

Neuere Fortschritte bei der interferometrischen Bestimmung der Molekülgestalt. I.<sup>\*)</sup>

Von Prof. Dr. H. MARK, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. 22. Dezember 1930.)

## Einleitung.

Die experimentellen Ergebnisse der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse haben zuerst auf dem Gebiet der anorganischen Chemie zu Folgerungen von weitergehendem Interesse geführt. Denn die großen, wohlausgebildeten und leicht zugänglichen Kristalle der Metalloxyde, Chloride und anderer verwandter Verbindungen haben besonders zur praktischen Anwendung der neuentdeckten Methodik eingeladen und bei ihrer Untersuchung das erste experimentelle Material auf dem damals noch unbetretenen Gebiet der Analyse des Kristallfeinbaues geliefert. Die hohe Symmetrie und der einfache Bau solcher Gitter hat es mit sich gebracht, daß man schon in den Jugendzeiten der Entwicklung des ganzen Gebietes über diese Körperklassen sichere und einheitliche Resultate erhalten konnte. In den zehn Jahren, die auf die Entdeckung der Röntgeninterferenzen folgten, häufte sich das experimentelle Material über den Feinbau der aus Atomen oder einfachen Ionenpaaren bestehenden Verbindungen an und forderte dazu heraus, an ihm gesetzmäßige Zusammenhänge abzuleiten. W. L. Bragg<sup>1)</sup>, K. Fajans<sup>2)</sup>, H. G. Grimm<sup>3)</sup> und besonders V. M. Goldschmidt<sup>4)</sup> haben dies getan und die bekannten Zusammenhänge zwischen Ioneneigenschaften und Kristallbau formuliert.

Dabei hat sich herausgestellt, daß die Ionen beim Zusammentritt zu einem Kristallgitter in erster Linie durch ihr Volumen charakterisiert werden können. Was für das Verhalten der einzelnen Stoffe beim Zusammentreten zum Festkörper die wichtigste Rolle spielt, ist also die Raumerfüllung. Erst in zweiter Linie kommt eine physikalische Eigenschaft, nämlich die Polarisierbarkeit der Ionen, zur Geltung, eine Größe, die darüber Aufschluß gibt, wie stark die Elektronenhülle eines Ions im Feld eines in großer Nähe befindlichen anderen Ions verzerrt oder deformiert wird.

Wie besonders Goldschmidt an einem ungewöhnlich reichen und eindrucksvollen experimentellen Material gezeigt hat, genügen diese beiden einfachen Eigenschaften, um eine systematische Kristallochemie der heteropolaren Ionengitter sowie der Atomgitter zu entwickeln, die nicht nur die bekannten Stoffe in sehr übersichtlicher Weise anzuordnen gestattet, sondern auch darüber hinaus vorherzusagen erlaubt, welche Eigenschaften bisher noch nicht dargestellte Verbindungen im kristallisierten Zustand aufweisen werden. Soweit eine experimentelle Prüfung dieser Voraussagen bisher erfolgt ist, haben sie sich bestens bewährt und bilden eine Analogie zu den berühmten Vorhersagen der

Eigenschaften unbekannter Grundstoffe mit Hilfe des periodischen Systems der Elemente.

## 1. Die neuere Entwicklung auf dem Gebiet organischer Substanzen.

Auf dem Gebiet der organischen kristallisierenden Verbindungen hat die analoge Entwicklung der Dinge erst einige Jahre später eingesetzt. Dies hat seinen Grund zunächst darin gehabt, daß die Kristalle dieser Klasse von Körpern nicht so ausgezeichnet ausgebildet vorliegen wie etwa Steinsalz, Kalkspat oder Quarz, daß sie eine niedrigere Symmetrie besitzen und im allgemeinen auch von verwickelterer Struktur sind als die Atomgitter oder diejenigen der binären Salze. Die ursprünglichen experimentellen Hilfsmittel der Kristallstrukturanalyse — Pulverdiagramme und Laue-Aufnahmen —, die theoretischen Möglichkeiten zur Verwertung der Versuchsdaten reichten zunächst zur Bewältigung dieser schwierigeren Aufgabe nicht aus.

Im Laufe der Jahre ist aber dieses Unvermögen langsam behoben worden. Rasch hat sich die experimentelle Methodik entwickelt: das Drehkristallverfahren von M. Polanyi<sup>5)</sup> und E. Schiebold<sup>6)</sup>, die Röntgengoniometer von F. W. Dawson<sup>7)</sup>, O. Kratky<sup>8)</sup> und K. Weissenberg<sup>9)</sup> und die Intensitätsmessungen der Bragg'schen Schule<sup>10)</sup> ermöglichen es heute, auch bei schlecht kristallisierenden Substanzen, von denen nur kleine<sup>11)</sup>, gut ausgebildete Individuen erhältlich sind, und auch bei Gittern von komplizierterem Aufbau, sich eine bis ins einzelne gehende Kenntnis des Feinbaues zu verschaffen. Aber auch die theoretischen Hilfsmittel, die bei der Auswertung der Diagramme benutzt werden müssen, sind verbessert und vermehrt worden. Man ist in der Lage, störende Einflüsse quantitativ zu berücksichtigen als früher. Die räumliche Ausdehnung der einzelnen Atome, ihre Wärmebewegung im Gitter und die Mosaikstruktur der Kristalle haben auf die Intensität der Reflexe großen Einfluß, der früher nur roh abgeschätzt werden konnte, heute aber, besonders wiederum durch Untersuchungen von W. L. Bragg und seinen Mitarbeitern, quantitativ erfaßt werden kann.

