

36. Fritz Rogowski: Molekülstrukturuntersuchung des Nitromethans, Methylnitrits und Methylnitrats im Dampfzustand mit Elektronenbeugung.

(Aus Berlin eingegangen am 7. Januar 1942.)

Bei der besonderen Bedeutung des Stickstoffatoms in allen seinen verschiedenen Formen und Verknüpfungen mit anderen leichten Atomen kommt der Frage nach seinen jeweiligen Abstands- und Winkelungsverhältnissen in organischen Molekülen ein besonderes, beinahe elementares Interesse zu. Die Stereochemie hat in langer mühevoller Arbeit viel Material zusammengetragen, das in sich fast widerspruchsfrei ist und das das Bild, das man sich stereochemisch vom Stickstoff zu machen hat, in vielen Fällen qualitativ erkennen läßt. So hat Werner mit seinen Untersuchungen an Ammoniumverbindungen bewiesen, daß hier eine tetraedrische Anordnung vorliegen muß, ein Ergebnis, das später durch die Auffindung optisch aktiver Verbindungen vom Typ $(NR_1R_2R_3R_4)X$ und ebenfalls aktiver Spirane (mit Molekülsymmetrie) bestätigt wurde. Die Winkelung am dreiwertigen Stickstoff läßt sich am besten dadurch beurteilen, daß in heterocyclischen Verbindungen leicht ein Ersatz für Kohlenstoff eintreten kann; die Existenz von Verbindungen wie Hexamethylentetramin oder Chinuclidin läßt ferner vermuten, daß die Winkel am Stickstoff ähnlich denen am Kohlenstoff sein werden. In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung steht die weitere, auf rein chemischem Wege gewonnene Erfahrung, daß beim Vorliegen einer Doppelbindung eine *cis*-, *trans*-Isomerie in Analogie zu den Äthylenderivaten auftritt, wie die Untersuchung von Oximen, Hydrazonen und Diazoverbindungen gelehrt hat. Dies gilt also sowohl für eine C:N- wie für eine —N:N-Doppelbindung. Durch einzelne physikalische Messungen wurden nun diese Ergebnisse bestätigt; z. B. Dipolmomentmessungen an NH_3 und Aminen ergaben ebenfalls, daß das Stickstoffatom nicht mit seinen Substituenten in derselben Ebene liegen kann. Zu einer genaueren Angabe der Atomabstände und der Winkel reichte jedoch diese Methode mit Ausnahme nur ganz weniger Fälle ebensowenig aus wie eine spektroskopische oder ein rein chemisches Verfahren, etwa eine Substitution oder ein Ringschluß. Wenn es sich nun, wie in der vorliegenden Arbeit, darum handelt, die Lage der Atome in möglichst einfachen Molekülen zu bestimmen, wobei die einzelnen Atome genau und in ihrer ursprünglichen Lage, d. h. unbeeinflusst durch irgendwelche Reaktionen, die einen Schluß auf ihre Stellung herbeiführen können, vermessen werden sollen, wird man die Methode der interferometrischen Vermessung, am besten mit Kathodenstrahlen, wählen. Die vorliegende Arbeit hat sich zum Ziel gesetzt, dieses schon bei anderen Molekülen bewährte Verfahren auf seine Anwendbarkeit besonders für stickstoffhaltige Moleküle zu prüfen und an einer Reihe derartiger Verbindungen möglichst genaue Werte über Abstände und Winkelungen zu ermitteln.

Apparatur: Die verwendete Apparatur ist bis auf kleinere Abänderungen dieselbe, die schon bei einer früheren Arbeit benutzt wurde¹⁾. Sie besteht aus einem Blendenkörper, an dem auf der einen Seite die Kathode, auf der anderen Seite der Kamerakörper

¹⁾ F. Rogowski, B. 72, 2021 [1939].

leicht entfernbar angebracht ist und aus der Hochspannungsanlage²⁾. Die Hochspannung — hier werden ausschließlich 40 kV angewendet, was einer Elektronenwellenlänge von $\lambda = 0.0599 \text{ \AA}$ entspricht — liegt an der Kathode, die dieselbe Konstruktion aufweist wie bei der Ottischen Röhre. Der Glühfaden der Kathode wird hochspannungsseitig über einen Transformator geheizt. Die gesamte übrige Apparatur ist geerdet. Am Blendenkörper sind 2 Hochvakuum Pumpen angebracht, wovon die eine durch das Blendensystem von der anderen getrennt auf die Kathode, die zweite auf den Kamerakörper wirkt. Das Blendensystem besteht aus 3 leicht auswechselbaren Blenden. Für die vorliegenden Versuche wurden Blendenöffnungen zwischen 0.1 und 0.5 mm Durchmesser gewählt. Der Kamerakörper besteht aus Profilmessing mit $6 \times 8 \text{ cm}$ lichtem Querschnitt und 10 mm Wandstärke. Die Hochvakuum Pumpen sind über je eine Kühlfalle, einen Federungskörper und einen Normschliff mit dem Blendenkörper verbunden. Der Kamerakörper trägt alle für die Aufnahmen wichtigen Zusatzeinrichtungen: eine Zuführung für den zu untersuchenden Dampf, ein Kondensationsgefäß, an dem sich der durchstrahlte Dampf sofort niederschlagen kann, und die Plattenkassetten, die von außen her über kleine Planschliffe in den Strahlengang zur Aufnahme vor den dort befindlichen Leuchtschirm gedreht werden können. Der geradlinig verlaufende Strahlengang erlaubt bis zum Augenblick der Aufnahme die Beobachtung auf dem Leuchtschirm.

Der durch die Blenden gut begrenzte Elektronenstrahl tritt in einen kleinen kegelförmigen Hohlraum, der mit dem Dampfvorratsgefäß über Capillaren und Hähne in Verbindung steht. Der Raum liegt mit seiner Kegellachse parallel dem Elektronenstrahl und weist mit der größeren Öffnung von 5.4 mm Durchmesser zur Platte oder zum Leuchtschirm, seine kleinere Öffnung hat 1.3 mm Durchmesser, seine Länge beträgt 10 mm und die Bohrung, durch die der Dampfstrahl in den Hohlraum tritt, hat 0.2 mm Durchmesser. Er ist von außen her nach allen Richtungen zentrierbar und kann darum leicht so eingestellt werden, daß der Elektronenstrahl das Dampfvolumen an seiner dichtesten Stelle kreuzt³⁾. Die aus diesem Hohlraum in das Vakuum des Kamerakörpers austretenden Dämpfe werden sofort an dem mit flüssiger Luft gekühlten Kondensationsgefäß, das durch die besondere Formgebung seiner Oberfläche gut wirksam ist, niedergeschlagen. Um sicher zu gehen, daß sämtliche eintretenden Dämpfe und Gase sehr schnell entfernt werden, wurde die Pumpe, die den Kamerakörper evakuiert, in nächster Nähe des Verdampfungsgefäßes angesetzt. Auf diese Weise kann eine länger (d. h. bis zu 1 Stde.) dauernde Belichtung vorgenommen werden, ohne daß sich ernsthafte Schwankungen in der Entladung bemerkbar machen. Aus dem Hohlraum tritt nun die Sekundärstrahlung aus und wird in einer Entfernung von 17.7 cm (langer Abstand) oder 9.1 cm (kurzer Abstand) von der Eintrittsdüse in den Hohlraum von der photographischen Platte aufgefangen oder, wenn die Platten nicht eingeschaltet sind, unmittelbar auf dem den Abschluß des Kamerakörpers bildenden Leuchtschirm beobachtet. Der Elektronenstrahl wird durch geeignete Aufstellung der ganzen Apparatur und durch kleine permanente Hilfsmagnete justiert. Die Kompensation der Horizontalkomponente des erdmagnetischen Feldes erfolgt durch Aufstellung in Nord-Süd-Richtung, die der Vertikalkomponente durch eine 6-V-Spule, die sich mit einigen großen Windungen horizontal wenig unterhalb des Blenden- und Kamerakörpers befindet. Mit einem davorgesetzten Widerstand läßt sich das Feld leicht so einstellen, daß der Elektronenstrahl auf dem Leuchtschirm mit dem Lichtfleck, der von dem Glühfaden und dem Durchgang durch die Blenden herrührt, zur Deckung gebracht werden kann. Gegebenenfalls auftretende Magnetfelder

²⁾ Die eigentliche Apparatur ist von K. Selmayr, München, Universität, konstruiert von V. Mach — inzwischen verstorben — gebaut. Die einzelnen Zusatzgeräte, wie Gaszuführung, Kondensationsgefäß, Plattenhalterung für Aufnahmen mit kurzem Plattenabstand, Metallschliffe, Glasschliffe und Ausfriergefäße entstanden in den Werkstätten des Max Planck-Instituts für Physik, wofür den HHrn. Hornung und Huber besonders gedankt sei.

³⁾ Die Dichteverhältnisse des Dampfstrahles nach dem Austritt aus der Düse in das Vakuum des Kamerakörpers sind durch elektronenoptische Abbildung nach der Dunkelfeldmethode von H. Boersch, Ztschr. Physik **104**, 493 [1937], bekannt.

unbekannter Herkunft werden mit kleinen permanenten Magneten unterdrückt. Zum Ein- und Ausschalten des Elektronenstrahls befindet sich in der Nähe des Blendenkörpers ein Elektromagnet, der den Primärstrahl noch vor Durchtritt durch die Blenden ablenken kann.

Plattenmaterial und Belichtung: Die Plattenkassetten sind so ausgestaltet, daß sie die größten für den Querschnitt des Kamerakörpers noch zulässigen Platten mit einer Größe von 55×61 mm, aber auch für Aufnahmen, bei denen es nicht so sehr auf die äußeren Ringe ankommt, das kleinere leicht zugängliche Format 45×60 mm aufnehmen können. Wegen der recht ungünstigen Schnittverhältnisse des zuerst angegebenen Formats wurden die meisten Aufnahmen auf 45×60 -mm-Platten gemacht, und zwar wurde dann für eine gute Abbildung der inneren Ringe der lange, und der mehr außen liegenden Ringe der kurze Plattenabstand eingestellt. Nur wenn es einmal auf genauere Ausmessung der mehr in der Mitte liegenden Ringe ankam, wurde auf das Format 55×61 mm bei langem Abstand zurückgegriffen. Für die Untersuchungen haben sich die graphischen Platten D der Firma Perutz und die Elektronenplatten normal der Agfa⁴⁾ besonders bewährt. Entwickelt wurde entweder mit einem weich arbeitenden, von Perutz angegebenen Entwickler oder mit dem Feinkorn- und Ausgleichentwickler der Firma Perutz. Für die Elektronenplatten wurde der Entwickler Agfa 1⁶⁾, in allen Fällen ein frisches saures Fixierbad verwendet.

Über die Belichtungsdauer läßt sich nichts Allgemeines angeben, da bei der Streuung der Elektronen jede streuende Substanz je nach ihrem Dampfdruck und ihren molekularen Eigenheiten anders wirkt. Bei einiger Erfahrung geben hierüber aber schon 2 bis 3 Aufnahmen orientierenden Charakters hinreichend Auskunft. Infolge der sehr starken Intensitätsunterschiede der äußeren und der inneren Ringe ist man ohnehin gezwungen, an demselben Objekt bei sonst gleichbleibenden Bedingungen mehrere Aufnahmen mit verschiedenen Belichtungsdauern zu machen. Jede dieser Aufnahmen hat einen Bezirk, in dem die Ringe optimal hervortreten und ausgemessen werden, während die daran nach innen oder außen grenzenden, nicht so gut vermeßbaren Ringe nur dazu benutzt werden, den Anschluß zu einer Aufnahme mit anderer Belichtungsdauer herzustellen, auf der wieder ein anderer Bezirk gut vermeßbar ist. Bei den hier untersuchten Stoffen konnte man oft bereits mit dem Faktor 500 zwischen der kürzesten und der längsten Belichtungsdauer alle Bereiche überdecken, die auch das große Format 55×61 mm bietet. Dabei zeigte sich, daß die photographischen Schichten im allgemeinen den Elektronen gegenüber ähnlich wie mit dem sichtbaren Licht reagieren, so daß also weiche und höchstens normal arbeitende Platten bei gleichzeitiger Anwendung eines nicht zu hart arbeitenden Entwicklers verwendet werden mußten, um auf einer Platte möglichst viele Ringe sichtbar werden zu lassen.

Auswertung: Die Auswertung der Aufnahmen geschah nach dem von Wierl⁶⁾ angegebenen visuellen Verfahren. Hiernach werden die Durchmesser der Ringe durch Ausmessen mit dem Auge bestimmt. Andererseits wurden für eine Reihe von möglichen Molekülmodellen die theoretischen Streukurven unter gewissen vereinfachenden Umständen berechnet und aus diesen verschiedenen Modellen durch Vergleichen der experimentell erhaltenen Maxima und Minima mit den theoretischen das zutreffende Modell ausgewählt.

