Polymerisationsprodukten des Formaldehyds — den Polyoxymethylenen — angestellt hat. Da sich weder von den α -Polyoxymethylenen, noch von den Diacetaten und den Dimethyläthern genügend große Einkristalle erhalten ließen, wurden die Pulver durch Pressen oder durch geeignetes Auskristallisieren orientiert. Es konnten auf diese Weise gut vermessbare Faserdiagramme erhalten werden, die recht weitgehende Aussagen über den Feinbau dieser kettenförmigen Moleküle gestatten. Die niedrigeren Diacetate mit $n < 20$ lassen sich durch fraktionierte Kristallisation voneinander einigermaßen trennen, und man erhält Diagramme, aus denen sich wiederum deutlich entnehmen läßt, daß ein bestimmter Netzebenenabstand proportional der Kettenlänge ansteigt. Die Tabelle 3 zeigt diesen zahlenmäßigen Zusammenhang. Das Inkrement des Abstandes beträgt pro CH_2O -Gruppe etwa 1,9 Å, also soviel, als man erwarten müßte, wenn der Netzebenenabstand gerade der Länge eines Moleküls entspricht. Auch bei den Dimethyläthern sind ähnliche Beobachtungen gemacht worden.

Bei diesen reinen Substanzen findet man also in der unmittelbaren Umgebung des Durchstoßpunktes Interferenzen, welche auf einen großen Netzebenenabstand schließen lassen; weiter außen sind mehrere andere Reflexe, die den kleineren Abständen entsprechen. In der

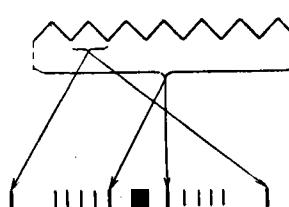


Abb. 6.

Abb. 6 ist schematisch zum Ausdruck gebracht, daß zu der langen Periodizität, welche das gesamte Molekül umfaßt, die in der unmittelbaren Umgebung des Durchstoßpunktes gelegenen Interferenzen gehören, während die kürzere Periodizität, welche durch den regelmäßigen Aufbau im In-

nern des Moleküls vorhanden ist, Anlaß zu den weiter außen gelegenen Reflexen gibt. Hengstenberg hat nun die interessante Beobachtung gemacht, daß bei den Gemischen verschiedener niedriger Diacetate die inneren Interferenzen als scharfe Linie verschwinden und durch eine in der gleichen Gegend auftretende diffuse Schwärzung ersetzt werden. Die weiter außen gelegenen Diagrammpunkte aber werden durch die Mischung nicht wesentlich beeinflußt. Dies ist wohl so zu verstehen, daß wegen der nicht mehr gleichmäßigen Kettenlänge die Netzebenen, in denen die Molekülenden liegen, in der Mischung nur undeutlich ausgeprägt sind, während die Periodizität mit den kurzen Netzebenenabständen durch die verschiedene Kettenlänge nicht merklich beeinträchtigt wird.

²¹⁾ Z. B. Ann. Physik. 84, 245 [1927].

Bei den hoch polymeren Produkten ($n \geq 20$) verschwinden die inneren Interferenzen von selbst, d. h. man hat hier stets ein Gemisch ungleichlanger Ketten vor sich und ist nicht in der Lage, die Ausbildung des normalen Molekülgitters zu beobachten. Dieser Übergang des gewöhnlichen Molekülgitters mit voll erhaltener Periodizität des Gesamt moleküls in ein unregelmäßiges Hauptvalenzkettengitter langer einander nicht genau identischer Moleküle ist für die Erforschung der Hochpolymeren von großer Wichtigkeit gewesen.

Von Hengstenberg und Kuhn²²⁾ ist eine interessante Untersuchung über die Struktur der Diphenylpolyene angestellt worden, welche die Verbindungen vom Diphenylbutadien bis zum Diphenyltetradekahexaen umfaßt. Die niederen Polyene mit 2, 3 und 4 Doppelbindungen in der Kette kristallisieren monoklin und sind in wohl ausgebildeten Kriställchen erhältlich.

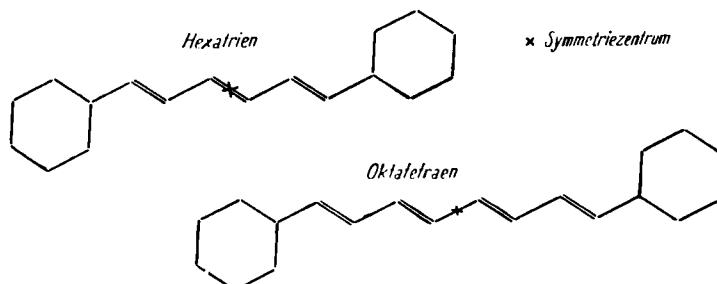
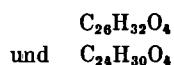


Abb. 7.