Diese doppelte Weiterentwicklung der Methodik hat es mit sich gebracht, daß im Laufe der Jahre auch über die Kristallgitter organischer Substanzen in steigendem Maße experimentelles Material angesammelt wurde. Damit entstand auf diesem Arbeitsgebiet ebenfalls der Wunsch, aus der Fülle der Einzeldaten allgemeinere Gesetzmäßigkeiten zu formulieren, um mit ihrer Hilfe zuerst eine systematische Ordnung der Versuchsergebnisse

<sup>\*)</sup> In diesem ersten Teil werden die allgemeinen Grundlagen und die Ergebnisse bei den einfachsten aliphatischen Verbindungen besprochen. Ein zweiter Artikel, der in Kürze nachfolgt, wird die Ergebnisse auf dem Gebiet der aromatischen Chemie und der komplizierteren aliphatischen Substanzen enthalten.

<sup>1)</sup> Philos. Magazine 40, 169 [1920].

<sup>2)</sup> Ztschr. Physik 2, 299 [1920].

<sup>3)</sup> Handbuch d. Physik, Bd. 24. Springer, Berlin 1926.

<sup>4)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1263 [1927].

<sup>5)</sup> Ztschr. Physik 7, 149 [1921].

<sup>6)</sup> Fortschr. d. Mineral., Krystallogr., Petrogr. 1927.

<sup>7)</sup> Philos. Magazine 5, 756 [1928].

<sup>8)</sup> Ztschr. Krystallogr. 73, 567 [1930].

<sup>9)</sup> Ztschr. Physik 23, 229 [1924].

<sup>10)</sup> Ztschr. Krystallogr. 69, 118 [1929].

<sup>11)</sup> Die von Kratky für diesen Zweck erfundene Mikrokammer wird in den nächsten Jahren ohne Zweifel wichtige Fortschritte bringen.

zu erreichen und nachher — im Besitz von Gesichtspunkten, die etwas weiter zu blicken gestatten — fruchtbare Arbeitshypothesen für das tiefere Eindringen zu gewinnen. Bei dieser Fortentwicklung des Gebietes lag es nahe, eine Anlehnung an die erfolgreiche, bereits vorher stattgefundene Entfaltung unserer Kenntnis bei den anorganischen Substanzen zu nehmen und auch beim Studium der Molekülgitter organischer Körper zunächst nach allgemeinen Raumerfüllungsgesetzen zu suchen. W. H. Bragg<sup>12)</sup>, der als erster das Gebiet der organischen Kristalle röntgenographisch zu bearbeiten begann, hat auch diesen wichtigen systematischen Schritt unternommen. Er stellte fest, daß man bei der Erklärung zahlreicher organischer Molekülgitter am besten durchkommt, wenn man sich vorstellt, daß hauptvalenzmäßig miteinander verknüpfte Kohlenstoffatome immer einen Abstand von etwa 1,5 Å besitzen.

Im weiteren Verlauf ließen sich noch andere ähnliche „Abstandsregeln“ formulieren, und heute kann man mit großer Berechtigung behaupten, daß in den Molekülgittern organischer Substanzen wie in den Ionen- und Metallgittern bestimmte Gesetzmäßigkeiten über Raumerfüllung existieren.

Es hebt sich nämlich ein deutlicher Unterschied zwischen dem Abstand der hauptvalenzmäßig gebundenen Atome innerhalb des einzelnen Moleküls hervor gegenüber der Distanz zwischen den nächst benachbarten Atomen verschiedener Moleküle. Die Tabelle 1

Tabelle 1.

Substanz	Durchmesser des Atoms	Radius	Experimentelle Grundlage	Vermutliche Fehlergrenze %
Diamant . . . . .	1,542	0,771	Lage der Interferenzen	± 2—3
Graphit . . . . .	1,42	0,71	Intensitäten gemessen	± 1—2
Hexamethylbenzol	aliph. 1,55 arom. 1,45	0,78 0,72	Intensitäten gemessen	± 6—8
Normale Fettsäuren . . . . .	1,56	0,78	Gesetzmäßige Zunahme des Elementarkörpers	± 4—6
Zweibasige Fettsäuren . . . . .	1,54	0,77		
Äthan . . . . .	1,6	0,8	Intensitäten geschätzt	± 10
Naphthalin- und Chlorderivate . . . . .	1,45	0,71	Intensitäten geschätzt. Gesetzmäßige Zunahme des Elementarkörpers	± 4—8
Anthracen . . . . .				
Normale Paraffine	1,58	0,79		

möge hiervon einen Begriff geben. Man sieht, daß die für Hauptvalenzen charakteristischen Abstände zwischen 1 und 1,6 Å liegen, während die Abstände, welche durch die van der Waalschen Kräfte bedingt sind, zwischen 3 und 4 Å schwanken.

Wenn man auch innerhalb des Bereichs der hauptvalenzmäßigen Bindung, also zwischen den Entfernungen von 1,1 und 1,6 Å eine ins einzelne gehende Proportionalität von Abstand und Bindungsfestigkeit nicht feststellen kann, so ist doch der Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzbindung ganz unzweifelhaft und berechtigt im allgemeinen zu einer derartigen Einteilung. In speziellen Fällen, wo durch starke „Valenzbeanspruchung“ bestimmter Atome manche Bindungsfestigkeit abnormal geschwächt oder gesteigert wird<sup>13)</sup>,

muß man darauf gefaßt sein, auch auf Übergänge in den Abständen zu stoßen und Ausnahmen von dieser ersten angenäherten Regel zu finden. Leider sind die charakteristischsten Vertreter solcher Verbindungen, das Hexaphenyläthan und andere dissoziierende Äthanderivate, noch nicht kristallographisch untersucht, so daß man bis heute nicht sagen kann, ob die röntgenographische Analyse die geschwächte C-C-Bindung auch als verlängert konstatieren kann.

Die eben erwähnten „Abstandsregeln“ haben ihrerseits wiederum die Entwicklung der experimentellen Forschung gefördert, denn mit ihrer Hilfe konnte man mit guter Aussicht auf Erfolg kompliziertere Struktur angreifen. Nimmt man nämlich zu dem üblichen interferometrischen Rechenapparat noch die durch die Abstandsregeln gegebenen Einschränkungen hinzu, so kann es aussichtsreich erscheinen, auch Strukturen mit mehreren Parametern dann aufzuklären, wenn über die Form der Moleküle von chemischer Seite her schon bestimmtere Aussagen gemacht werden können. Diese Aussicht hat in zahlreichen Fällen den Anstoß zu Strukturuntersuchungen gegeben, die wohl kaum unternommen worden wären, wenn man zu den Abstandsregeln kein Vertrauen gehabt und sie daher nicht als Forschungsmittel mitverwendet hätte.