⁴⁾ Hr. Prof. Eggert war so liebenswürdig, mir eine Anzahl verschiedener Plattensorten für die Prüfung auf Empfindlichkeit gegen Elektronenstrahlen zur Verfügung zu stellen, wofür ihm an dieser Stelle noch einmal besonders gedankt sei.

⁶⁾ Hörmann u. Schopper, Veröff. wiss. Zentr.-Lab. fotogr. Abt. Agfa 6, 108 [1939].

⁶⁾ Ann. Physik [5] 8, 521 [1931], 13, 453 [1932].

Für mehratomige Moleküle ergibt die Streutheorie⁷⁾ als Verhältnis der Intensität J_{koh} der kohärenten Sekundärstrahlung zu der primären J_0 den Ausdruck

$$\frac{J_{\text{koh}}}{J_0} = K \frac{1}{s^4} \sum_i \sum_j (z_i - f_i) (z_j - f_j) \frac{\sin ksl_{ij}}{ksl_{ij}} \quad (1)$$

Neben einer Konstanten K finden sich darin die Ordnungszahlen z , die Atomfaktoren der Röntgenstreuung f , die Entfernung l_{ij} des Atoms i vom Atom j , $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, wobei λ die Wellenlänge der Kathodenstrahlen bedeutet, und die Abkürzung $s = 2 \sin \vartheta/2$ mit dem Streuwinkel ϑ . Ferner wird eine weitere Abkürzung

$$ksl_{ij} = 4\pi \frac{l_{ij}}{\lambda} \sin \vartheta/2 = x_{ij} \quad (2)$$

verwendet werden. Der für die Abstandsberechnung wichtige Teil des Ausdrucks (1) ist die Doppelsumme über die Funktionen $\frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}}$; denn die Längen l_{ij} kommen nur hierin vor. Für sich betrachtet ist sie eine Superposition von so vielen Funktionen $\frac{\sin x}{x}$, wie verschiedene Abstände im Molekül vorkommen. Da mit i und mit j jedes Atom gezählt werden muß, treten die einzelnen Funktionen mit dem Faktor 2 auf. Die Kurve, die durch die Doppelsumme wiedergegeben wird, hat ihre einfachste Form bei einem zweiatomigen Molekül, nämlich die Kurve $\frac{\sin x}{x}$ selbst; alle Extremwerte sind, bei mit steigender Abszisse kleiner werdenden Amplituden, gleich weit voneinander entfernt. Die Maxima und Minima erhalten aber ungleichmäßige Abstände voneinander, sobald sich mehrere Teilkurven überlagern, deren x nicht mehr durch einfache Vielfache einer Grundgröße wiederzugeben sind. Dies wird im folgenden stets der Fall sein.

Von den übrigen Teilen von (1) ist der vor der Doppelsumme stehende Faktor $\frac{1}{s^4}$ bei weitem der einflußreichste. Er stellt, unabhängig von der Art und Anzahl der im Molekül vorhandenen Atome, einen sehr starken monotonen Abfall vom Zentrum aus dar. Durch Multiplikation der Doppelsummenglieder damit werden die ursprünglichen Extremwerte aus den Ausdrücken $\frac{\sin x}{x}$ verwischt und sind auf der Kurve, die aus dem gesamten Ausdruck (1) berechnet wird, nur noch als sehr schwache Wellungen auf einem allgemeinen Abfall erkennbar. Dies ist nun in der Tat auch das Bild einer photometrischen Vermessung einer Platte, wie sie der Versuch liefert. Einer Auswertung aller Aufnahmen nun, die auf dem Vergleichen dieser Wellenlängen einer theoretischen Intensitätsverteilungskurve mit den gefundenen Maxima und Minima beruht, stehen aber vorläufig noch recht große Schwierigkeiten entgegen, so daß hier folgendes Verfahren benutzt wird, das auf Wierl⁸⁾ zurückgeht und von diesem und anderen Autoren mit Erfolg angewendet worden ist: Unter Zugrundelegung von (1) wird

⁷⁾ P. Debye, Ann. Physik [4] **46**, 809 [1915].

eine vereinfachte Streukurve berechnet, in der der Faktor $\frac{1}{s^4}$ zunächst nicht berücksichtigt ist. Die Ausdrücke $(z-f)$ werden durch die Ordnungszahlen der betreffenden Atome ersetzt; dadurch wird die Wichtigkeit der verschiedenen Atomabstände im Molekül zur Geltung gebracht. Angewendet auf die hier untersuchten Substanzen ergibt sich z. B., daß in den Kurven zuerst die Abstände zwischen den schwereren Atomen C, N und O untereinander hervortreten werden, daß aber die Abstände zwischen einem dieser Atome und einem H-Atom schon keinen so großen Einfluß ausüben, und daß endlich die Abstände der H-Atome untereinander praktisch zu vernachlässigen sein werden. Daß statt $(z-f)$ nur z geschrieben wird, bedeutet physikalisch, daß nur derjenige Teil der Streuung, der vom Atomkern herührt, betrachtet und die „Form“ des Atoms, d. i. seine Elektronenhülle, in ihrer Wirkung auf den Elektronenstrahl vernachlässigt wird. An der Abnahme der f -Werte leichterer Atome mit steigenden Werten von $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$, wie sie etwa den Tafeln von James und Brindley⁸⁾ zu entnehmen sind, läßt sich ersehen, daß mit dieser Vernachlässigung nur ein sehr kleiner Fehler gemacht wird, der auf die hier vorgesehene Anwendung zur Deutung der Kurven für Kernabstands-Bestimmungen überhaupt keinen Einfluß hat. Dies gilt für die Gesamtzahl aller zu einem Kern gehörenden Elektronen. Man erkennt daraus sofort, wie unwahrscheinlich danach die Erkennung einzelner Valenzelektronen im Streubild sein wird. Tatsächlich hat man auch bisher niemals einen unmittelbaren Einfluß feststellen können, und alle Schlüsse, die bisher aus derartigen Aufnahmen über Mesomeriefragen gezogen wurden⁹⁾, sind leider nicht so sicher, wie sie vorgetragen wurden, und wie man es im Hinblick auf die Wichtigkeit dieser Fragen wünschen möchte. Als weitere Vereinfachung werden in der vereinfachten Streukurve von $\frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}}$ nur diejenigen Glieder betrachtet, für die $i \neq j$ ist. Die Glieder $i = j$ bedeuten ja die Streuung an den einzelnen Atomen, die wegen ihres monoton abfallenden Verlaufs zur Molekülstreuung keinen Beitrag liefert und im übrigen bei Außerachtlassen des Faktors $\frac{1}{s^4}$ nur additive Vergrößerung des Ordinatenmaßstabes ergeben würde. Mit der Einführung dieser Vereinfachungen entsteht eine andersartige Kurve, die besser auswertbar ist, weil sie wirkliche Maxima und Minima aufweist, die andererseits einem physiologischen Effekt bei der unmittelbaren Ausmessung mit dem Auge besser entspricht. Obwohl nämlich die photometrische Ausmessung lehrt, daß auf einer Aufnahme keine wirklichen Maxima und Minima vorhanden sind, glaubt unser Auge infolge des Kontrasteffektes¹⁰⁾ trotzdem ziemlich genau an den Stellen der Höcker und Vertiefungen wirklich Extremwerte wahrzunehmen. Diese werden dann also mit den Extremwerten der vereinfachten Streukurve verglichen, bis für ein Modell befriedigende Übereinstimmung gefunden worden ist.

⁸⁾ R. W. James u. G. W. Brindley, *Philos. Mag. Journ. Sci.* **12**, 81 [1931]; *Ztschr. Kristallogr.* **78**, 470 [1931].

⁹⁾ Vergl. dazu besonders die Arbeiten der Paulingschen Schule.

¹⁰⁾ Vergl. den Artikel von E. Schrödinger in Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, 11. Aufl. Bd. II, 1. Hälfte, S. 530 usw.

Eine genauere Betrachtung zeigt nun, daß die mit dem Auge aufgefundenen Maxima und Minima nicht immer genau an den Stellen liegen müssen, an denen sie auf Grund der vereinfachten Streukurve zu erwarten sind. Eine geringe Verschiebung kommt durch die Multiplikation mit dem starken Abfall zustande, und zwar werden beim Übergang dieser vereinfachten Kurven zu solchen mit Abfall die Maxima gegen kleinere und die Minima gegen größere Streuwinkel verschoben¹¹⁾. Auch hier spielen die physiologischen Wirkungen insofern eine gewisse Rolle, als sich diese Abweichungen mit wachsender relativer „Schärfe“ der Ringe mehr und mehr geltend machen. Daher war zu erwarten, daß die erforderlichen Korrekturen bei Molekülen mit leichten Atomen wie C, O, N und H nicht erheblich sein würden. Trotzdem wurden sie hier mit berücksichtigt in der Weise, daß nicht nur die Originalaufnahmen, sondern auch ihre Diapositive, auf denen die ursprünglichen Maxima als Minima und umgekehrt erscheinen, vermessen und aus entsprechenden Werten die Mittelwerte gebildet wurden, wodurch ein weitgehender, hier immer ausreichender Ausgleich erreicht wurde. Die unten angegebenen Werte sind auf diese Weise korrigiert.

Die Apparatur wurde durch Aufnahmen an dünnen Folien, auf denen Kochsalz aufkristallisiert war, oder durch Aufnahmen an Tetrachlorkohlenstoff, dessen Abstandsweite sehr genau bekannt sind, geeicht. Zwischeneichungen und Kontrollaufnahmen wurden immer an CCl_4 vorgenommen. Die allgemeine Fehlerdiskussion ist von Wierl⁶⁾ erschöpfend behandelt worden, so daß es genügt, hier darauf zu verweisen.

Nitromethan.

Die Atomabstände im Nitromethan sind bereits 2-mal mit Kathodenstrahlen untersucht worden. Als erster vermaß L. O. Brockway¹²⁾ vier Ringe, denen nach einem sehr breiten Minimum weiter außen zwei recht schwache, offenbar nicht mehr so gut bestimmbare Maxima folgten. Er schloß daraus auf die Abstände $\text{C}-\text{N} = 1.46 \pm 0.02$ und $\text{N}-\text{O} = 1.21 \pm 0.02 \text{ \AA}$ und den Winkel $\text{ONO} = 127^\circ \pm 3^\circ$. Wie er selbst angibt, erlauben seine Aufnahmen nicht, alle Strukturparameter zu bestimmen. Demgegenüber wird es nun nicht verständlich, wie die relativ niedrige Fehlergrenze von $\pm 3^\circ$ bei dem Winkel zustande gekommen ist. Sehr davon abweichende Ergebnisse hat Ch. Degard¹³⁾ veröffentlicht.

Das hier untersuchte Nitromethan wurde durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine eben neutralisierte Chloressigsäurelösung und darauffolgende Destillation unter Anwesenheit von Borsäure dargestellt¹⁴⁾. Die erhaltene Flüssigkeit wurde darauf von der mitdestillierten Wasserschicht getrennt, mit CaCl_2 getrocknet und über etwas HgO destilliert. Sdp. 101° . Schließlich wurde noch einmal undestilliert und dann im Vak. in das Verdampfungsgefäß destilliert. Durch mehrmaliges Schmelzen, Einfrieren und Abpumpen entstand eine vollständig luftfreie, wasserklare Flüssigkeit, deren Streubilder auch nach monatelangem Aufbewahren keine Veränderung zeigten.

¹¹⁾ Chr. Finback u. O. Hassel, Ztschr. physik. Chem. [B] **39**, 471 [1938].

¹²⁾ L. O. Brockway, J. Y. Beach u. L. Pauling, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 2693 ¹⁴²²⁵ ~~14235~~.

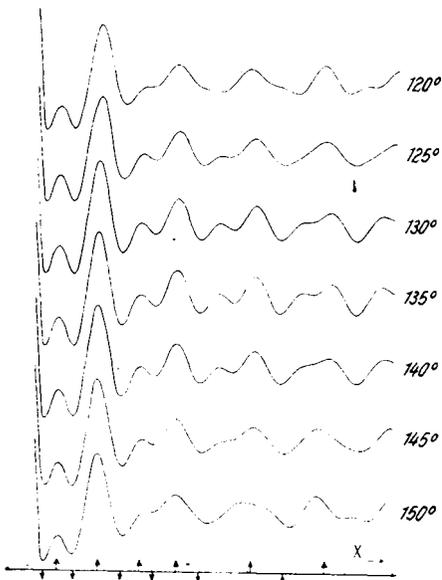
¹³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **202**, 1278 [1936]. Hier gibt Ch. Degard an, nur zwei Maxima erhalten und ausgewertet zu haben. Soweit sich aus dieser sehr kurz gehaltenen Arbeit entnehmen läßt, scheint die Diskrepanz mit den Brockwayschen Werten z. Tl. darauf zurückzuführen zu sein, daß Degard bei der Berechnung der Streukurve die Berücksichtigung des O—O-Abstandes vergessen hat. Eine genauere Nachprüfung ist jedoch nicht möglich, da für die Rechnung wichtige Zahlenangaben fehlen. Wie unten gezeigt wird, genügt eine noch so genaue Bestimmung nur der beiden ersten Maxima nicht, um unter mehreren ähnlichen Strukturen mit Sicherheit zu entscheiden.

