

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8717; n_a = 1.49124, n_{\text{He}} = 1.49521, n_\beta = 1.50452, n_\gamma = 1.51263.$$

$M \times n_{\text{He}}^{20}$	$M_\alpha$	$M_{\text{He}}$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
ber. 281.60	EM +0.34	+0.40	+0.19	+0.29
E-Wert = +2.75	EΣ +0.18	+0.20	+15%	+14%

15. *meta*-Heptyl-toluol.  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}$ . Mol.-Gewicht 190.18.

Die entsprechende Verarbeitung von *meta*-Brom-toluol führte zum Hexyl-*m*-tolyl-carbinol vom Sdp.<sub>12</sub> 165—170°, dessen Oxydation das Hexyl-*m*-tolyl-ke-ton vom Sdp.<sub>18</sub> 153—157° entstehen ließ. Das bei 118° schmelzende Semicarbazon führte zum Kohlenwasserstoff, der bei der dritten Destillation zwischen 260.0 und 260.8° siedete.

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8615; n_a = 1.48772, n_{\text{He}} = 1.49140, n_\beta = 1.50089, n_\gamma = 1.50884.$$

$M \times n_{\text{He}}^{20}$	$M_\alpha$	$M_{\text{He}}$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
ber. 281.60	EM +0.70	+0.73	+0.19	+0.30
E-Wert = +2.01	EΣ +0.37	+0.38	+15%	+15%

16. *para*-Heptyl-toluol.  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}$ . Mol.-Gewicht 190.18.

Ganz entsprechend wurde das Hexyl-*p*-tolyl-carbinol vom Sdp.<sub>17</sub> 172° und Schmp. 121° und das Hexyl-*p*-tolyl-ke-ton (Schmp. 43.8—44.0°, perlmutterglänzende Blättchen aus verd. Alkohol kristallisiert) gewonnen. Das bei 135° schmelzende Semicarbazon wurde diesmal bei etwas höherer Temperatur (230—240°) zersetzt; das isolierte *p*-Heptyl-toluol ging bei der dritten Rektifikation bei 265.0—265.2° über.

$$d_4^{20 \text{ vac}} = 0.8560; n_a = 1.48598, n_{\text{He}} = 1.48968, n_\beta = 1.49908, n_\gamma = 1.50712.$$

$M \times n_{\text{He}}^{20}$	$M_\alpha$	$M_{\text{He}}$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
ber. 281.60	EM +0.91	+0.95	+0.20	+0.32
E-Wert = +1.71	EΣ +0.48	+0.50	+16%	+16%

## 356. H. Mark: Über die Anwendung der Röntgen-Krystallanalyse auf organische Strukturfragen.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie.]

(Eingegangen am 6. September 1924.)

Wenn auch bei der Erforschung der Struktur organischer Verbindungen die vorwiegend chemischen Hilfsmittel — Analyse und Synthese — überwiegen, hat man doch stets noch physikalische Methoden zu ihrer Ergänzung herangezogen. Die hierbei erhaltenen Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften einer chemischen Molekel und ihrer Konstitution sind aber häufig nicht sehr weitgehender und präziser Natur, sodaß man über die räumliche Anordnung der Atome in der Molekel oft nicht sehr viel erfährt. Dieser Frage kommt man durch die röntgenometrische Krystalluntersuchung wesentlich näher, denn die Lage und Intensität der Beugungspunkte gestattet prinzipiell die Bestimmung der Koordinaten sämtlicher Beugungszentren (Atome). In gewissen einfachen Fällen gelingt es auf diesem Wege in der Tat, die gegenseitigen Entfernungen der Atome in der Molekel quantitativ zu vermessen; bei der großen Mehrzahl der komplizierteren organischen Verbindungen allerdings erweist sich der Weg bis zur Bestimmung der Atom-schwerpunktslagen als äußerst langwierig und schwierig. Eine Gitterbestimmung zerfällt im wesentlichen in drei Schritte:

1. Der erste ist die Bestimmung der Basiszelle<sup>1)</sup>; er stützt sich experimentell auf die Vermessung der Lage der Beugungspunkte, theoretisch auf die Richtigkeit der geometrischen Interferenz- und Krystallgitter-Theorie und ist mit großer Sicherheit durchführbar. Er liefert das Volumen der Basis, aus dem man bei bekannter Dichte und Analysenformel die Zahl der in der Zelle enthaltenen Atome berechnen kann.