Besonders deutlich hat sich diese Situation auf dem Gebiet der hochmolekularen Substanzen ausgewirkt, das von zahlreichen Forschern<sup>14)</sup> strukturchemisch und röntgenographisch mit Erfolg bearbeitet worden ist. Hier haben unabhängig voneinander Sponsler und Dore<sup>15)</sup> sowie K. H. Meyer<sup>16)</sup> mit seinen Mitarbeitern gerade durch eine systematische Mitherrücksichtigung der Abstände im Molekül und im Gitter wichtige Schritte zur Klärung der Lage tun können.

Neben diesen Abstandsregeln, welche Raumerfüllungs-Betrachtungen in den Vordergrund stellen, sind noch in einer anderen Richtung aus dem experimentellen Material allgemeine Gesichtspunkte abgeleitet worden. Man kann sich die Frage stellen, ob die bisher aufgeklärten Strukturen bereits gewisse Zusammenhänge zwischen der Eigensymmetrie der das Gitter aufbauenden Moleküle und der Gesamtsymmetrie des Gitters erkennen lassen. Um die Beantwortung dieser Frage haben sich besonders Astbury<sup>17)</sup>, Niggli<sup>18)</sup>, Reis<sup>19)</sup> und Weissenberg<sup>20)</sup> verdient gemacht; sie hat ihren Abschluß in der Aufstellung gewisser Bauprinzipien gefunden, die besonders von Reis und Weissenberg<sup>21)</sup> formuliert worden sind.

Von der Überzeugung ausgehend, daß die vom Kristall offenbarte Symmetrie durch eine entsprechende Symmetrie der das Gitter zusammenhaltenden Kräfte bedingt sein muß, hat man die Symmetrieelemente der Kristalle einer näheren Betrachtung unterzogen und mit ihrer Hilfe qualitativ die in einem Kristall möglichen Kraftfelder und damit auch die in ihm möglichen zusammenhängenden Partikelgruppen diskutiert. Dabei hat sich ergeben, daß es abgeschlossene Gruppen geben kann, die für den Kristallbau eine ähnliche Rolle spielen wie das chemische Molekül für den Aufbau

<sup>14)</sup> Hier sind besonders zu nennen: E. Berl, K. Freudenberger, R. O. Herzog, K. Heß, J. R. Katz, H. Staudinger u. a.

<sup>15)</sup> Coll. Symp. Mon. 4, 174 [1926].

<sup>16)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 593 [1928].

<sup>17)</sup> Philos. Trans. Roy. Soc. London 224, 221 [1923].

<sup>18)</sup> Geom. Krist. des Disk., Leipzig 1919.

<sup>19)</sup> Ztschr. Elektrochem. 26, 412, 529 [1920].

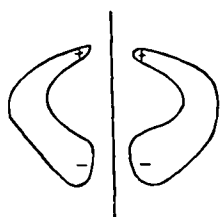
<sup>20)</sup> Ztschr. Kristallogr. 62, 13, 52 [1925]; Ztschr. Physik 34, 406, 420, 433 [1925].

<sup>21)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1526 [1926].

<sup>12)</sup> Proceed. Roy. Soc. 35, 167 [1923].

<sup>13)</sup> Z. B. K. Ziegler, LIEBIGS Ann. 473, 163 [1929].

eines Gases. Weissenberg<sup>22)</sup> hat diese abgeschlossenen Gruppen, „Inseln“ genannt, und er hat eine vollständige Systematik aller geometrisch zusammenfaßbaren Gruppen ausgearbeitet. Die Verwertung der bisherigen Erfahrung hat gezeigt, daß innerhalb einer solchen Gruppe gewisse Bauprinzipien Geltung haben, die mit dem elektrischen Aufbau der Materie in Zusammenhang zu stehen scheinen. So hat besonders Reiss<sup>23)</sup> darauf hingewiesen, daß die Vereinigung zweier Moleküle zu einer Gruppe (Insel) stets im Sinne eines Symmetriezentrums oder einer digonalen Drehachse, niemals aber im Sinne einer Spiegelebene erfolgt. Wenn man eine solche „Assoziation im Gitter“ durch elektrostatische Wechselwirkung von Dipolen, Quadrupolen oder ähnlich aufgebauten Molekülen verstehen will, dann ist es durchaus einleuchtend, daß die Spiegelebene ausgeschlossen werden muß, denn wie die



Spiegelebene

Abb. 1.



Abb. 2.

Abb. 1 zeigt, würden in diesem Falle gleichnamige Ladungen der beiden assoziierenden Moleküle einander besonders benachbart liegen, was einer Anziehung widerspricht. Das Symmetriezentrum hingegen bringt, wie die Abb. 2 schematisch darstellt, ungleichnamige Ladungen in große räumliche Nähe und begünstigt hierdurch die Anziehung.

Neben den abgeschlossenen Atomgruppen gibt es noch das ganze Gitter durchziehende Ketten, Netze und räumliche Bausteine, die besonders beim Aufbau der hochpolymeren Substanzen eine wichtige Rolle spielen<sup>24)</sup>.

Ebenso wie die Abstandsregeln bei Strukturbestimmungen als Hilfsmittel erfolgreich herangezogen werden können, lassen sich auch die eben geschilderten Bauprinzipien dazu verwenden, um bei Strukturen, deren vollständige Bestimmung auf Grund rein interferometrischer Daten nur bis zu einer gewissen Alternative führt, durch Hinzunahme dieser andersartigen Argumente bis zu einer eindeutigen Aussage vorzudringen. In den letzten Jahren ist dies bei zahlreichen Strukturbestimmungen praktisch durchgeführt worden und hat im allgemeinen auch zu einleuchtenden und vernünftigen Resultaten geführt.