¹⁴⁾ Die genaue Vorschrift geben A. B. Wang u. Ch.-L. Tseng, Nat. Centr. Univ. Sci. Rep. Ser. A I, Nr. 1, 27 [1930] (C. **1938** I, 55) an.

Die Streubilder zeigen verhältnismäßig scharfe, gut abgesetzte Ringe, die sich leicht ausmessen lassen. Schwierigkeiten machte nur der äußere (sechste) Ring, der bei den ersten Aufnahmen sehr schwach zu erkennen war. Weil nun gerade dieser und seine Umgebung für die Diskussion recht wichtig war, ebenso eine genauere photographische Wiedergabe desjenigen Teils der Platte, wo die scharfen inneren vier Ringe, bevor der fünfte schwächere erscheint, von einem breiten Raum umschlossen werden, der kein Maximum oder Minimum hervortreten läßt, wurde große Mühe darauf verwendet, besonders in diesen Bereichen zahlreiche und gute Aufnahmen zu erhalten. Die folgende Zusammenstellung gibt die x -Werte der gefundenen Maxima und Minima als Mittelwerte von 70 Aufnahmen, bei denen, wie auch bei den Aufnahmen an Methylnitrit und Methylnitrat, die Belichtungsdauer und der Plattenabstand, nicht aber die Spannung oder Stromstärke verändert wurden:

	1. Min.	1. Max.	2. Min.	2. Max.	3. Min.	3. Max.
$x =$	3.6	5.0	6.7	9.3	11.6	13.6
	4. Min.	4. Max.	5. Min.	5. Max.	6. Min.	6. Max.
$x =$	15.1	17.4	19.8	25.2	28.6	32.8

Die große Anzahl der Aufnahmen ergibt zunächst eine größere Sicherheit aller hier angegebenen Werte, auch die beiden äußeren Ringe, das 5. und 6. Maximum, konnten trotz ihrer geringeren Schwärzung ebenso genau vermessen werden wie die vier inneren. Darüber hinaus verdient aber besonders die Tatsache Beachtung, daß zwischen dem fünften Minimum und dem fünften Maximum in einem ausgedehnten Bereich auf keiner Aufnahme auch nur eine Andeutung für ein Maximum oder Minimum zu erkennen ist.



Abbild. 1. Streukurven von Nitromethan, ebenes Modell bei veränderlichem Winkel (ONO).

Bei der Berechnung der theoretischen Streukurven wurde die Annahme gemacht, daß die Atome C, N und O ein ebenes Modell bilden, in dem der Abstand CN mit 1.47 und NO mit je 1.22 Å anzusetzen ist. Bei Vernachlässigung der Wasserstoffatome bleibt dann als einzige Variable der Winkel ONO übrig. In den Kurven der Abbild. 1 ist nun der Winkel ONO von 120° in Schritten von 5° bis 150° verändert, während die Abstände CN und NO wie oben angegeben beibehalten wurden. Der Einfluß dieser Änderung auf die Streukurven ist, wie die Abbild. 1 lehrt, nicht sehr groß. Eine Vergrößerung des Winkels um 30° entspricht einer Abstandsvergrößerung der Sauerstoffatome von 2.11 auf 2.36 Å, was auch zusammen mit der entsprechenden Abstandsverringernng des Kohlenstoffs von je einem Sauerstoffatom von 2.64 auf 2.33 im Verhältnis zu den sonst unverändert ge-

bliebenen Abstandsgrößen nicht so stark ins Gewicht fallen kann, daß dadurch schon die ersten Extremwerte merklich verschoben werden können. In Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen machen sich diese feineren Unterschiede in den äußeren Ringen hier erst etwa vom 3. Maximum ab geltend. Vergleicht man nun die Extremwerte der einzelnen Kurven mit den gefundenen Maxima und Minima, die in die Abbildung auf der Abszissenachse als nach oben oder nach unten gerichtete Pfeile eingetragen sind, so zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung in den mittleren Kurven. Die oberen und unteren sind dagegen schon so andersgeartet, daß sie ausgeschlossen werden müssen. So fehlt in der 120°-Kurve das gefundene dritte Maximum, das fünfte ist stark verschoben und das sechste so ausgeprägt, daß es in einer normalen Aufnahme als viel besser sichtbarer Ring hätte wiedergegeben werden müssen. Die 150°-Kurve hat ebenfalls kein drittes Maximum, das fünfte ist zu breit und in seiner höchsten Erhebung ebenso wie das sechste an falscher Stelle. Die 125°-Kurve scheidet aus, weil der Unterschied zwischen dem dritten Maximum und dem vierten Minimum so gering ist, daß das vierte Minimum auf der Platte nicht so gut sichtbar sein dürfte; ähnliche Gründe lassen sich gegen die 145°-Kurve angeben. Um unter den verbleibenden drei Kurven von 130°, 135° und 140° eine Auswahl zu treffen, reichen die hier für die Auswertung der Platten aufgewendeten Mittel nicht mehr aus. Man erkennt leicht, daß alle gefundenen Maxima und Minima mit den entsprechenden der theoretischen Kurven befriedigend übereinstimmen; das dritte Maximum und der Abfall zum vierten Minimum sind hinreichend gut ausgeprägt, die übrigen äußeren Extremwerte liegen alle an der richtigen Stelle, und die Abweichungen der theoretischen von den gefundenen Werten sind in den drei Kurven entweder von gleichem Gewicht oder so gering, daß sie nicht beobachtbar sein müssen. Die kleinen Unterschiede der Kurven zwischen dem sechsten Minimum und sechsten Maximum sind sehr gering und liegen so weit außen, daß bei diesem visuellen Auswertungsverfahren von ihnen entscheidende Argumente nicht erwartet werden dürfen. Auf das kleine Maximum zwischen dem fünften Minimum und dem fünften Maximum, das, wie schon bemerkt, unter allen Aufnahmen niemals vertreten ist, läßt sich die Überlegung, die zur Ausschließung der 125°- oder 145°-Kurve führte, nur bedingt anwenden, weil sich in diesem Gebiet die Neigung des Untergrundes schon anders bemerkbar macht. Trotzdem soll unten an Hand dieses Maximums geprüft werden, ob sich nicht durch Heranziehen besonderer chemischer Vorstellungen ein Hinweis auf deren Richtigkeit ergeben wird. Aus der sonst so guten Übereinstimmung geht aber hervor, daß eine etwa anzubringende Korrektur nur sehr klein sein kann, daß also die den Rechnungen zugrunde gelegte Annahme eines ebenen Modells mit den Abständen $\text{CN} = 1.47 \text{ \AA}$ und $\text{NO} = 1.22 \text{ \AA}$ im wesentlichen richtig ist.

Dies wird weiter dadurch bestätigt, daß Streukurven anderer, ebenfalls denkbarer Modelle in ihrem Verlauf an wesentlichen Punkten recht bedeutende Abweichungen zeigen. Die Untersuchung des Methylnitrits und auch des Methylnitrats hat eine doppelte Winkelung im Molekül, und zwar am Stickstoff- und am inneren Sauerstoffatom ergeben, wie unten gezeigt wird. Wenn nun auch die Bindungs- und damit die Abstandsverhältnisse in diesen Molekülen ganz andere sind als im Nitromethan, mußte hierbei doch die Frage geklärt werden, ob nicht eine Abweichung vom ebenen Modell vorliegen konnte. Betrachtet man danach das Nitromethan-Molekül als stumpfe

Pyramide mit dem N-Atom an der Spitze, behält die Abstände C—N und N—O bei und verändert die Winkel ONO und CNO, so wird gegenüber der bisherigen Veränderung des Winkels ONO im Molekül allein in der Streukurve ein Term mehr verändert, und daher werden die Abweichungen von den oben diskutierten Kurven erheblicher sein. Abbild. 2 zeigt, in welchem

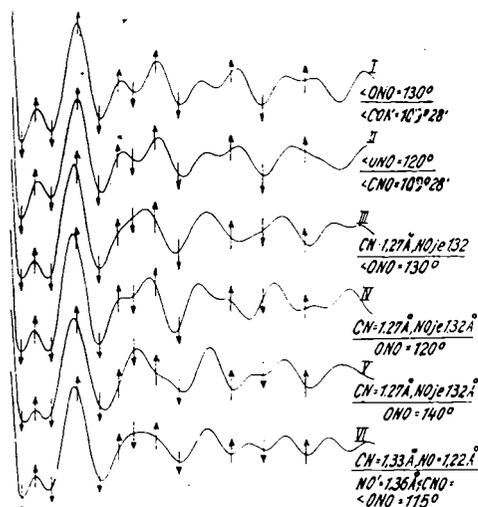
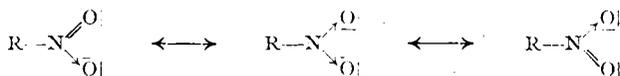


Abbildung 2. Streukurven von Nitromethan.

hat sich der Winkel ONO in einer Weise verändert, die nach den Erfahrungen am ebenen Modell mit ungünstig zu bezeichnen ist. Noch ungünstiger wird die Kurve nun bei Einführung des Winkels $\text{ONO} = 110^\circ$, womit einwandfrei bewiesen ist, daß im Nitromethan am Stickstoffatom bestimmt nicht die Verhältnisse wie in NH_3 herrschen, von denen man aus spektroskopischen Daten weiß, daß NH_3 eine stumpfe Pyramide mit den Winkeln $\text{NHN} \sim 110^\circ$ ist. Im Gegenteil führen gerade diese Überlegungen zum ebenen Modell zurück.

Die neueren Anschauungen der organischen Chemie haben bei der Reaktionsweise und dem Aufbau der Moleküle zu einer starken Heranziehung der Elektronenverteilung im Molekül geführt. So betrachtet man ein Molekül RNO_2 in dieser Hinsicht nicht mehr als einen einheitlichen, sondern als eine Mischung sehr vieler verschiedener Körper, die sich durch den Zustand ihrer Valenzelektronen voneinander unterscheiden und die man in der neueren Schreibweise als ein mesomerer System mit folgenden Grenzzuständen zu charakterisieren sucht¹⁵⁾:



¹⁵⁾ Jeder Strich bedeutet ein Elektronenpaar, das bei einer Bindung durch gleichmäßige Beteiligung der Bindungspartner mit je einem Elektron zustande gekommen ist. Ein Pfeil besagt, daß beide Elektronen von dem Partner am Pfeilende stammen. Vergl. hierüber z. B. E. Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, Verlag J. Springer, Berlin 1940.