2. Der zweite Schritt ist die Aufsuchung aller Symmetrie-Elemente<sup>2)</sup> der Basis. Experimentell verwendet man hierzu die makroskopisch feststellbaren Symmetrie-Eigenschaften und die größten Intensitätseffekte der Röntgenbilder — die völlige Auslöschung von Interferenzen. An gut ausgebildeten Kryställchen läßt sich auch dieser Schritt bei genügender Zahl von Interferenzpunkten mit beträchtlicher Sicherheit durchführen. Er liefert die Gesamtsymmetrie der Basis, aus der man bei Kenntnis der Zahl<sup>3)</sup> einer bestimmten Atomart die Eigensymmetrie der letzteren bestimmen kann. Faßt man eine Gruppe von Atomen zu einer Molekel zusammen, so kann man auch die Eigensymmetrie dieser Molekel angeben. Die theoretische Voraussetzung ist hier wieder die Richtigkeit der Krystallstruktur-Theorie<sup>4)</sup>. Im Anschluß an diese Theorie läßt sich, wie von A. Reis<sup>5)</sup> zum erstenmal betont wurde, ein Kriterium dafür aufstellen, wieviele Atome man höchstens zu einer abgeschlossenen Gruppe im Gitter zusammenfassen kann. Von diesem ausgehend hat K. Weissenberg<sup>6)</sup> eine ausführliche Theorie der Krystallbausteine entwickelt, welche die größtmöglichen Atomgruppen innerhalb des Gitters in strenger Weise aufzufinden erlaubt.

3. Der dritte Schritt endlich führt zur quantitativen Lokalisierung der Atomschwerpunkte in der Basis. Experimentell ist hierzu die quantitative Vermessung der Interferenz-Intensitäten nötig, die nur mit einer beschränkten Genauigkeit möglich ist. Bei der theoretischen Auswertung muß man hier über die geometrische Interferenz-Theorie hinaus physikalische Annahmen betreffend das Beugungsvermögen der Atome machen, welche noch nicht durchaus gesichert erscheinen. Dies führt dazu, daß zwar in gewissen einfacheren Fällen auch die Resultate dieses Schrittes Anspruch auf physikalische Bedeutung erheben können, daß es aber in komplizierteren Fällen nicht aussichtsreich erscheint, die quantitative Untersuchung bis zu diesem Punkt zu treiben.

In den folgenden Abschnitten sollen daher nur in solchen Fällen die Ergebnisse dieses dritten Schrittes mitgeteilt werden, wo die Diskussion der

---

<sup>1)</sup> Die Basiszelle (Grundzelle, Elementarkörper) ist derjenige kleinste Bereich, der noch sämtliche Symmetrie-Eigenschaften des makroskopischen Krystalles besitzt, aus dem man sich also den ganzen Krystall durch bloße Parallelverschiebung aufgebaut denken kann.

<sup>2)</sup> Die Gesamtheit aller Symmetrie-Elemente einer Basis nennt man ihre „Raumgruppe“. Bezüglich des Begriffes der Symmetrie und seiner anschaulichen Darstellung sei auf das ausgezeichnete Buch von P. P. Ewald „Krystalle und Röntgenstrahlen“ verwiesen.

<sup>3)</sup> wie sie sich aus dem ersten Schritt ergeben hat.

<sup>4)</sup> Diese findet sich in dem Buch von P. Niggli „Geometrische Krystallographie des Diskontinuums“ in einer für Röntgen-Untersuchungen besonders bequemen Form dargestellt.

<sup>5)</sup> A. Reis, Zeitschr. f. Phys. 1, 201 [1920].

<sup>6)</sup> Die ausführliche Arbeit von Hrn. K. Weissenberg erscheint in der Zeitschr. für Krystallographie.

Intensitäten zu einem eindeutigen Ergebnis in bezug auf die Atom-Koordinaten geführt hat. In den anderen Fällen wollen wir beim zweiten Schritt Halt machen, und nur diejenigen Folgerungen ziehen, welche ohne Hinzunahme neuer Hypothesen aus dem Beugungsbild allein mit Sicherheit gezogen werden können.

#### A. Symmetrisch substituierte Methan-Derivate.

Hier wurden bisher die Strukturen von  $CJ_4$ ,  $CBr_4$  und Pentaerythrit vollständig bestimmt. Beim Methan selbst, welches bei der Temperatur der flüssigen Luft aufgenommen wurde, waren die einzelnen Kryställchen noch zu groß, als daß man homogene, gut vermeßbare Interferenzkreise erhalten hätte.

#### Tetrajod-methan.

Die Darstellung erfolgte nach zwei verschiedenen Methoden<sup>7)</sup>; aus Benzol erhält man millimetergroße, dunkelrote Oktaeder von der Dichte 4.32, deren Reinheit durch Analyse geprüft wurde. Die erhaltenen Zahlen waren: C = 2.20 %, J = 97.0 %, während sich C = 2.31 % und J = 97.69 % berechnet. Da sich die Substanz an der Luft — besonders unter Einwirkung von Röntgenstrahlen — schnell zersetzt, wurde sie mit einer feinen Schicht Zaponlack überzogen. Drei Drehdiagramme<sup>8)</sup> um die Oktaederkante, Würfelkante (a) und Raumdiagonale des Würfels führten übereinstimmend zu dem Wert  $a = 5.81$  für die kleinstmögliche Basiszelle und ließen erkennen, daß weder Raumn noch Flächenmitten zentriert sind. Die Aufsuchung der Raumgruppe war hier durch das Fehlen makroskopisch kristallographischer Angaben erschwert und ließ sich ohne Hinzunahme irgendwelcher Hypothesen aus dem Beugungsbild allein nur soweit führen, daß von den 36 kubischen Raumgruppen nurmehr 5 in Betracht kommen. Unter der plausiblen Voraussetzung, daß beim  $CJ_4$  kein Ionen-Gitter vorliegt, bleibt von diesen nurmehr eine ( $T_d^1$ ) zurück.