In zweifacher Weise hat man also aus dem vorhandenen Material Gesichtspunkte abgeleitet und durch ihre Mitverwendung unsere Kenntnis an Erfahrungstatistiken erheblich vermehren können.

## 2. Interferenzuntersuchungen an Gasen.

An die Seite dieser Entwicklung ist in den letzten Jahren noch ein methodischer Fortschritt getreten, der besonders das Studium der Molekülstruktur im gasförmigen Zustand gestattet. Debye<sup>25)</sup> war der erste, der durch Beugungsversuche von Röntgenstrahlen an Gasen Aussagen über die das Gas zusammensetzenden Moleküle abgeleitet hat. Als Vorteil dieses Verfahrens

ist besonders zu buchen, daß man das Molekül im freien Zustand beobachtet, also so, wie es der Chemiker bei seinen Reaktionen in den meisten Fällen vor sich hat. Als Nachteile erwiesen sich beim weiteren Vordringen auf diesem Gebiet zwei Tatsachen, die mit der Verwendung der Röntgenstrahlen als Hilfsmittel eng verknüpft sind. Es ergab sich, daß die Expositionszeiten zur Herstellung von Gasinterferenzen recht lange sind. Man muß 20 Stunden und unter Umständen noch länger belichten, um einwandfreie Aufnahmen einfacher Moleküle — zum Beispiel von Tetrachlorkohlenstoff — zu erhalten.

Störend ist ferner die Tatsache, daß die Röntgenstrahlen an der Elektronenhülle der Atome gebeugt werden, also an einer räumlich nicht sehr konzentriert angeordneten Materie. Man weiß durch die Fortschritte der Bandenspektroskopie, daß zum Beispiel beim Stickstoff, beim Acetylen, beim Sauerstoff usw. ein großer Teil der Ladungshülle der einzelnen Atome nicht in der unmittelbaren Umgebung der Kerne verbleibt, sondern zur Herstellung der homöopolaren Bindung verwendet wird und den Raum zwischen den Atomen erfüllt. In der Ladungshülle des gesamten Moleküls prägt sich daher die Lage der einzelnen Atomkerne bei Verbindungen dieser Art nur sehr undeutlich aus; sie sind es aber gerade, die für organisch chemische Strukturfragen besonders interessant erscheinen und daher untersucht werden müssen. Die Folge dieses Umstandes ist es, daß man mit Röntgenstrahlen bisher noch keine deutlichen Interferenzringe bei der Streuung an Acetylen, Äthylen oder Stickstoff erhalten konnte, sondern nur eine den Durchstoßpunkt umgehende diffuse Schwärzung, aus der man quantitative Schlüsse über die Molekülgestalt nur sehr schwer ziehen könnte.

In der ersteren Richtung erwies sich die Verwendung von Elektronen an Stelle von Röntgenstrahlen als vorteilhaft<sup>26)</sup>. Es ist durch die Überlegungen von L. de Broglie<sup>27)</sup> und durch eine große Menge von glänzenden Experimentaluntersuchungen sichergestellt, daß schnell bewegte Elektronen in ähnlicher Weise Beugungserscheinungen erfahren können wie Röntgenstrahlen, und es lag nahe, auch mit ihnen Streuversuche an Gasen vorzunehmen. Die Expositionszeiten sind um mehrere Zehnerpotenzen kürzer, weil die Wechselwirkung zwischen den Elektronenwellen und der Materie eine erheblich intensivere ist als im Falle der Röntgenstrahlen.

Röntgenstrahlen und Elektronen gemeinsam liefern daher durch Streuversuche an Gasen eine neue wirkliche Hilfe zur Aufklärung des Molekülbaues und treten hierdurch den früher erwähnten Forschungsmitteln an die Seite.

Neben diesen beiden Untersuchungsmethoden, die sich hauptsächlich auf die geometrische Lage der Atomschwerpunkte in den Molekülen beziehen, sind in der letzten Zeit noch andere physikalische Hilfsmittel entdeckt worden, die es gestatten, die Lage der elektrischen Schwerpunkte im Molekül festzulegen, seine Polarisierbarkeit in den verschiedenen Richtungen zu bestimmen und über die Festigkeit der einzelnen Bindungen Genaueres auszusagen. Es sind dies die Untersuchungen der Dielektrizitätskonstanten<sup>28)</sup>, des Kerr-Effekts<sup>29)</sup>, des Absorptionsspektrums, der

<sup>22)</sup> Ztschr. Krystallogr., I. c.

<sup>23)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1543 [1926].

<sup>24)</sup> Vgl. J. Hengstenberg, G. Mie u. H. Staudinger sowie die schon zitierten Arbeiten über Hochpolymere.

<sup>25)</sup> Physikal. Ztschr. 30, 84, 524 [1929]; 31, 142 [1930].

<sup>26)</sup> Naturwiss. 18, 205 [1930]. <sup>27)</sup> Ann. de Phys. 3, 22 [1925].

<sup>28)</sup> Vgl. besonders P. Debye, Polare Molekeln; S. Hirzel, Leipzig 1929.

<sup>29)</sup> Vgl. besonders K. L. Wolf, Ztschr. physikal. Chem. 2, 39; 3, 128; 5, 476 [1928/29].

Molekülbandenspektren<sup>30)</sup> und des Raman-Effekts<sup>31)</sup>. Die experimentellen Ergebnisse all dieser Methoden runden sich zu einem vollständigen und erschöpfenden Bild über den Aufbau der Moleküle, und die geschilderte Entwicklung hat dazu geführt, daß in den beiden letzten Jahren eine ganze Reihe chemischer Probleme eine neue Beleuchtung von dieser physikalischen Seite her erfahren hat. In den folgenden Zeilen soll der Versuch gemacht werden, die wichtigsten dieser Fortschritte übersichtlich darzustellen.