Die Molekülform ist in der Abb. 7 wiedergegeben. Das Diphenylhexatrien und Diphenyloktatetraen besitzen ein Symmetriezentrum. Die Kette ist eine reine Transkette. Die höheren Polyene

$\approx 5, 6$ und 7

kristallisieren rhombisch. Für das Decapentaen erhält man die in der Abb. 8 wiedergegebene Struktur. Für den Abstand der einfachen C-C-Bindung ergibt sich 1,55, für den der Doppelbindung 1,35 Å; der Winkel, den die Doppelbindung mit der einfachen einschließt, errechnet sich zu etwa 125°, was in Übereinstimmung mit den Forderungen der Stereochemie steht. Diese Untersuchung ist in der letzten Zeit auch noch auf die höheren Polyene ausgedehnt worden. Hierbei ließ sich auf röntgenographischem Wege etwas über das Molekulargewicht des Methylbixins aussagen, eine Verbindung, für die zwei Formeln



zur Diskussion stehen. Aus der Elementarzelle und der Dichte ergab sich als röntgenographisches Molekulargewicht $412 \pm 5\%$. Die beiden zur Diskussion stehenden Verbindungen haben Molekulargewichte von 406 und 384; die röntgenographische Bestimmung ist also nur in Übereinstimmung mit der Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_4$.

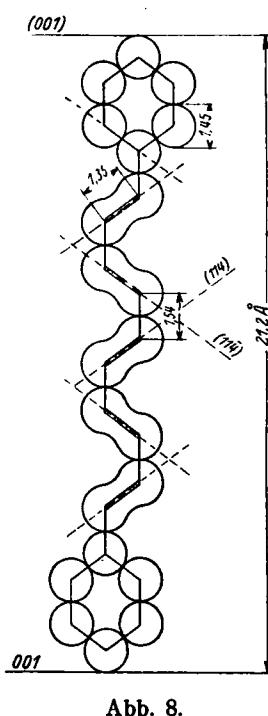


Abb. 8.

²²⁾ Ztschr. Krystallogr. Mineral. 75, 301 [1930].

Verbindungen mit langen Molekülketten liegen ferner in den natürlichen Hochpolymeren — in der Cellulose, im Seidenfibrin, im Kautschuk und wahrscheinlich auch in der Stärke und den Pektinstoffen — vor, doch sei bezüglich ihrer Struktur auf einen vor zwei Jahren hier erschienenen Artikel von K. H. Meyer verwiesen²³⁾.

6. Die Gestalt der einfachsten aromatischen Grundkörper.

Über das Benzol im kristallisierten Zustand liegen mehrere neuere Arbeiten vor²⁴⁾. Zuerst wurden pulverförmige Präparate untersucht, später faserartig orientierte Kristallaggregate, und endlich ist es E. G. Cox gelungen, Einkristallaufnahmen von Benzol herzustellen. Bereits aus der makroskopischen Symmetrie kann gefolgert werden, daß der Benzolring im Gitter nicht streng die Symmetrie eines ebenen Sechsecks aufweist, sondern nur die eines Symmetriezentrums besitzt; die Lage der Kohlenstoffatome entspricht aber sehr weitgehend einem ebenen Sechseck. Es scheint daher beim Kristallisieren eine schwache Deformation des Moleküls zu erfolgen, die sich zwar in den Intensitätsmessungen nicht bemerkbar macht, die Symmetrie des Gitters aber bereits zu stören imstande ist.

Von den Halogenderivaten wurden Hexachlor- und Hexabrombenzol untersucht, ohne daß man aus ihren Strukturen bündige Schlüsse auf die Gestalt des Benzolrings ziehen könnte. Hingegen ist das Hexamethylbenzol von K. Lonsdale²⁵⁾ sehr eingehend studiert worden mit dem Ergebnis, daß der Benzolring in dieser Verbindung auch im kristallisierten Zustand ein ebenes reguläres Sechseck darstellt, dessen Kantenlänge mit 1,48 Å angegeben wird. Der Abstand der Methyl-C-Atome von den Ring-C-Atomen ist 1,54 Å. Es sind noch zahlreiche einfache Benzolderivate röntgenographisch untersucht worden, sichere Schlüsse über die Struktur der Moleküle ließen sich aber nicht angeben.

Besonders aufschlußreich über die Gestalt und Größe des Benzolrings ist eine eingehende Untersuchung von R. Wierl²⁶⁾ mit Hilfe von Elektronenstreuung an gasförmigem Benzol. Es wurden unter den gleichen Bedingungen Diagramme von Benzol, Cyclohexan und Cyclopentan aufgenommen und nach der Debye'schen Theorie unter Berücksichtigung der Atomformfaktoren ausgewertet. Die Diagramme lassen sich am besten unter folgenden Voraussetzungen deuten: 1. Benzol ist im Gaszustand ein ebenes Sechseck mit der Kantenlänge 1,39 Å; 2. Cyclopentan ist ein ebenes gleichseitiges Fünfeck mit der Kantenlänge 1,55 Å; 3. Cyclohexan kommt in zwei „gewellten“ Formen — der Stufenform und der Wannenform — vor; der C-C-Abstand beträgt 1,52 Å.