An die Stelle eines Moleküls, in dem beide Sauerstoffatome mit Doppelbindungen an das Stickstoffatom gebunden sind, ist damit eine Gruppe verschiedener Moleküle getreten, in der diejenigen Arten, die eine Doppel- und eine semipolare Bindung haben, hier wegen ihrer Unsymmetrie¹⁶⁾ von Interesse sind. Durch die Unsymmetrie der Ladungen nämlich könnte auch eine Unsymmetrie in den Kernabständen hervorgerufen sein, die sich bei hinreichender Größe in den Streubildern bemerkbar machen würde. Neben dieser Mesomerie der Nitrogruppe besteht noch eine weitere Möglichkeit, eine wenn auch geringe Kernverschiebung durch Tautomerie zu vermuten. In wäßrigen Lösungen reagiert Nitromethan sauer, F. Arndt und J. D. Rose¹⁷⁾ wollen aber besonders aus dem Verhalten der β -Nitroketone auf reine CH-Acidität schließen. Die *aci*-Form entsteht nach B. Eistert¹⁸⁾ nicht freiwillig, sondern nur aus alkalischen Lösungen beim Ansäuern. Über ihr Vorkommen im Damp fzustand oder ein Gleichgewicht der Nitro- mit dieser Isonitro-Form im Damp fzustand ist jedoch nichts bekannt. Das hier angewandte Verfahren der Elektronenbeugung wird nun entscheiden können, ob — im Damp fzustand — eine Kernverschiebung eingetreten ist, oder ob ein Gleichgewichtszustand mit erheblicheren Anteilen der Isonitro-Form vorliegt. Keine Aussagen können dagegen darüber gemacht werden, ob eine gegebenenfalls gefundene Abstandsveränderung in der Elektronenanordnung ihre Ursache findet. Bei der Anwendung des grundsätzlich neuartigen Meßverfahrens, wie es von Debye¹⁹⁾ angegeben und auf sehr einfache Fälle versuchsweise angewendet wurde, ließe sich günstigstenfalls etwas über die Stellung der H-Atome aussagen. Hier sind jedoch die Aussagen auf Angaben über Abstände zwischen den Atomen C, N und O beschränkt. Zunächst seien die Streukurven von Molekülen betrachtet, in denen die Kerne, gleichgültig, ob aus Gründen der Mesomerie oder der Tautomerie, etwas verschoben sind. Der Abstand $CN = 1.47$ ist der größte, der zwischen C und N denkbar ist. Sollte nun (etwa bei Entstehung der *aci*-Form) diese Einfachbindung in eine Doppelbindung übergehen, so wird sich der Abstand verkürzen. Der Einfachheit halber sei angenommen, daß die Verkürzung einen ähnlichen Betrag erreiche, wie die beim Übergang von der C—C-Einfach- zur C—C-Doppelbindung, und der C—N-Abstand den Wert 1.27 \AA habe. Dem müßte eine Vergrößerung der N—O-Abstände gegenüberstehen, und zwar könnten beide um den gleichen Betrag vergrößert werden oder nur die eine. Um eine Begrenzung der damit schnell wachsenden Anzahl der Modelle zu erreichen, soll die Summe der Abstände (C—N) + 2-mal (N—O) immer gleich 3.91 \AA festgehalten werden; dann ergibt sich für ein symmetrisches Modell, in dem die N—O-Abstände um den gleichen Betrag vergrößert sind, der N—O-Abstand zu je 1.32 \AA . Die Kurve, die dieses Modell bei einem Winkel $ONO = 130^\circ$ wiedergibt, ist Kurve III in Abbild. 2. Beim Vergleich mit den eingezeichneten gefundenen Werten ist auf den ersten Blick an den groben Unstimmigkeiten zu erkennen, daß diese Molekül-Form bestimmt nicht vorliegen kann. Dasselbe gilt für die Modelle, die aus

¹⁶⁾ Gegen eine Unsymmetrie in der Nitrogruppe sprechen allerdings Dipolmomentmessungen an mehrfach mit NO_2 substituierten Benzolen (H. Lüttgert, Ztschr. physik. Chem. [B] **14**, 31 [1931]).

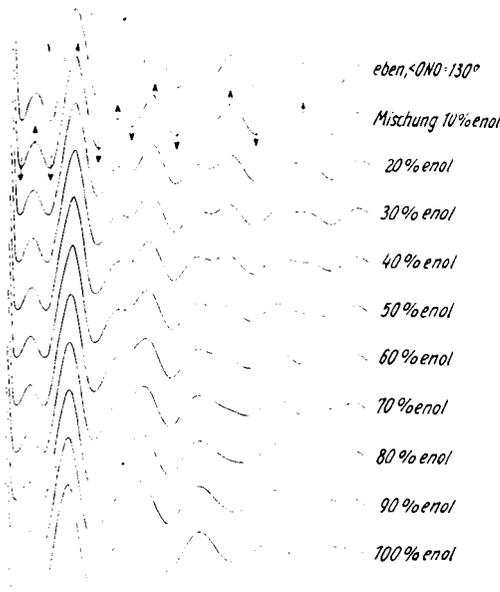
¹⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **1935**, 1.

¹⁸⁾ Tautomerie und Mesomerie, Verlag F. Enke, Stuttgart 1938, S. 50 u. 126.

¹⁹⁾ Physik. Ztschr. **40**, 404 [1939].

diesem Modell bei Beibehaltung der Abstände durch Veränderung des Winkels ONO von 130° auf 120° (Kurve IV) oder auf 140° (Kurve V) entstehen. Als Beispiel für die andere Möglichkeit, daß die Abstände NO voneinander verschieden sind, die Anordnung der O-Atome in bezug auf die durch Atome O und N bestimmte Linie also unsymmetrisch ist, ist mit Kurve VI der Fall berechnet, in dem der eine Abstand NO 1.22 \AA geblieben ist, wie es einer normalen Doppelbindung entsprechen würde, der andere NO' auf 1.36 \AA verlängert ist, wobei der CN -Abstand auf 1.33 vergrößert werden mußte, um die Bedingung der konstanten Summe aller Abstände zu erfüllen. Die Winkel in diesem Modell waren $\text{CNO} = 115^\circ$, $\text{ONO}' = 115^\circ$, $\text{O}'\text{NC} = 130^\circ$. Auch eine derartige Kurve vermag die gefundenen Werte nicht richtig wiederzugeben. Im allgemeinen zeigen in den Kurven III—VI die oft recht beträchtlichen Abweichungen schon der mehr im Innern liegenden Ringe, daß man sich mit den damit gemachten Annahmen stark von der Wirklichkeit entfernt hat, daß also diese Modelle zum mindesten nicht für sich allein vorliegen können. Fragt man nun nach den Streubildern von Mischungen, so wird man sich zunächst auf zwei Mischungskomponenten beschränken und zu der einen davon diejenige wählen, die bisher die beste Übereinstimmung mit dem Versuch erbracht hat, hier also das ebene symmetrische Modell mit dem Winkel $\text{ONO} = 130^\circ$ ²⁰⁾. Als andere Komponente käme dann grundsätzlich jedes andere bisher besprochene Modell in Betracht. Der die Auswahl erleichternde Gesichtspunkt ist durch die geringe Abweichung des Modells der Komponente von den Versuchsergebnissen gegeben. Um einen Überblick über die Leistungsfähigkeit des Verfahrens zu gewinnen, sei eine vollständige Mischungsreihe der Hauptkomponenten mit einem symmetrischen Modell, das bei Berücksichtigung der H-Atome die Isonitro-

Form darstellen könnte, betrachtet. Abbild. 3 zeigt elf Kurven, die oberste ist die schon bekannte Kurve der Hauptkomponente allein, die unterste ist die Kurve III der Abbild. 2 allein, die also das Modell mit dem verkürzten CN - und den gleichmäßig verlängerten NO -Abständen darstellt (hier kurz mit *enol* bezeichnet). Dazwischen finden sich die Kurven für die verschiedenen Mischungen, und zwar ist die zweite Kurve eine Mischung von 90% der Hauptkomponente und 10% der *Enol*-Form, die dritte Kurve setzt sich aus



Abbild. 3. Streukurven von Nitromethan, Mischungen der Nitro- und Isonitro-Form.

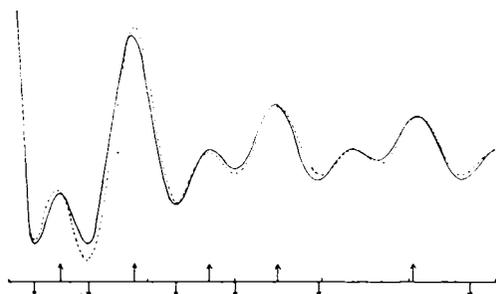
²⁰⁾ Die Winkel zwischen 130° und 140° wären nach dem vorangehenden natürlich gleichberechtigt, der Winkel 130° wird hier gewählt, weil er dem Werte, der mit Röntgenmessung an Alkalinitritkristallen erhalten wurde, am nächsten kommt.

80% der Hauptkomponente und 20% Enol-Form zusammen usw. Durch diese Anordnung wird vor allem deutlich, wie sich mit zunehmendem Anteil der Isonitro-Form die Abweichungen der Kurven entwickeln. Bis zu dem dritten Minimum bleiben die Extremwerte an derselben Stelle, erst danach beginnen die Veränderungen²¹⁾. Das dritte Maximum wird kleiner und verschwindet schließlich in einem Höcker vor dem dritten Maximum der Enol-Kurve, entsprechendes geschieht mit dem vierten Minimum. Dafür rückt das vierte Maximum langsam nach innen. Das dann folgende Zwischenmaximum der obersten Kurve, das also nicht aufgefunden werden konnte, wird nur in den oberen Kurven kleiner; später aber, sobald das Abklingen des fünften Maximums merklich geworden ist, gewinnt es sehr stark an Bedeutung. Einen ähnlichen Übergang von einem nicht sehr stark ausgeprägten Maximum in ein Minimum zugunsten eines kurz davor liegenden Höckers, der sich dann zu einem starken Maximum entwickelt, durchläuft das sechste Maximum. Betrachtet man den Gesamtverlauf jeder einzelnen Kurve im Vergleich zu dem ihrer Nachbarkurve, so läßt sich feststellen: Die Kurven mit hohen Enol-Anteilen, mindestens von 20% Enol an, enthalten so starke Unstimmigkeiten, daß sie für eine weitere Diskussion auszuschließen sind. Die Kurve mit 10% Enol ist in bezug auf das fragliche Zwischenmaximum, das kleiner geworden ist, besser als die Kurve der reinen Hauptkomponente. Gegen sie spricht aber die Verkleinerung des Unterschiedes zwischen dem dritten Maximum und vierten Minimum, ferner das schon merklich gewordene Hervortreten eines Höckers vor dem sechsten Maximum, was sicher die Wahrnehmbarkeit dieses Maximums erschweren würde. Im ganzen gesehen ergibt auch diese 10%-Enol-Kurve keine wesentliche Verbesserung gegenüber der der reinen Verbindung, und weiter muß gefolgert werden, daß bei einem noch geringeren Prozentgehalt an Enol die Veränderungen entweder nicht merklich sein oder nicht in der verbessernden Richtung liegen werden. Verantwortlich dafür sind die großen Differenzen der reinen Enol-Kurve. Die Kurve der hinzutretenden Komponenten müßte daher neben den inneren Extremwerten auch die äußeren möglichst an den Stellen aufweisen, die den gefundenen entsprechen; größere Abweichungen dürften dagegen nur in der Gegend von $x = 20$ bis $x = 25$ zugelassen werden und müßten so beschaffen sein, daß sie das Zwischenmaximum wenigstens teilweise kompensieren könnten. Man übersieht nun mit der Abbild. 2 leicht, daß eine derartige Kurve nicht existiert und auch nicht durch weitere Veränderungen der Parameter erhalten werden kann, da man sich mit jeder der besprochenen Veränderungen des Molekülskeletts immer nur von dem ebenen 130°-Modell entfernt. Dies gilt nun auch für hier nicht mehr zu diskutierende Veränderungen, in denen z. B. die oben gemachte Einschränkung der konstanten Abstandssumme aufgehoben war, oder in denen grundsätzlich andere Abstandsverhältnisse zum Ausgangspunkt gemacht wurden. Danach gewinnt man den Eindruck, daß das fragliche Zwischenmaximum doch reell, aber vielleicht infolge des Intensitätsabfalls in der Aufnahme, der inneren Schwingungen im Molekül, des Einflusses der inkohärenten Streuung oder auch einer sekundären Röntgenstrahlung nicht sichtbar ist. Für eine Eingrenzung

²¹⁾ Diese Betrachtung läßt deutlich die Vorteile des Elektronenbeugungsverfahrens vor denen des entsprechenden Röntgenverfahrens hervortreten: bei allen feineren Abstands- oder Winkelungsfragen muß das Röntgenverfahren wegen des Fehlens höherer Maxima und Minima, versagen.

des Winkelbereichs $\text{ONO} = 130\text{--}140^\circ$ hat es dagegen keine Bedeutung, weil es in jeder der Kurven eines beliebig dazwischenliegenden Winkels mit ungefähr derselben Intensität vertreten ist. Für die nähere Bestimmung dieses Winkels können nur die intensitätsmäßig genauere Feststellung der Verhältnisse vor dem 6. Maximum oder die bisher noch nicht aufgefundenen weiter außenliegenden Maxima und Minima (also Nr. 7 und 8) herangezogen werden. Beides wird aber nur mit Hilfe des Sektorverfahrens möglich sein, an dessen Aufbau und Ausbau zurzeit noch gearbeitet wird.

Der Einfluß der Wasserstoffatome auf das Streubild ist, wie schon aus der Anwendung der Formel (1) S. 247 hervorgeht, außerordentlich gering. Abbild. 4 gibt dafür ein Beispiel. Die ausgezogene Kurve ist die bisherige



Abbild. 4. Einfluß der H-Atome auf die Streukurven von Nitromethan.

130° -Kurve, die gestrichelte berücksichtigt daneben noch die H-Atome, die in diesem Fall feststehend und so angeordnet gedacht sind, daß sie gegeneinander den Tetraederwinkel bilden und je eins von ihnen in der durch C, N und O bestimmten Ebene liegen. Abweichungen in den x -Werten treten darin kaum auf, nur finden sich Intensitätsveränderungen, die jedoch auf das oben dargestellte Ergebnis keinen Einfluß ausüben können. Für andere Anordnungen der H-Atome gilt das gleiche.