### 3. Einfache Methanderivate<sup>32)</sup>.

Bei den Methanderivaten erstreckt sich die Untersuchung besonders auf die Beantwortung der Frage, wie weit die von der klassischen Stereochemie geforderte reguläre Tetraedersymmetrie dieser Moleküle auch auf interferometrischem Wege bestätigt werden kann.

Hier war es zunächst das reguläre, in wohl ausgebildeten Individuen kristallisierende  $\text{CJ}_4$ , dessen röntgenographische Strukturbestimmung<sup>33)</sup> einwandfrei Tetraedersymmetrie im Kristallgitter ergab. Beim  $\text{CBr}_4$  liegen die Verhältnisse bereits komplizierter<sup>34)</sup>. Dieser Stoff tritt in zwei Modifikationen auf, die etwa bei  $46^\circ$  ineinander übergehen. Die bei höherer Temperatur stabile Form zeigt kubische Symmetrie, und die Kristallstrukturanalyse hat ergeben, daß das Einzelmolekül  $\text{CBr}_4$  Kristallbaustein ist und reguläre Tetraedersymmetrie besitzt. Die bei tiefer Temperatur beständige Modifikation kristallisiert monoklin; in ihr bilden zwei Moleküle  $\text{CBr}_4$  den Kristallbaustein, und die Symmetrie des Einzelmoleküls ist nicht mehr regulär tetraedrisch, ein Befund, den man am besten wohl dahin auslegen kann, daß bei größerer Annäherung zweier  $\text{CBr}_4$ -Moleküle aneinander eine Deformation der einzelnen Teilchen eintritt, die zur Bildung eines Bimoleküls führt. Wegen des großen Streuvermögens der Bromatome besteht hier durchaus die Möglichkeit, aus Intensitätsmessungen das Maß der Abweichung von der Tetraedersymmetrie genau zu bestimmen, doch ist in der Literatur über einen solchen Versuch bisher noch nicht berichtet worden.

Vom Tetrachlorkohlenstoff ist bekannt<sup>35)</sup>, daß er mit der monoklinen Form des Bromderivats Mischkristalle bildet, also voraussichtlich eine sehr ähnliche Kristallstruktur besitzt. Auch hier scheint also beim Kristallisieren, d. h. bei starker Annäherung der Moleküle aneinander, Neigung zur Polarisierung und Doppelmolekülbildung zu bestehen. Man kann diese sich nur in den Feinheiten des Kristallbaues äußernde Fähigkeit zur Komplexbildung ansprechen als eine letzte Spur des beim  $\text{AlCl}_3$  auch im Dampfzustand hervortretenden Bestrebens, Bimoleküle zu bilden. Sonst ist über die Kristallstruktur des Tetrachlorkohlenstoffs noch nichts bekannt.

Methan selbst wurde von verschiedenen Seiten untersucht<sup>36)</sup>, wobei sich herausstellte, daß das Molekül im Kristallgitter sicher reguläre Tetraedersymmetrie besitzt. Von Wichtigkeit ist die Angabe, daß man die

Wasserstoffatome durch Intensitätsmessungen nicht zu lokalisieren vermag. Da sich die Elektronenzahl der vier Wasserstoffatome zu der des Kohlenstoffatoms im ungünstigsten Fall wie 4 : 6 verhält, hätte man bei dieser Verbindung eigentlich mit der Nachweisbarkeit rechnen müssen. Daß sie nicht gelingt, mag mit der von Pauling<sup>37)</sup> entdeckten Tatsache zusammenhängen, daß bei Molekülen mit kleinem Trägheitsmoment im Kristall die Wärmeschwingungen bald in eine beinahe gleichmäßige Rotation ausarten können, so daß die Methanmolekeln im Gitter bei der Versuchstemperatur nicht als Tetraeder, sondern als Kugelschalen anzusprechen wären.

Das Tetramethylmethan zeigt ebenfalls im Gitter reguläre Tetraedersymmetrie<sup>38)</sup>. Hingegen konnte beim Tetranitromethan festgestellt<sup>39)</sup> werden, daß im Kristallgitter nur drei  $\text{NO}_2$ -Gruppen einander gleichwertig sind und die vierte als Nitrosogruppe aufgefaßt werden muß.

Der Pentaerythrit, über dessen Konstitution längere Zeit Zweifel bestanden, kristallisiert tetragonal<sup>40)</sup>, die Eigensymmetrie der Molekel ist ein vom regulären schwach abweichendes Tetraeder. Auch hier ist die Tetraederstruktur im wesentlichen gewahrt, wenn auch durch die Substituenten oder durch die Wechselwirkung der Nachbarmoleküle eine gewisse Deformation zu verzeichnen ist, deren Größe im übrigen noch nicht bestimmt werden konnte. Ebenso liegen die Verhältnisse beim Tetranitrat und Tetraacetat dieses Zuckers<sup>41)</sup>: man findet schwach deformierte Tetraedersymmetrie. Auch im Tetraphenylmethan und im Tetraphenylsilican zeigen die Moleküle mehr oder weniger deformierte Tetraeder<sup>42)</sup>.

Bemerkenswert ist jedenfalls, daß sämtliche bisher röntgenographisch untersuchten symmetrisch substituierten Methanderivate entweder das reguläre Tetraeder selbst oder eine ihm nahestehende Konfiguration ergeben. Starke Abweichungen, wie etwa eine ebene Struktur oder eine pyramidale Anordnung der Substituenten sind nicht aufgefunden worden. Hingegen sind zahlreiche Anzeichen dafür vorhanden, daßmäßige Deformationen des regulären Tetraeders unter Umständen auftreten, ein Befund, von dem auch im folgenden noch die Rede sein soll.