Diese Angaben beziehen sich auf den gasförmigen Zustand und stehen vollständig mit den Vorstellungen in Einklang, die sich aus der Chemie dieser Verbindungen entwickelt haben, wenn man im Sinne A. v. Weinbergs²⁷⁾ die hier diskutierten „Punktlagen“ als Ruhelagen der in

Wirklichkeit oszillierenden Atome ansieht. Im übrigen sind im freien Molekül die Amplituden bei normaler Temperatur nur einige Prozente des Atomabstandes, so daß sie das geometrische Bild nicht wesentlich verwischen.

Auch andere einfache aromatische Ringsysteme sind eingehend untersucht worden. Schon frühzeitig hat Sir W. H. Bragg²⁸⁾ durch ein vergleichendes Studium der Naphthalin- und Anthracenstruktur gezeigt, daß die Gitter dieser beiden Verbindungen einander sehr ähnlich sind, daß aber die Elementarzelle des Anthracens in der einen Richtung um etwa 2,5 Å länger ist als die des Naphthalins. Daraus wurde geschlossen, daß der Durchmesser des Benzolrings etwa dieses Ausmaß besitzen muß, was mit den Raumerfüllungsdaten in guter Übereinstimmung steht. Später ergaben genauere Untersuchungen²⁹⁾ der Naphthalin- und Anthracenstruktur durch Robertson und besonders Banerjee, daß beide Ringsysteme im Kristallgitter als praktisch eben anzusehen sind. Die Anordnung der C-Atome ist hier wiederum von einer höheren Symmetrie, als es die Raumgruppe verlangt, d. h. die „krystallographische“ Symmetrie ist niedriger als die „chemische“. Ebenso wie beim Benzol wird man anzunehmen haben, daß entweder die Wasserstoffatome an diesem Unterschied schuld sind, oder daß beim Kristallisieren eine leichte Deformation des Kohlenstoffgerüstes eintritt, die aber so klein ist, daß man sie mit Hilfe der immerhin recht groben Intensitätsmessungen nicht feststellen kann.

Andere einfache Aromaten, wie Diphenyl, Stilben, Phenanthren usw. sind ebenfalls in den letzten Jahren röntgenographisch etwas eingehender untersucht worden mit dem Ergebnis, daß die von chemischer Seite vorliegenden Auffassungen über die Struktur bestätigt und im Sinne der Abstandsregeln ergänzt worden sind.

Nachtrag.

Herr Professor Debye hatte die große Freundlichkeit, mir mitzuteilen, daß er mit einigen Äußerungen meines Artikels Nr. 1 nicht einverstanden sei. Ich möchte ihm für diesen Hinweis bestens danken und mich beeilen, die erwähnten Ungenauigkeiten zu beseitigen.

Durch die Arbeiten im Leipziger Laboratorium ist man heute in der Lage, schon in etwa drei Stunden brauchbare Röntgen-Diagramme von Tetrachlorkohlenstoff zu erhalten. Die Expositionszeiten bei der Verwendung von Röntgenstrahlen rücken damit in eine so erträgliche Größenordnung, daß man auf Grund dieser neueren Fortschritte von einem erheblichen Nachteil nicht mehr sprechen kann.

Herr Professor Debye hat aus meinen Ausführungen ferner herausgelesen, daß Herr Wierl und ich die Kernstreuung bei den Elektronen für einen Vorteil erachten. Das ist nicht der Fall. Wir sind vielmehr mit Debye darüber einig, daß wegen des steileren Abfalls des Atomformfaktors bei der Elektronenbeugung etwa vorhandene Maxima leichter verwischt werden können als bei der Verwendung von Röntgenstrahlen. Insgesamt ist es wohl zweckmäßig, beide Methoden nebeneinander möglichst auszubauen und die erhaltenen Ergebnisse dauernd miteinander zu vergleichen.

Es ist ferner bei der Abb. 3 ein Druckfehler unterlaufen. Die auf der linken Seite des Zentral-C-Atoms stehenden CH₂O-Gruppen sind verkehrt abgedruckt. Ich möchte die Gelegenheit benutzen, um auch dieses Versehen zu berichtigen. [A. 51.]

²³⁾ Diese Ztschr. 41, 935 [1928].
²⁴⁾ B. Broome, Ztschr. Physik 24, 121 [1923]; E. D. Eastman, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 917 [1924]; E. G. Cox, Nature 122, 401 [1928].

²⁵⁾ Proceed. Roy. Soc. London 123, 494 [1929].

²⁶⁾ R. Wierl, Ann. Physik 8, 521 [1931].

²⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 928; 53, 1501 [1919]; 54, 2168, 2171 [1921].

²⁸⁾ Proceed. Roy. Soc. London 34, 33 [1921]; 35, 167 [1922]; W. T. Astbury, ebenda 112, 456 [1926].

²⁹⁾ Ebenda 125, 542 [1929]; 118, 709 [1928].