Zusammenfassend läßt sich über das Nitromethan sagen, daß es mit großer Wahrscheinlichkeit ein ebenes CNO-Skelett besitzt mit den Abständen $\text{C--N} = 1.47 \pm 0.02 \text{ \AA}$ und N--O von je $1.22 \pm 0.02 \text{ \AA}$ und einem Winkel ONO zwischen 130° und 140° . Eine unebene Anordnung wie etwa im NH_3 oder das Vorhandensein einer Isonitrokomponente, in der die Kernabstände außerhalb der angegebenen Fehlergrenze liegen, zu mehr als 5% läßt sich mit Sicherheit ausschließen.

Methylnitrit.

Auf die Reindarstellung des Methylnitrits wurde besonderer Wert gelegt, weil infolge der scheinbaren Verwaschenheit der zuerst erhaltenen Streubilder der Verdacht nahe lag, daß die Substanz uneinheitlich sein konnte. Angewendet wurden drei verschiedene Verfahren:

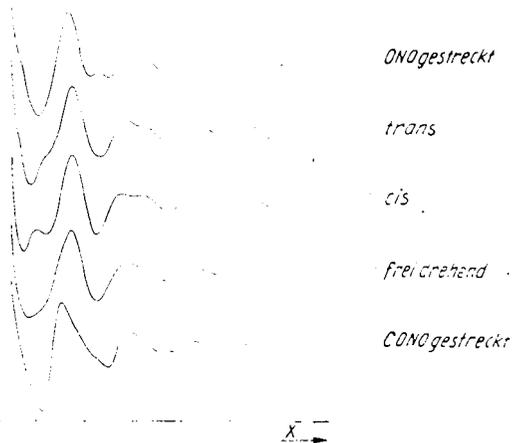
- 1) Darstellung aus Amylnitrit und Methylalkohol.
- 2) Darstellung aus einer wäßrigen Lösung von Natriumnitrit und Methylalkohol, zu der eine Mischung von Methylalkohol und Schwefelsäure tropft, und
- 3) Darstellung durch Einwirkung von N_2O_3 auf Methylalkohol.

Das Methylnitrit, das in jeder Reaktion gasförmig entweicht, wurde zunächst von allen mitgerissenen Wasser- oder Methylalkoholdämpfen sorgfältig befreit und dann

kondensiert. Die so erhaltene Flüssigkeit ist sehr leicht beweglich, in dickeren Schichten von schwach gelblicher Farbe, von nicht unangenehmem Geruch und siedet bei etwa -30° . Gereinigt wurde sie durch mehrfaches Umdestillieren, wobei ein großer Teil als Anfangsfraction und ein ebenso großer als Rest verworfen und nur etwa ein Drittel, die Mittelfraction, weiterverarbeitet wurde. Diese wurde dann noch einmal umdestilliert, erneut getrocknet, dann entgast und in ein vorher sehr sorgfältig gereinigtes und evakuiertes Vorratsgefäß von etwa 10 l destilliert, bis der Druck darin auf etwa 100 mm gestiegen war. Dieses Vorratsgefäß wurde nun unmittelbar an die Apparatur angeschlossen und sein Hahn, der die Verbindung zur Verdampfungsdüse herstellte, geöffnet, sobald das Vakuum im Kamerakörper zur Aufnahme hinreichte.

Die damit erhaltenen Aufnahmen zeigen nun alle einen, verglichen mit dem Nitromethan, stark verwaschenen Charakter. Die vorhandenen Maxima und Minima treten bei weitem nicht so „scharf“ abgegrenzt hervor, sondern heben sich nur recht schwach vom allgemeinen Untergrund ab, so daß auf sorgfältige Auswahl des Plattenmaterials und auf ein schleierfreies Entwickeln besonders geachtet werden mußte. Auffallenderweise lagen aber die festgestellten Maxima und Minima immer an derselben Stelle, gleichgültig, nach welcher der drei genannten Methoden die Substanz auch dargestellt war oder ob sie unmittelbar nach der Darstellung oder erst Wochen danach untersucht wurde, so daß man doch mit Sicherheit auf ihre Einheitlichkeit schließen mußte. Aus chemischen Erfahrungen, z. B. der leichten Verseifbarkeit der Salpetersäureester und aus Reduktionsversuchen, die nicht wie das Nitromethan ein Amin, sondern den Alkohol neben NH_3 liefern, ist zu entnehmen, daß der Stickstoff im Methylnitrit nicht unmittelbar an Kohlenstoff gebunden, sondern daß ein Sauerstoffatom dazwischengetreten ist. In Übereinstimmung damit steht der schon qualitativ ganz neuartige Charakter seiner Streubilder; er wird nun in der Tat schon durch die ersten Streukurven bestätigt, die

zur Orientierung berechnet wurden. In Abbild. 5 sind für die Anordnung CONO', wieder unter Vernachlässigung der H-Atome, 5 Kurven berechnet mit den Abständen $\text{CO} = 1.44$, $\text{ON} = 1.37$ und $\text{NO}' = 1.22 \text{ \AA}$, wobei der Unterschied nur in den Winkeln liegt. In der oberen Kurve ist, wie auch in den drei folgenden, der Winkel $\text{CON} = 109^{\circ} 28'$, die Gruppe ONO' ist gestreckt. In der zweiten, dritten und vierten Kurve ist diese Gruppe noch bei N gewinkelt. Der Winkel ONO' wurde ebenfalls zu $109^{\circ} 28'$ angenommen. Durch diese doppelte Winke-



Abbild. 5. Streukurven von Methylnitrit (Überblick).

lung im Molekül bei O und bei N ergeben sich nun mehrere Fälle, deren drei wichtigste hier berechnet sind: a) die Gruppe CO kann in einem ebenen Molekül zur Gruppe NO' in *trans*-Stellung oder b) in *cis*-Stellung stehen, c) sie kann sich frei drehen. Schließlich ist als 5. Kurve in Abbild. 5 noch

der wohl am wenigsten wahrscheinliche Fall berechnet, daß alle vier Atome auf einer Linie liegen. Alle fünf Kurven zeigen nur ein gut ausgeprägtes Maximum, dem dann noch ein tiefes Minimum folgt; die dann noch vorhandenen Extremwerte sind aber, verglichen mit diesen beiden, recht klein und können sich darum nur wenig über dem allgemeinen Untergrund bemerkbar machen.

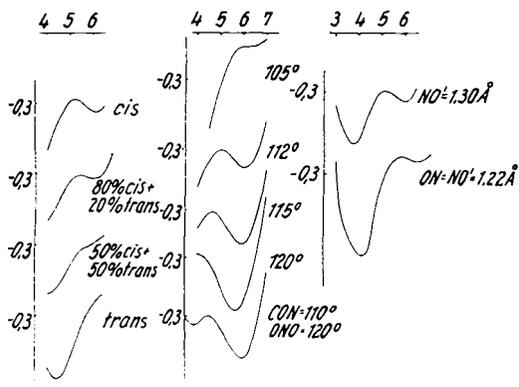
Bei der näheren Betrachtung der Kurven und beim Einordnen der experimentell erhaltenen Maxima und Minima kommt nun ein glücklicher Zufall zu Hilfe, der die Auswahl unter den vielen fraglichen Kurven — man sieht leicht, daß sich die Anzahl der Parameter verglichen mit denen des Nitromethans beträchtlich erhöht hat — erleichtert. Gefunden wurden in etwa 40 Aufnahmen folgende Maxima und Minima:

	1. Min.	1. Max.	2. Min.	2. Max.	3. Min.	3. Max.
x =	3.8	5.0	6.2	8.9	11.2	13.8
	Min.		4. Min.	4. Max.	5. Min.	5. Max.
x =	bei 15.5 angedeutet		18.6	21.0	24.1	27.5

(In dem Bereich zwischen $x = 14$ und $x = 18$ findet sich sowohl auf den Original- als auch auf den Diapositivplatten ein Minimum angedeutet.) Das erste Minimum liegt bei $x = 3.8$ und das erste Maximum bei $x = 5.0$. Dies ist nur bei einer Kurve der Abbild. 5 der Fall, nämlich der *cis*-Kurve. Die übrigen lassen an den angegebenen Stellen mindestens das Maximum vermissen, während das Minimum meist nach größeren x hin verschoben ist. Man könnte fragen, ob ein so kleines Maximum, wie es die *cis*-Kurve zeigt, über dem stark abfallenden Untergrund sichtbar werden kann. Eine einfache Rechnung, die grundsätzlich derjenigen ähnlich ist, welche die Verschiebung der Maxima und Minima durch den Untergrund beim Übergang von der exakten zur vereinfachten Streukurve (vergl. S. 24³) erklärt, bejaht diese Frage und zeigt insbesondere, daß ein kleines Zwischenmaximum besser sichtbar werden muß, wenn es auf derjenigen Seite einer größeren Mulde liegt, die mit der Richtung des abnehmenden Untergrundes übereinstimmt (wie hier) als auf der entgegengesetzten Seite. Dieses Ergebnis wird durch die Übereinstimmung von Rechnungen und Versuchen an einfachen Alkoholen²²⁾ bestätigt, wo sich an fast derselben Stelle ein Maximum findet und auch berechnet. Damit ist in diesem Maximum $x = 5.0$ ein leicht zu handhabendes Kriterium gewonnen, unter den vielen Möglichkeiten für die Konfiguration eine erste Auswahl zu treffen. Für die fraglichen Modelle brauchen danach nicht sämtliche x -Werte, die dem Bereich der photographischen Platte entsprechen, berechnet zu werden, sondern nur diejenigen zwischen $x = 3$ und $x = 7$. Erst wenn sich dann in der Nähe von $x = 5$ ein Maximum zeigt, muß die gesamte Kurve berechnet und alle gefundenen und berechneten Extremwerte untersucht werden. In der Abbild. 6 ist eine Übersicht über eine Anzahl derartiger Teilkurven gegeben. Die linke Seite darin zeigt an erster Stelle den Ausschnitt der *cis*-Kurve, der also erhalten bleiben muß oder ein noch tieferes Minimum bei $x = 6.25$ zeigen soll, damit die Übereinstimmung mit dem Versuch gewahrt bleibt. Die vierte Kurve ist die ebenfalls schon aus Abbild. 5 bekannte *trans*-Kurve, die zweite und dritte sind diejenigen von Mischungen, und zwar ist die zweite eine Mischung von 80% *cis*- und 20% *trans*-Modifikation und die dritte eine mit 50% *cis*- und 50% *trans*-Modifikation. Mit zunehmender Menge der *trans*-Modifikation verflacht sich also das Maximum sehr schnell

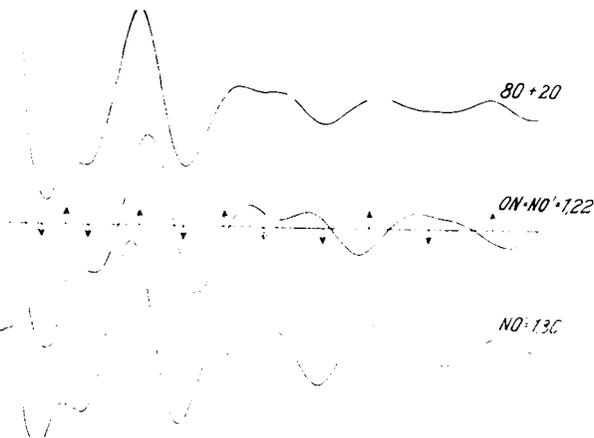
²²⁾ Nach bisher nicht veröffentlichten Versuchen.

und ist bereits bei etwa 30% *trans* so weit abgeklungen, daß es nicht einmal auf dieser Kurve als eigentliches Maximum erscheinen kann. Bei der an sich schon geringen Höhe des Maximums in der reinen *cis*-Kurve wird man aber



Abbild. 6. Teilstreukurven von Methylnitrit.