Einen recht interessanten Beitrag zu dieser Frage der Deformierbarkeit liefert der Feinbau des Dibenzal-pentaerythrits, dessen Formel in Abb. 3 wiedergegeben

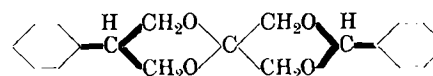


Abb. 3.

ist. Die Kristalle dieser Substanz sind gut ausgebildet und gestatten es, die theoretischen Schlußfolgerungen auf ein sehr ausgedehntes experimentelles Material zu stützen<sup>43)</sup>. Es geht aus ihnen hervor, daß die drei in der Abb. 3 stark ausgezogenen Valenzstriche des Kohlenstoffatoms in einer Ebene liegen müssen. Die verschiedenartigen Substituenten dieses Kohlenstoff-

<sup>30)</sup> Z. B. S. A. Schou, Journ. Chim. physique 25, 665 [1928].

<sup>31)</sup> Z. B. Dadiou u. Kohlrausch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 251 [1930].

<sup>32)</sup> Zur genaueren Orientierung über die bisherigen Ergebnisse sei auf den vollständigen und hervorragend abgefaßten Strukturbericht von P. P. Ewald und C. Hermann in der Ztschr. Krystallogr. verwiesen.

<sup>33)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1820 [1924].

<sup>34)</sup> Ebenda 57, 1820 [1924].

<sup>35)</sup> Groth, Chem. Krist., Bd. I, S. 226.

<sup>36)</sup> Z. B. Mc. Lennan, W. G. Plummer, Nature 122, 571 [1928]; Philos. Magazine 7, 761 [1929].

<sup>37)</sup> Physical Rev. 36, 430 [1930].

<sup>38)</sup> Ztschr. Krystallogr. 65, 435 [1927].

<sup>39)</sup> Ebenda 65, 435 [1927].

<sup>40)</sup> Ztschr. Physik 17, 301 [1923] und zahlreiche weitere Arbeiten.

<sup>41)</sup> J. E. Knaggs, Mineral. Magazine 20, 346 [1925]. Gerstäcker, Möller u. Reis, Ztschr. Krystallogr. 66, 355 [1927].

<sup>42)</sup> Ztschr. Krystallogr. 65, 455 [1927].  
<sup>43)</sup> F. A. van Melle u. H. B. J. Schurink, Ztschr. Krystallogr. 69, 1 [1928].

atoms bedingen also eine recht weitgehende Verzerrung seiner negativen Ladungshülle und eine dementsprechend abgeänderte Anordnung der Substituenten, aus welcher man dann formal auf die Valenzrichtungen rückschließt.

Weitere, etwas quantitativere Angaben über die Struktur der einfachsten Methanderivate liefern die bereits erwähnten Untersuchungen gasförmiger Moleküle mit Röntgenstrahlen bzw. mit Elektronen. Man erhält bei diesen Versuchen Bilder, die mehrere recht wohl ausgeprägte Interferenzringe zeigen, aus deren Abstand man mit Hilfe einer von Debye<sup>44)</sup> entwickelten Theorie unter gewissen Voraussetzungen auf die gegenseitigen Entfernungen der das Molekül zusammensetzenden Atome schließen kann. So zeigt z. B. die

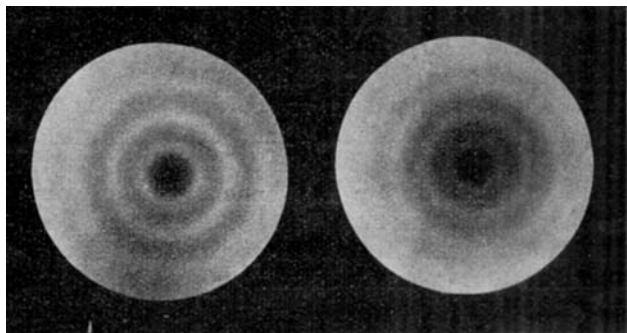


Abb. 4. Elektronenbeugungsbilder von  $\text{CCl}_4$  von R. Wierl.

Abb. 4 ein Diagramm, wie man es mit Hilfe schneller Elektronen von gasförmigem Tetrachlorkohlenstoff erhält. Man sieht deutlich mehrere Beugungsringe und kann aus ihnen unter Voraussetzung tetraedrischer Anordnung die Abstände der Chloratome voneinander bzw. den Abstand C—Cl berechnen; für den ersteren hat Debye mit Hilfe von Röntgenstrahlen den Wert 2,98 Å erhalten, während sich aus den Elektronenbeugungsversuchen die Zahl 2,96 ergab. Die ausgezeichnete Übereinstimmung dieser beiden Werte zeigt, daß solche Berechnungen auf einer soliden physikalischen Basis fundiert sind und daher Zutrauen verdienen.

Auch diese Beugungsbilder sind also mit der tetraedrischen Auffassung in Einklang und liefern Abstände, die mit den aus der Kristallstrukturlehre herrührenden in guter Übereinstimmung stehen. Dasselbe folgt auch aus den elektrischen Messungen, die ergeben, daß der Tetrachlorkohlenstoff in gasförmigem und flüssigem Zustand kein Dipolmoment besitzt, und aus dem Ramanpektrum, das eine der hochsymmetrischen Tetraederanordnung entsprechende einfache Struktur zeigt.

Beim Übergang zum Chloroform und zum Methylenchlorid trifft man auf überraschende Verhältnisse. Debye und Bewilogua<sup>45)</sup> haben durch Röntgenstrahlbeugung an den Gasen festgestellt, daß sich die Diagramme beider Substanzen nur dann richtig wiedergeben lassen, wenn man den Abstand Cl—Cl größer annimmt, als er beim Tetrachlorkohlenstoff festgestellt worden ist. Weil die Röntgenstrahlen an der Ladungshülle der Atome gestreut werden, kann man auf diesem Wege nur die schweren Chloratome lokalisieren, ist aber nicht in der Lage, etwas über die Länge der C—Cl-Bindung in diesen Molekülen auszusagen. Hält man sie konstant, so muß man aus den Röntgenogrammen dieser Gase folgern, daß der Winkel zwischen den Kohlenstoffvalenzen stumpfer geworden ist, daß also durch die weniger symmetrische Substitution hier ein

ähnlicher Verzerrungseffekt eingetreten ist, wie wir ihn zum Beispiel beim Dibenzalpenterythrit schon getroffen haben.

Neue Messungen von Wierl<sup>46)</sup> unter der Verwendung von Elektronen haben es aber ermöglicht, neben dem Abstand Cl—Cl im Chloroform und im Methylenchlorid auch den Abstand der Halogene vom Kohlenstoffatom einigermaßen zu bestimmen; sie zeigen, daß dieser Abstand zugenommen hat, daß also die größere Entfernung der Halogenatome voneinander nicht auf eine Veränderung des Winkels zwischen den Valenzen, sondern vielmehr auf eine Veränderung der Entfernung C—Cl zurückzuführen ist. Durch den Ersatz eines oder mehrerer Chloratome durch Wasserstoff wird also der Abstand, welcher den übrigbleibenden C—Cl-Bindungen entspricht, vergrößert.

Es würde naheliegen, daraus auf eine Schwächung der diesen Abständen entsprechenden Bindungsfestigkeiten zu schließen, eine Folgerung, die aber mit den Ramanspektren dieser Methanderivate in Widerspruch steht. Die Spektroskopie der gestreuten optischen Strahlung zeigt nämlich<sup>47)</sup>, daß die der Bindung C—Cl entsprechende Ramanfrequenz von Tetrachlorkohlenstoff (2100) über Chloroform (2600) zum Methylenchlorid (2900) stetig zunimmt, was ohne irgendwelche, die Tragfähigkeiten schwächende Voraussetzungen zunächst einmal mit Bestimmtheit als eine Vergrößerung der Bindungsenergie gedeutet werden muß. Man hat also zwei Beobachtungen vor sich, die sich zunächst etwas unvermittelt gegenüberzustehen scheinen: Vergrößerung des Abstandes aus der interferometrischen Vermessung des Moleküls, Verstärkung der Bindung aus der spektroskopischen.

Die Schwierigkeiten verschwinden, wenn man bedenkt, daß beim angeregten Wasserstoffmolekül ähnliche Verhältnisse bekannt sind. Die quantitative Wiedergabe der Lyman- und Weberbanden des Wasserstoffmolekülspektrums hat zur Annahme zweier Zustände des zweiquantigen Wasserstoffmoleküls geführt, die von Kemple, Zener und Guillemin<sup>48)</sup> eingehender untersucht worden sind. Beide Zustände stimmen darin überein, daß sie bei adiabatischer Auseinanderführung der Kerne ein Wasserstoffatom im Grundzustand und eines im zweiquantigen Zustand liefern. Ihre Potentialkurven sind aus den Bandenspektren einigermaßen festlegbar und auch theoretisch annäherungsweise zugänglich. Dem einen Zustand (C-Zustand) entspricht ein Kernabstand von etwa 2 Å und eine Dissoziationsenergie von etwa 2,5 V, während dem anderen (B-Zustand) trotz einer Dissoziationsenergie von etwa 3,3 V ein Kernabstand von 2,6 Å entspricht. Man hat also hier den wohluntersuchten Fall vor sich, daß der Zustand mit der höheren Bindungsfestigkeit den größeren Kernabstand aufweist. Die genaue Analyse der Ladungsverteilung führt dazu, anzunehmen, daß der B-Zustand kein rein homöopolarer Bindungstyp mehr ist, sondern in einem gewissen Grade auch heteropolaren Charakter in sich trägt.

Überträgt man die auf diesem Gebiet gesammelten Kenntnisse auf unseren Fall des chlorierten Methans, so würde man zur Auffassung gelangen, daß bei schrittweisem Ersatz der Halogenatome durch Wasserstoff — vermutlich auch durch andere Substituenten — der Bin-

<sup>46)</sup> Ann. Physik, im Druck; vgl. auch Leipziger Vorträge über Elektronenbeugung, 1930; S. Hirzel, Leipzig.

<sup>47)</sup> A. Petrikaln, Ztschr. physikal. Chem. 3, 228, 366 [1929]. Pringsheim u. Rosen, Ztschr. Physik 50, 741 [1928].

<sup>48)</sup> Physical Rev. 33, 512; 34, 999 [1929].

<sup>44)</sup> Ann. Physik 46, 809 [1915]. <sup>45)</sup> Physikal. Ztschr., 1. c.

dungscharakter der Chloratome allmählich immer mehr heteropolaren Einschlag erhält. Diese Anschauung bewährt sich bei weiterer Extrapolation recht gut, denn man weiß, daß in der Tat, zum Beispiel im Triphenylchloromethan, die C—Cl-Bindung überwiegend heteropolarer Natur ist.

Von unsymmetrisch substituierten Methanderivaten bietet noch die Strukturbestimmung des Jodoforms im kristallisierten Zustand ein gewisses Interesse, da aus ihr hervorgeht<sup>49)</sup>, daß der Kristallbaustein von Bimolekülen gebildet wird, ein Befund, der mit der leichten Polarisierbarkeit der größeren Halogenatome recht gut erklärt werden kann.

Wichtige Aufschlüsse über die Symmetrie des vielfach substituierten Stickstoffs haben die Untersuchungen der Tetraalkylammoniumsalze ergeben<sup>50)</sup>, in denen das vierfach symmetrisch substituierte Stickstoffatom als einwertiges Komplexion im Gitter einem Halogenion gegenübersteht. Auch hier hat man anfänglich geglaubt, pyramidale Strukturen der  $\text{NR}_4$ -Ionen annehmen zu müssen; eingehendere Untersuchungen von mehreren Seiten haben aber schließlich sichergestellt, daß man in keinem Falle ein starkes Abweichen von der regulären Tetraedersymmetrie anzunehmen braucht, um mit den

<sup>49)</sup> G. L. Clark, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 372 [1924]. J. Nitta, Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 4, 49 [1926].