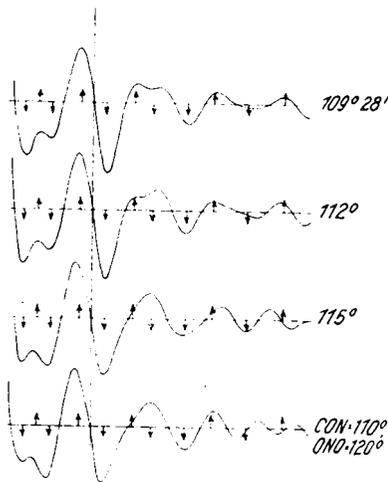
gerade nur diejenigen Abänderungen gelten lassen können, die zu seiner Hervorhebung beitragen. In der Gruppe der mittleren Kurven werden die Winkel CON und ONO zu je 105°, 112°, 115° oder 120° angenommen, während die unterste Kurve dieser Gruppe für einen festgehaltenen Tetraederwinkel CON und eine Vergrößerung von ONO auf 120° gerechnet ist. Von diesen Fällen sind sofort der erste und der vierte wegen des Nichtvorhandenseins des Maximums zu streichen, die übrigen müssen genauer untersucht werden. Auf der rechten Seite von Abbild. 6 sind aus einer größeren Anzahl von Kurven, in denen bei festgehaltenen Tetraederwinkeln systematisch die Ab-



Abbild. 7. Streukurven von Methylnitrit.

stände ON und NO' verändert wurden, diejenigen beiden eingetragen, für die sich in der Nähe von $x = 5$ ein Maximum ergibt. Auch diese beiden sind danach näher zu prüfen. In Abbild. 7 sind ihre vollständig berechneten Streu-

kurven zusammen mit derjenigen für eine Mischung von 80% *cis*- und 20% *trans*-Anordnung gezeichnet. Bei sämtlichen drei Kurven ist das fragliche erste Maximum im Verhältnis zur *cis*-Kurve nicht nur kleiner, sondern auch breiter geworden, ein Grund, der allein schon ausreicht, um diese Modelle zu verwerfen. Darüber hinaus findet man bei der oberen Kurve dort, wo der Versuch ein angedeutetes Minimum ergab, nur einen sehr flachen Sattel und an der Stelle des fünften gefundenen Minimums eine sehr flache und seichte Mulde, die sich über dem Untergrund nicht so gut bemerkbar machen würde wie es gefunden wurde. Gegen die mittlere Kurve spricht der gesamte äußere Teil, der hinter dem zweiten Maximum kommt. Die Werte sind z. Tl. so weit verschoben, daß Maximum und Minimum vertauscht sind. Die dritte Kurve zeigt endlich größere als die tatsächlich gefundenen Gegensätze von Maxima und Minima, überdies steht gerade dort ein Maximum, wo die Platte ein Minimum andeutet. Abbild. 8 enthält die noch zu diskutierenden Fälle, in denen die Winkel in der angegebenen Weise verändert werden. Um die Verhältnisse besser hervortreten zu lassen, wurden in dieser Abbildung rechts von dem durchlaufenden senkrechten Strich die Ordinatenwerte doppelt genommen. Die beste Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen zeigt die — schon bekannte — oberste Kurve, in der beide fraglichen Winkel zu $109^{\circ} 28'$ angenommen wurden. Die Werte liegen an den richtigen Stellen und geben außerdem den Intensitätsverlauf (rein qualitativ natürlich) am besten unter allen überhaupt berechneten Kurven wieder. Schon wenn beide Winkel sich um wenig vergrößert und den Wert 112° angenommen haben, treten beträchtliche Abänderungen auf, die an der Stelle des dritten (gefundenen) Maximums und des fünften Minimums besonders augenfällig werden.



Abbild. 8. Streukurven von Methylnitrit.

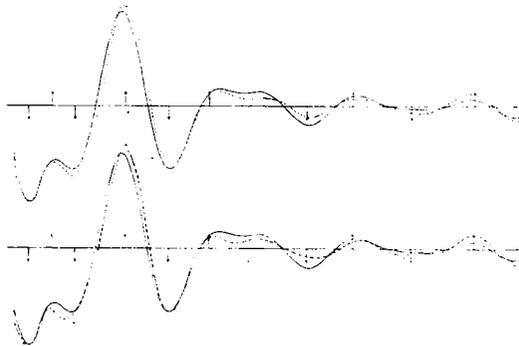
Diese Unstimmigkeiten wachsen um so mehr, je mehr sich die Winkel vom Tetraederwinkel entfernen, so daß auch die beiden Modelle für die unteren Kurven zu streichen sind.

Unter den berechneten, aber wegen Fehlens des ersten Maximums in Abbild. 6 nicht aufgenommenen Kurven befindet sich auch eine, die hier erwähnt sei, weil sie mit dem ihr zugrunde gelegten Modell einen Analogiefall zum Wasserstoffperoxyd darstellt. Nach Untersuchungen F. Fehérs²³⁾ können die Raman-Spektren von D_2O_2 und DHO_2 nur verstanden werden, wenn die beiden Bindungen $OH(D)$ zusammen mit der $O-O$ -Achse in Ebenen liegen, die aufeinander senkrecht stehen. Ein ähnliches Modell wurde nun auch für Methylnitrit konstruiert dadurch, daß aus der ebenen *cis*-Anordnung

²³⁾ B. 72, 1778, 1789 [1939]. Dasselbe Ergebnis findet J. T. Randall, Proceed. Roy. Soc. London 159, 83 [1937], der die Struktur des flüssigen Wasserstoffperoxyds mit Röntgenstrahlen bestimmte.

der Schenkel NO' um 90° gedreht wurde. Die Streukurve zeigt aber — neben dem schon erwähnten Fehlen des ersten Maximums — auch andere große Abweichungen von den gefundenen Werten, so daß auch dieses Modell bestimmt nicht vorliegen kann.

Die Berechnung der einzelnen Streukurven hat in jedem Fall Kurven mit verhältnismäßig geringen Unterschieden zwischen benachbarten Extremwerten geliefert. Die Wasserstoffatome hatten nun auf die Streukurve des Nitromethans wohl darum einen so vernachlässigbar geringen Einfluß, weil die entsprechenden Unterschiede zwischen Maxima und Minima wesentlich größer als beim Methylnitrit sind. Hier war also noch die Frage zu prüfen, ob durch die Mitberechnung der H-Atome nicht wesentlich neue Momente für die bisherigen Streukurven entstanden. Die Methylgruppe kann in Methylnitrit drei grundsätzlich voneinander verschiedene Stellungen einnehmen, deren Kurven in Abbild. 9 neben der — ausgezogenen — Kurve für das *cis*-Modell eingezeichnet sind. Steht sie fest, so kann sie entweder so an-



Abbild. 9. Streukurven von Methylnitrit.

geordnet sein, daß eine Verbindungslinie C—H mit den Atomen O, N und O' in derselben Ebene und mit diesen Atomen in *cis*-Stellung liegt, oder sie kann aus dieser Stellung um 60° um die Achse C—O gedreht sein. Der erste Fall ist im unteren Kurvenbild der Abbild. 9 durch die punktierte Kurve, der zweite durch die gestrichelte Kurve gekennzeichnet. Die dritte Möglichkeit ist die, daß sich die Methylgruppe frei dreht. Die dafür berechnete Kurve ist im oberen Kurvenbild der Abbild. 9 gestrichelt gezeichnet. Für die Berechnung wurden dieselben Daten über C—H-Abstände und Winkelung am C-Atom wie bei Nitromethan verwendet. Die Vermutung eines größeren Einflusses der H-Atome wird nun durch die Kurven, wenn auch in recht geringem Umfang, bestätigt. Die Lagenabweichungen der Maxima oder Minima sind deutlicher vorhanden als beim Nitromethan, die Intensitätsänderungen treten ebenfalls besser hervor. Das Vorzeichen der Lagenabweichungen ist in jedem Fall für das hier angenommene Grundmodell positiv, im allgemeinen stimmen die die Wasserstoffe berücksichtigenden Kurven besser mit den Versuchsergebnissen überein. In jedem Fall bleibt das erste Maximum nicht nur erhalten, sondern wird noch verstärkt, die Verhältnisse in der Nähe des vierten Minimums und seines angedeuteten Vorminimums werden z. Tl. erheblich besser wiedergegeben und das fünfte

Maximum ebenfalls verstärkt. Die Unterschiede sind aber nicht groß genug, um eine Auswahl unter den drei berechneten Fällen zu ermöglichen. Einige Anzeichen sprechen zwar dafür, daß dem Fall I (Punkt-Kurve) ein gewisser Vorzug gebührt, so z. B. die beträchtlich bessere Wiedergabe des ange deuteten Minimums. Eine endgültige Entscheidung mit der Sicherheit, mit der bisher die Modelle ausgewählt oder verworfen wurden, ist jedoch nicht möglich und darf hier nicht getroffen werden, obwohl die dadurch entstehende Analogie zu den Ergebnissen Euckens und Schäfers²⁴⁾ über die gehemmte Rotation der Methylgruppen im Äthan verlockend wäre.

Nach Einbeziehen aller Fehlermöglichkeiten ist also über das Methylnitrit-Molekül zu sagen: es stellt ein ebenes, 2-mal mit dem Tetraederwinkel geknicktes Molekül dar mit den Abständen $C-O = 1.44 \pm 0.02$, $O-N = 1.37 \pm 0.02$ und $N-O' = 1.22 \pm 0.02$ Å.

Methylnitrat.

Eine Folgerung aus den bisher besprochenen Strukturbestimmungen des Nitromethans und Methylnitrits besteht darin, daß eine bisher über das Methylnitrat gemachte Aussage²⁵⁾ weitgehend überprüft werden muß. Pauling und Brockway erhielten bei ihren Elektronenbeugungsversuchen an diesem Stoff sechs Ringe, die mit den Maxima einiger weniger berechneter Modelle im allgemeinen übereinstimmten, und schlossen auf die Abstände (vergl. das nebenstehende Kerngerüst) $C-O = 1.43 \pm 0.05$, $N-O' = 1.26$, $N-O = 1.37$ Å und den Winkel $NOC = 105^\circ \pm 5^\circ$ bei ebener ONO_2 -Gruppe, wobei sie bemerkten, daß infolge der großen Zahl der Parameter nicht alle Varianten durchgerechnet werden konnten. Die auch hinsichtlich der Krystalstruktur von Nitraten nicht unwesentliche Frage, ob in diesem Molekül die ONO_2 -Gruppe eben oder nicht eben angeordnet ist, wurde neben verschiedenen anderen gar nicht erst gestellt²⁶⁾. Für die vorliegende Untersuchung waren weiter die z. Tl. überraschenden Ergebnisse an Nitromethan und Methylnitrit sowie die Auffindung und sichere Feststellung eines siebenten Maximums der Anlaß.

Das Methylnitrat wurde nach einer Vorschrift von A. P. Black und F. H. Babers²⁷⁾ aus Methylalkohol und Salpetersäure dargestellt, sorgfältig neutralisiert, getrocknet und 2-mal langsam destilliert, Sdp. 65°. Dann wurde es in das Verdampfungsgefäß destilliert und ähnlich wie das Nitromethan durch mehrmaliges Einfrieren, Abpumpen und Schmelzen von Fremdgasen befreit. Insgesamt wurden damit nun 54 Aufnahmen gemacht, die — in der oben beschriebenen Art ausgewertet — folgende Maxima und Minima lieferten:

	1. Min.	1. Max.	2. Min.	2. Max.	3. Min.	3. Max.	4. Min.
x =	4.1	5.0	6.5	8.5	10.7	13.3	15.3
	4. Max.	5. Min.	5. Max.	6. Min.	6. Max.	7. Min.	7. Max.
x =	17.5	19.6	22.0	24.6	26.2	28.4	32.6

Die einzelnen Ringe heben sich sehr gut voneinander ab, ähnlich wie bei Nitromethan, und lassen sich daher verhältnismäßig leicht vermessen.

²⁴⁾ Naturwiss. **27**, 122 [1939].

²⁵⁾ Pauling u. Brockway, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 13 [1937].

²⁶⁾ Die Krystalstruktur des festen Methylnitrats ist noch nicht bestimmt worden.

²⁷⁾ Org. Syntheses **19**, 64 [1939].

Die Mannigfaltigkeit der möglichen Modelle, für die nun die Streukurven zu berechnen sind, sind mit der Vergrößerung des Moleküls um das eine Sauerstoffatom erheblich gewachsen. Da andererseits die Menge der vermessenen Ringe nicht in demselben Maße vergrößert werden konnte und auch eine Verbesserung in der Genauigkeit beim Auswertungsverfahren noch nicht angewendet wurde, ist daher auch ein Ergebnis mit derselben Genauigkeit wie bei den beiden ersten Substanzen nicht zu erwarten. Trotzdem lassen sich noch recht präzise Angaben machen, nicht zuletzt aus dem Grunde, weil man oft auf die entsprechenden Fragestellungen beim Nitromethan oder Methylnitrit zurückgreifen und die dortigen Argumente für oder gegen das Vorliegen einer Möglichkeit heranziehen kann. Die ersten Fragen über das Molekül werden sich naturgemäß mit dem neu hinzugekommenen mittelständigen Sauerstoffatom (O) beschäftigen. Während die Bindungsverhältnisse nach der Kohlenstoffseite hin gegenüber denen im Methylnitrit unverändert geblieben sind und daher auch im folgenden immer der Abstand $C-O = 1.44 \text{ \AA}$ und der Winkel $CON = 109^{\circ} 28'$ vorausgesetzt wird, können auf der anderen Seite an dem mit zwei endständigen Sauerstoffatomen (O') beladenen Stickstoffatom schon Abstände auftreten, die mit denen im Methylnitrit nicht mehr ohne weiteres in Analogie zu setzen sind. Der Abstand ON könnte also gleich je einem der Abstände NO', die hier untereinander gleich und mit einer Länge von je 1.22 \AA , wie es sich im Nitromethan erwiesen hatte, angenommen werden, oder größer, etwa so wie im Methylnitrit $= 1.37 \text{ \AA}$, sein. Durch diese Unterscheidung ist die Einteilung der Kurven in die Abbild. 10 und 11 gegeben; die Abbild. 10 enthält Kurven für diejenigen Modelle, in denen $ON \neq NO'$, und zwar $O-N = 1.37 \text{ \AA}$ und $N-O' = 1.22 \text{ \AA}$ ist; und für die Modelle der Kurven der Abbild. 11 sind alle NO-Abstände untereinander gleich 1.22 \AA . Die Reihenfolge der Kurven ist in jeder Abbild. so gewählt, daß sie sich bei Veränderung anderer Parameter in ihrer Anordnung entsprechen. Die Abstände und Winkel auf der anderen Seite des Moleküls, am Stickstoffatom, können durch das dritte hinzugekommene Sauerstoffatom ebenfalls verändert worden sein, so daß eine Analogie zu einem der beiden anderen Moleküle wohl möglich, aber keineswegs gewiß ist. Die wichtigste unter den damit neu entstandenen Fragen ist die, ob sich der Stickstoff mit den drei Sauerstoffatomen in einer Ebene befindet oder mit ihnen eine Pyramide bildet, an deren stumpfer Spitze er dann stehen müßte. Für die Krystalle hauptsächlich der Alkali- und Erdalkalinirate ist diese Frage häufig²⁸⁾ erörtert und oft zugunsten einer ebenen Anordnung entschieden worden. Aber auch für eine nicht ebene Konfiguration sind in der Literatur Vermutungen vorhanden²⁹⁾. Wesentliche Anhaltspunkte über diese Verbindung und besonders über ihren Dampfzustand lassen sich aber nicht auffinden, so daß man gezwungen ist, alle denkbaren Möglichkeiten durchzurechnen. Zunächst sei die Gruppe ONO'_2 eben gedacht, der Winkel $O'NO'$ soll dabei in allen Fällen 130° groß sein. Dann ergeben sich für die Stellung des C-Atoms oder die Verbindungslinie OC drei verschiedene Möglichkeiten: OC liegt in einer Ebene, die auf der durch die Atome O, N und O' gebildeten Ebene senkrecht steht. Die für diese Fälle berechneten Kurven sind 1 in Abbild. 10 und 2 in Abbild. 11. In einem zweiten Falle

²⁸⁾ Vergl. z. B. die Strukturberichte d. Ztschr. Kristallographie.

²⁹⁾ A. Dadiou in „Stereochemie“, herausg. von K. Freudenberg, Verlag Deuticke, Wien 1933, S. 184.

kann sich OC um die Achse ON bei festem Winkel $\text{CON} = 109^\circ 28'$ frei drehen, damit würde also der Abstand zwischen C und den beiden äußeren Sauerstoffatomen in einem gewissen Bereich schwanken. Die dafür berechneten Kurven sind 3 und 4. Drittens ist noch der eine Fall denkbar, ähnlich wie er auch für Methylnitrit (S. 260/61) erwähnt wurde, daß die Ebene CON mit der Verbindungslinie CO aus der zuerst angeführten Stellung um die Achse ON um 90° gedreht worden ist, so daß jetzt alle Atome in einer Ebene liegen (Kurven 11 und 12). Den drei Möglichkeiten im Fall der ebenen ONO'_2 -Gruppe stehen sinngemäß 4 bei der nicht ebenen ONO'_2 -Gruppe gegenüber. Die nicht ebene Anordnung wird durch die Winkel am Stickstoffatom $\text{ONO}' = 109^\circ 28'$ und $\text{O}'\text{NO}' = 131^\circ 11'$ bestimmt³⁰⁾. Die vier möglichen Fälle, wie die Linie C—O zu der Pyramide ONO'_2 stehen kann, sind nun folgende:

1) Beide Seiten, d. h. die Seite CO sowohl als auch die Kante O'O' der Pyramide liegen auf derselben Seite von ON: *cis*-Stellung (Kurven 5 und 6).

2) Beide liegen auf einander abgewendeten Seiten von ON: *trans*-Stellung (Kurven 7 und 8).

3) Mittelstellung zwischen *cis*- und *trans*-Stellung, die Verbindungslinie O'O' ist der Ebene CON parallel (Kurven 13 und 14).

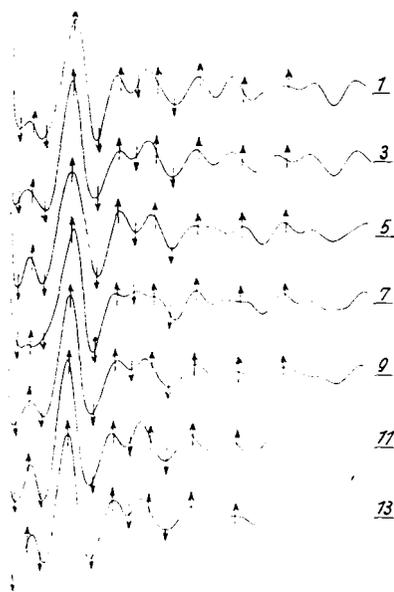


Abbildung 10. Streukurven von Methylnitrat.

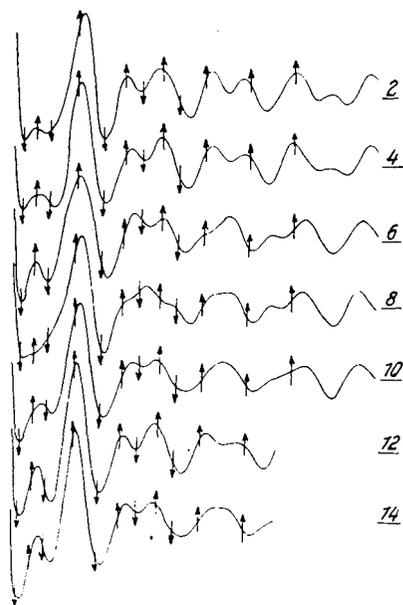


Abbildung 11. Streukurven von Methylnitrat.

³⁰⁾ Die Wahl des Wertes $131^\circ 11'$ geschah aus rein rechentechnischen Gründen, da dann die Mittelwertbildung für die Fälle 7 und 8 etwas erleichtert wird. Für die Kurven selbst hat eine Veränderung dieses Winkels um 1° oder 2° keine hier bemerkbare Bedeutung: so findet man z. B. im Nitromethan innerhalb der dort berechneten Bereiche keinen Unterschied in den Kurven, wenn der Winkel ONO mit 135° oder 134° — hier wäre das durch C, O und O gebildete Dreieck gleichseitig — eingesetzt wird. Ähnlich bleibt auch hier der sonst mit $\text{O}'\text{NO}' = 130^\circ$ beschriebene Gesamtcharakter der Winkelung am Stickstoff gewahrt.

4) Freie Drehbarkeit: Kurven 9 und 10. Zur besseren Übersicht sei in der folgenden Tafel die Reihenfolge der Modelle noch einmal zusammengestellt.

ONO ₂ -Gruppe	Linie CO	Kurven- od. Modell-Nr.
eben O'NO' = 130°	senkrecht auf der Ebene 00' 0'	1 und 2
	parallel zu der Ebene 00' 0'	11 und 12
	frei drehend	3 und 4
Pyramide ONO' je 109° 28' O'NO' = 131° 11'	in <i>cis</i> -Stellung zur Ebene O'NO'	5 und 6
	in <i>trans</i> -Stellung zur Ebene O'NO'	7 und 8
	Linie 0' 0' parallel zur Ebene CON	13 und 14
	frei drehend	9 und 10

In den Modellen der Kurven mit ungeraden Zahlen ist $ON \neq NO'$, und zwar $ON = 1.37$ und $NO' = 1.22 \text{ \AA}$, in denen mit geraden Zahlen $ON = NO' = 1.22 \text{ \AA}$ angenommen. Nicht verändert sind die Größen: $CO = 1.44 \text{ \AA}$, Winkel $CON = 109^\circ 28'$ und $NO' = 1.22 \text{ \AA}$. In jeder Kurve sind die gefundenen Werte eingezeichnet. Die Vergleiche führen zu folgenden Ergebnissen:

Modell 1: Kleine Unstimmigkeiten beim 1. Maximum, 2. Minimum und 3. Maximum könnten hingegenommen werden, wenn die Abweichungen beim vierten Minimum, vierten Maximum und vor allem beim sechsten Maximum nicht so stark wären. Außerdem verlangt die Kurve ein fünftes und sechstes Maximum, die viel besser ausgebildet sind, als es die Platten erkennen lassen. Das Modell kann daher nicht das richtige sein.

Modell 3: Die Kurve zeigt in der Lage ihrer ersten Maxima und Minima eine recht gute Übereinstimmung mit der Kurve von Modell 1, so daß gegen sie dieselben Einwände gelten. Hinzu kommt noch, daß sie an der Stelle, wo das siebente Maximum gefunden wurde, ein Minimum verlangt.

Modell 5: Die Übereinstimmung hier ist befriedigend, die Maxima und Minima der Kurve fallen nicht nur mit den gefundenen zusammen, sondern geben auch qualitativ die Intensitäten richtig wieder, was besonders für das erste Maximum in seiner Beziehung zu den beiden angrenzenden Minima und für den Bereich nach dem fünften Maximum zu beachten ist, wo ein Minimum mit Sicherheit nicht vermessen werden konnte. Das achte Maximum der Kurve kann wegen seiner geringen Erhebung — in Übereinstimmung mit den Aufnahmen, die ein größeres Maximum an dieser Stelle noch wiedergeben würden — nicht in Erscheinung treten.

Modell 7: Hier sind die Abweichungen sehr bedeutend. An der Stelle des gefundenen ersten Maximums findet sich in der Kurve nur eine sehr geringe Erhebung. Andererseits zeigt die Kurve ein Maximum, wo das vierte Minimum gefunden wurde, dagegen ist wieder das vierte Maximum auf der Kurve nicht vorhanden, und schließlich ist die Abweichung zwischen dem gefundenen und berechneten fünften Minimum zu groß.

Modell 9: Dieses Modell ist ebenfalls auszuschließen, weil die Abweichung beim vierten Maximum zu groß ist, und außerdem nach dieser Kurve das vierte Minimum nicht so gut sichtbar sein dürfte (vgl. dazu die entsprechende

Stelle bei Modell 5). Ferner ist das sechste Maximum so flach, daß man es auf der Platte wohl kaum wahrgenommen hätte.

Modell 11: Die entscheidenden Abweichungen von den gefundenen Werten beginnen beim dritten Minimum und werden beim vierten Minimum, vierten Maximum und sechsten Maximum so groß, daß dieses Modell ausgeschlossen werden muß.

Modell 13: Gegen dieses Modell sprechen die Lagen des vierten und sechsten Maximums. Auch die Verschiebungen des ersten Maximums und zweiten Minimums liegen außerhalb der Fehlergrenze.

Modell 2: Die Kurve beginnt mit einem zu kleinen ersten Maximum, das dann folgende zweite Minimum und zweite Maximum sind schon merklich, das fünfte Minimum und fünfte und sechste Maximum zu stark verschoben.

Modell 4: Von dieser Kurve gilt ähnliches wie von der des Modells 2.

Modell 6: Während hier die ersten vier Werte gut stimmen, zeigen sich in den dann folgenden Werten Abweichungen von ganz beträchtlichem Ausmaß. Es sei hier nur auf die Lagen des dritten, fünften und sechsten gefundenen Maximums gegenüber der Kurve hingewiesen.

Modell 8: Der Grad der Abweichungen übertrifft hier noch den der Kurve von Modell 6, ein erstes Maximum ist in der Kurve überhaupt nicht mehr da, das dritte, vierte, fünfte und sechste liegen völlig falsch.

Modell 10: Auch hier sind die Lagen des ersten, dritten, fünften und sechsten Minimums so falsch, daß das Modell ausgeschlossen werden muß.

Modell 12: Die ersten drei Werte stimmen nur schlecht mit den berechneten Extremwerten überein, das fünfte Minimum und fünfte Maximum zeigen noch größere Abweichungen, und die Höhe des vierten Maximums der Kurve ist gegenüber der des dritten zu groß, umgekehrt wie es beim Versuch gefunden wurde.

Modell 14: Dieses Modell endlich kann ebenfalls nicht zutreffen; denn bis auf das zweite und vierte Maximum und das vierte Minimum weichen alle Werte z. Tl. sehr beträchtlich von den gefundenen ab.