<sup>50)</sup> L. Vegard, Philos. Magazine 33, 395 [1917]; ferner P. Niggli, Ztschr. Kristallogr. 56, 213 [1921], und andere Arbeiten von Greenwood, Wyckoff usw.

Experimenten in gutem Einklang zu bleiben. Der vierfach symmetrisch substituierte Stickstoff strebt also ebenfalls der tetraedrischen Anordnung zu.

Von den Äthanderivaten bietet die Struktur des Hexachloräthans Interesse. Die Untersuchung<sup>51)</sup> der kristallisierten Substanz zeigt, daß das Molekül im Gitter die Transfiguration einnimmt; die C—C-Bindung ist also auch hier nicht durch eine Spiegelebene, sondern durch ein Symmetriezentrum dargestellt.

Gut untersucht sind von den einfachen aliphatischen Substanzen noch der Harnstoff und Thioharnstoff<sup>52)</sup>, deren Feinbau zeigt, daß die Aminogruppen im Gitter gleichwertige Positionen haben, daß also im Kristallgitter mit Sicherheit das Vorliegen der Isoform ausgeschlossen werden kann.

Man muß überhaupt immer wieder hervorheben, daß der weitaus größere Teil der röntgenographischen Ergebnisse nur eine Bestätigung der bereits auf chemischem Wege gewonnenen Formelbilder enthält, und daß der Fortschritt im wesentlichen darin besteht, daß durch die interferometrischen Methoden auch absolute Angaben über die Abstände und Winkel im Molekül gemacht werden können. Nur in wenigen, zum Teil allerdings besonders interessanten Punkten gehen die neueren Ergebnisse über die Befunde der klassischen Stereochemie hinaus. [A. 178.]

<sup>51)</sup> K. Yardley, Proceed. Roy. Soc. London 118, 449 [1928].

<sup>52)</sup> S. B. Hendricks, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2455 [1928].

## Zur Erklärung des Klopfens in den Vergasermotoren und der Wirkung der Antiklopfmittel.

Von JÖRGEN LORENTZEN, Chemie-Ingenieur N. T. H.

Technische Hochschule, Drontheim (Norwegen).

(Eingeg. 4. November 1930.)

Die theoretische Erklärung des Mechanismus des Klopfens und der Wirkungsweise der Antiklopfmittel ist noch immer sehr mangelhaft. Eine gute Übersicht wurde von Lafitte<sup>1)</sup> gegeben.

Man hat geglaubt, das Klopfen werde durch Detonation der Gasmischung hervorgerufen. Dies ist jedoch von mehreren Forschern widerlegt worden.

Maxwell und Wheeler<sup>2)</sup> behaupten auf Grund photographischer Untersuchungen von Gasexplosionen, daß das Klopfen von folgendem herrühre: Unter gewissen Umständen pflanze sich die Flamme durch die ganze Mischung fort, ohne daß sich auf der Photographie ein Leuchten hinter der Flammenfront zeige. Sobald die Flamme aber das Ende des Rohres erreiche, entstehe eine Welle, die die ganze Mischung augenblicklich noch einmal anzünde.

Es gibt auch viele andere Theorien des Klopfens. Die obige wird erwähnt, da die Ergebnisse vorliegender Arbeit Maxwells und Wheelers Theorie stützen.

Von den Theorien, die die Wirkungsweise der Antiklopfmittel zu erklären suchen, sei weiter als einleuchtendste die von Egerton und Gates<sup>3)</sup> genannt, obgleich es nicht sicher ist, daß die Voraussetzungen über die Natur des Klopfens ganz richtig sind. Diese Forscher meinen, das Klopfen rühre von Selbstentzündung her. Die Selbstzündung einer Brennstoffmischung entstehe nicht an der Oberfläche des Behälters, sondern von kleinen Energiezentren aus im Innern der Mischung selbst. Egerton und Gates meinten, es bildeten sich

kleine Mengen Peroxyd mit hoher Energie im Innern der Mischung. Die Spaltung dieser Peroxyde rufe dann eine explosionsartige Verbrennung hervor. Das Antiklopfmittel breche die Reaktionskette, indem es entweder mit einem von den aktiven Zwischenprodukten oder auch mit dem aktiven Sauerstoff reagiere.

In dieser Arbeit sollen, durch Verpuffungsversuche in der Bombe, neue experimentelle Daten beigebracht werden, um die Klopferscheinung zu erklären.

### Beschreibung der Apparatur.

Der Explosionsraum besteht aus einem 25 cm langen Messingzylinder mit einem Durchmesser von 30 mm, und einer

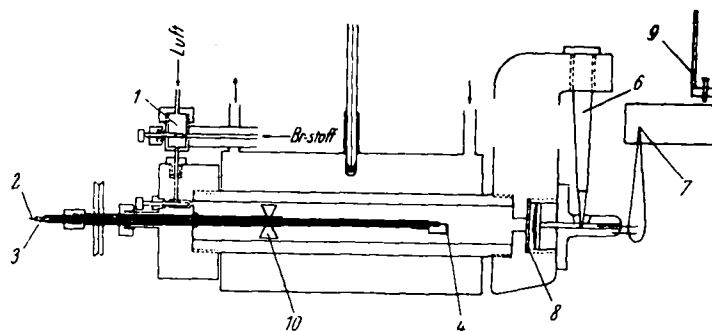


Abb. 1.

Wandstärke von 10 mm. Um diesen Zylinder ist ein Mantel zur Erwärmung des Raumes auf verschiedene Temperaturen aufgelötet.

Abb. 1 zeigt die verschiedenen Anordnungen um den Explosionsraum. Das Endstück links auf der Abbildung ist durch Gewinde an dem Explosionsraum befestigt. Im Zentrum des Endstücks ist ein Loch für die Propellerachse, die mit einer

<sup>1)</sup> Journ. Chim. physique, Oktober 1928.

<sup>2)</sup> Ind. Engin. Chem. 20, 1041 [1928].

<sup>3)</sup> Nature 122, 20 [1928].