Aus dieser Diskussion ergibt sich zwingend, daß von allen untersuchten Fällen nur das Modell 5 mit dem Verlauf seiner Streukurve die gefundenen Maxima und Minima richtig wiedergibt. Danach ist also die ONO'_2 -Gruppe nicht eben, sondern pyramidenförmig angeordnet und befindet sich zu der Methylgruppe in *cis*-Stellung. Die Verbindungslinien NO sind dabei nicht gleich lang, sondern die mittlere ist länger als eine der beiden äußeren. Die letzte Angabe findet eine besondere, vielleicht auch etwas zufällige Bestätigung durch die Tatsache, daß die Abweichungen der Modelle mit geraden Nummern diejenigen mit ungeraden um vieles übertreffen. Im ganzen gesehen, findet dieses Ergebnis eine Bestätigung durch die Untersuchung des Methylnitrits, insofern dort ebenfalls eine doppelte Winkelung bei *cis*-Stellung und eine größere Länge für den mittelständigen NO-Abstand festgestellt werden konnte. Eine Ähnlichkeit mit dem Nitromethan besteht in der Länge der endständigen NO'-Abstände und dem Winkel, den beide einschließen. Eine Annahme dagegen, die — abgesehen von der hiermit bewiesenen pyramidenförmigen Anordnung der Gruppe ONO'_2 — über diejenigen beim Nitromethan und Methylnitrit hinausgeht oder von ihnen abweicht, ist bei der Berechnung der Modelle nicht gemacht worden, so daß damit der Schluß, daß die weiteren,

noch möglichen, aber hier nicht behandelten Fälle ähnlich wie bei den ersten beiden Molekülen auszuschließen sind, eine gewisse Berechtigung erfährt. So wird man ebensowenig wie beim Nitromethan erwarten können, daß die endständigen NO'-Abstände nicht gleichwertig sind, oder daß aus Gründen der Mesomerie oder auch einer Protonenverschiebung eine Abstandsverkürzung zwischen O und C eingetreten ist. Diese und ähnliche feinere Fragen, die aber das bisherige Ergebnis größenordnungsmäßig nicht beeinflussen können, zu klären, muß einer anderen Arbeit vorbehalten bleiben, die sich neben der Diskussion von Anordnungen der Art, wie sie eben erwähnt sind, (hauptsächlich) mit der experimentellen Festlegung einer Streukurve befassen wird. Die Genauigkeit der bisherigen Ergebnisse am Methylnitrat ist im Verhältnis zu den beiden anderen Substanzen durch das Hinzukommen eines neuen Atoms, das zudem die Symmetrie des ganzen Moleküls nicht erhöht hat, etwas geringer geworden und läßt sich durch die Berechnung anderer, etwas abweichender Modelle nicht mehr steigern, weil sich eine numerisch gleich große Veränderung beim Methylnitrit und beim Methylnitrat in der Kurve des letzteren wegen der größeren Atomzahl nicht so stark ausprägt. Wenn es aber gelingt, mit dem bereits erwähnten Sektorverfahren nicht nur die Maxima und Minima der experimentellen Streukurve intensitätsmäßig richtig zu erfassen sondern dazu noch die dazwischen liegenden Teile der Kurve, so ist zu erwarten, daß die bisherigen Angaben der Atomabstände und Winkel genauer gemacht, und darüber hinaus vielleicht auch die Lage der Wasserstoffatome bestimmt werden können.

Das Ergebnis der vorliegenden Messungen am Methylnitrat ist folgendes: Im Dampfzustand bildet das Molekül ein 2-mal nach derselben Seite geknicktes System, in den Knickpunkten liegen das mittelständige Sauerstoff- und das Stickstoffatom. Der Stickstoff liegt in der Spitze einer ungleichseitigen Pyramide, deren drei Eckpunkte von den Sauerstoffatomen besetzt sind. Die einzelnen Abstände sind $CO = 1.44 \pm 0.03 \text{ \AA}$; $ON = 1.37 \pm 0.04 \text{ \AA}$; $NO' = je 1.22 \pm 0.04 \text{ \AA}$. Die Winkel CON und ONO' sind Tetraederwinkel und Winkel $O'NO'$ ist $131^\circ \pm 5^\circ$.

Das stereochemische Ergebnis.

Neben der Feststellung genauerer Abstandswerte zwischen den einzelnen Atomen ergeben sich durch diese interferometrischen Untersuchungen der drei Stoffe folgende stereochemischen Tatsachen: Die Vorstellung von der nicht ebenen, sondern räumlichen Anordnung der vom Stickstoffatom ausgehenden „Valenzen“ hat sich besonders beim Methylnitrit, also für den drei-,wertigen“ Zustand bewährt und zahlenmäßig genauer erfassen lassen. Die modellmäßigen Überlegungen von A. Werner und A. Hantzsch³¹⁾, die das Vorhandensein stereoisomerer Dioxime des Benzils erklärten, werden durch das hier aufgefundene Modell des Methylnitrits bestätigt und erweitert. Werner und Hantzsch stellten in ihren Modellbetrachtungen den Kohlenstoff als Tetraeder und den Stickstoff als Pyramide dar. Das Kohlenstoffatom liegt dabei im Schwerpunkt des Tetraeders, und dessen sechs Kanten sind geometrische Verbindungslinien der gegebenenfalls mit Substituenten zu besetzenden vier Ecken. In der Pyramide des Stickstoffs dagegen sind die drei von der Spitze ausgehenden Kanten mit den „Valenzen“ identisch, während

³¹⁾ B. 23, 11 [1890].

die übrigen drei der Grundfläche nur geometrische Bedeutung haben. Liegt nun eine Doppelbindung, wie im $R_1R_2C:NOH$ der Oxime vor, so muß eine geometrische Kante des Tetraeders an eine geometrische Kante der Pyramide gesetzt werden. Da dann bei der Stickstoffpyramide nur noch eine Valenzkante frei bleibt, muß der an ihrem freien Ende sitzende Substituent nicht auf, sondern neben die verlängerte Verbindungslinie $C-N$ fallen. So kann also, wenn R_1 und R_2 verschieden sind, eine α - und eine β -Modifikation entstehen und wegen der Starrheit der Doppelbindung auch bestehen bleiben. Im Sinne dieser Veranschaulichung ist nun im Methylnitrit nur eine Valenzkante der Stickstoffpyramide an den mittleren Sauerstoff zu legen, die beiden verbleibenden müssen dann die Verbindungslinie $O-N$ schneiden und mit ihr einen Winkel bilden. In diesem Falle werden die beiden Valenzkanten durch den endständigen Sauerstoff mit einer Doppelbindung zusammengefaßt³²⁾ und der so entstehende Winkel ONO , dessen Größe stereochemisch nun nicht mehr vorhergesehen werden kann, zeigt die Größe des Tetraederwinkels. Diese klassische Vorstellung, die natürlich immer nur Vorhersagen qualitativer Natur erlauben wird, und ebenso ihre Weiterentwicklung finden in den obigen Ergebnissen ihre Rechtfertigung, aber auch ihre Grenze. Denn daß die geknickte ONO' -Gruppe nun nicht um die ON -Achse rotiert, sondern fest steht und die *cis*-Stellung einnimmt, vermag sie nicht zu erklären. Es ist zu vermuten, daß hier ein ähnlicher quantenmechanischer Effekt wie der, der zur Winkelung im Wassermolekül führt, der in diesem Fall rechnerisch nur sehr schwer zugänglich ist, eine Rolle spielt. Aber noch eine andere Vermutung liegt nahe, nämlich, daß rein elektrostatische Kräfte für die Fixierung verantwortlich sind, also etwa ein Gegenstück zu den die *trans*-Lage der Chloratome im 1,2-Dichlor-äthan³³⁾ erzwingenden Kräften.

In den beiden anderen Molekülen, dem Nitromethan und dem Methylnitrat tritt der Stickstoff insofern in ganz anderer Form auf, als er jedesmal an drei Atome gebunden ist. Die Aufnahmen ergeben aber noch einen deutlichen Unterschied für beide Stoffe untereinander: Im Nitromethan konnte eine merkliche Abweichung von der ebenen Anordnung nicht festgestellt werden, während für das Methylnitrat nachgewiesen wurde, daß die drei Sauerstoffatome und das Stickstoffatom nicht in einer Ebene liegen. Diese Gegenüberstellung erweckt den Eindruck, als wenn für die räumliche oder ebene Anordnung der Substituenten deren Eigenarten verantwortlich seien. Da weitere Argumente für oder gegen diesen Schluß vorläufig nicht zur Verfügung stehen, muß die Tatsache hingenommen werden. Auf Grund der Kenntnis des Methylnitritmoleküls würde man vielleicht beim Methylnitrat ein anderes Ergebnis als die räumliche Anordnung der Sauerstoffatome gar nicht erwartet haben. Man gelangt mit Hilfe dieses Modells auch zu einem besseren Verständnis des großen Energieinhaltes und der Labilität der ONO_2 -Gruppe. Für die *cis*-Stellung der Pyramide scheint ein gleicher Anlaß wie für die ONO -Gruppe im Methylnitrit zu bestehen.

³²⁾ Die Weiterführung dieser Frage für den Fall, daß die beiden Valenzkanten nicht zusammengefaßt sind, sondern als Einzelbindungen bestehen bleiben, ist mit der Untersuchung von Alkylhydroxylaminen im Gange. Gleichzeitig wird geprüft, ob die Winkelung der $ON=O$ -Gruppe bei Ersatz des mittelständigen Sauerstoffatoms durch Kohlenstoff, z. B. im Nitroso-*tert.*-butan $(CH_3)_3CNO$, erhalten bleibt.

³³⁾ Vergl. F. Ehrhardt, Physik. Ztschr. **33**, 605 [1932]; H. Berger, Physik. Ztschr. **38**, 370 [1937].

Die Abstände und Winkel am Sauerstoff stehen mit allen früheren Ergebnissen an anderen Stoffen in guter Übereinstimmung. Der Winkel wurde etwas größer als 90° , nämlich gleich dem Tetraederwinkel gefunden, ein weiterer Grund für die leichte Ersetzbarkeit der Methylengruppe durch Sauerstoff in heterocyclischen oder vielgliedrigen, z. Tl. aromatischen Ringssystemen³⁴). Für die Abhängigkeit des Abstandes von der Bindungsart liefert das Methylnitrit ein gutes Beispiel. Die in der Mitte des Moleküls liegende ON-Bindung hat man im klassischen Sinne als Einfach-, die am Ende liegende als Doppelbindung anzusehen. Dementsprechend wurde für die Einfachbindung ein längerer Abstand als für die Doppelbindung gefunden. Der Betrag der Verkürzung ist dabei fast derselbe wie beim Übergang von der C-C-Einfach- zur Doppelbindung. Diese Ergebnisse finden in den entsprechenden Zahlenwerten für das Methylnitrat ihre Bestätigung.

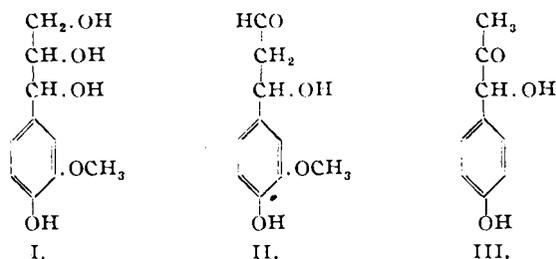
Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Max Planck-Institut begonnen und im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie zu Ende geführt. Hrn. Prof. Dr. Thiessen sei auch an dieser Stelle für sein Interesse und besonders auch dafür gedankt, daß er den Abschluß der Arbeit ermöglichte. Gleichzeitig danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium und die Bereitstellung apparativer Mittel.

37. Hermann Richtzenhain: Vergleichende Oxydationsversuche an Vanillin und Lignin*).

[Aus d. Institut für d. Chemie d. Holzes u. d. Polysaccharide, Chem. Institut d. Universität, Heidelberg.]

(Eingegangen am 29. Januar 1942.)

Das Lignin des Fichtenholzes ist nach K. Freudenberg¹⁾ durch fortlaufende Verätherung und Kondensation von Grundbausteinen des Typs



—III aufgebaut, die das in den Pflanzen so häufig auftretende Kohlenstoffgerüst des Phenylpropanes enthalten, und in welchen der Guajacylrest in geringem Maße durch den Piperonyl- und Syringylrest ersetzt ist.

Die Gültigkeit dieses Bauprinzips ist durch Isolierung zahlreicher Abbauprodukte bewiesen. So liefert ein mit Diazomethan methyliertes Fichten-

³⁴) Vergl. z. B. A. Lüttringhaus, A. 528, 211 [1937].

*) 51. Mitteil. über Lignin von K. Freudenberg u. Mitarbeitern.

¹) Zusammenfassende Darstellung: „Lignin“ in Fortschr. d. Chem. organ. Naturstoffe, II, Wien 1939.