In dieser Gruppe umgeben die Jodatome das C-Atom im Tetraederverband, woraus man auf 4 gleiche, nach den Ecken eines Tetraeders gerichtete Kohlenstoff-Valenzen schließen wird.

Die Anwendung des eingangs erwähnten Zusammengehörigkeitskriteriums ergibt, daß die 4 Jodatome mit dem Zentral-Kohlenstoffatom eine abgeschlossene Gruppe bilden. Die Intensitäten der Diagramme lieferten Anhaltspunkte für die Entfernung der Atome voneinander. Das C-Atom ist von den 4 Jodatomen je 2.2—2.5 Å, 2 nächstgelegene Jodatome benachbarter Molekel sind voneinander 4.3 Å entfernt, während der Abstand zweier Molekelzentra etwa 5.8 Å beträgt.

Die chemische Molekel tritt also im Gitter des  $CJ_4$  als abgeschlossene, räumlich dichtgepackte Gruppe besonders hervor, sodaß die Röntgen-Analyse in diesem Fall die Vorstellungen der organischen Strukturchemie qualitativ bestätigt und durch quantitative Angaben ergänzt.

#### Tetrabrom-methan.

Das bei C. A. F. Kahlbaum käufliche Präparat wurde 2-mal aus Alkohol umkristallisiert und ergab dann die Analysenwerte C = 3.54 %, Br = 95.7 %, während C = 3.62 % und Br = 96.38 % berechnet wurde. Die oberhalb 46.91° stabile kubische Modifikation ist nach P. v. Groth<sup>9)</sup> isomorph mit  $CJ_4$ . Zur Bestimmung ihrer Struktur wurde eine monokline Nadel von  $CBr_4$  bei normaler Temperatur in ein Glasröhrchen

<sup>7)</sup> einmal aus  $CCl_4$  und  $AlJ_3$  nach Gustavson, A. 172, 173, und dann nach Moissan, B. 24, 733 [1891].

<sup>8)</sup> Die ausführliche zahlenmäßige Belegung und kristallographische Diskussion der hier mitgeteilten Ergebnisse findet sich in einer demnächst erscheinenden Arbeit.

<sup>9)</sup> P. v. Groth, Chemische Kristallographie 1, 229.

von etwa  $\frac{1}{100}$  mm Wandstärke eingeschmolzen und dieses an der Drehachse der Camera befestigt. Beim Überleiten eines 50-gradigen Luftstromes erhält man ein Debye-Scherrer-Diagramm der kubischen Modifikation, aus dessen Vermessung<sup>10)</sup> sich die Kantenlänge der kleinstmöglichen Basis zu  $a = 5,67 \text{ \AA}$  ergab. Hieraus berechnet sich, daß die Basis 1 C-Atom und 4 Br-Atome enthält. Die Diskussion der Auslöschungen und der Intensitäten führt auf  $T_d^1$  und auf Atomabstände, welche 2,1–2,4 für die Distanz C....Br betragen, während der Abstand benachbarter Molekelschwerpunkte 5,7 ist.

Auch hier ist die chemische Molekel im Gitter eine räumlich zusammengeschlossene Gruppe mit der von der Strukturchemie geforderten Tetraeder-Symmetrie.

Die monoklin-prismatische Modifikation verdient insofern Interesse, als hier die Eigensymmetrie der Molekel aus kristallographischen Gründen niedriger sein müßte, als es die Strukturchemie fordert. Im Gitter dieser Modifikation muß also die im Gas, in der Lösung und in der kubischen Modifikation tetraeder-symmetrische Molekel einen Symmetrieverlust erfahren haben, über dessen Herkunft die Analyse des monoklinen Gitters Anhaltspunkte liefern kann. Diese Analyse wurde mittels einer Serie von Drehdiagrammen um die wichtigsten kristallographischen Richtungen unter Heranziehung von etwa 200 Interferenzpunkten<sup>11)</sup> durchgeführt und ergab für die Abmessungen der kleinstmöglichen Basis  $a = 12,10$ ,  $b = 3,41$ ,  $c = 10,20 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 125^\circ 3'$ , woraus folgt, daß diese Basis 8 C-Atome und 32 Br-Atome enthält. Als Raumgruppen kommen  $C_{2h}^3$  und  $C_{2h}^6$  in Betracht. Das Zusammengehörigkeitskriterium ergibt hier, daß die größte abgeschlossene Gruppe  $C_2Br_8$  ist, daß also im Gitter 2 Molekeln  $CBR_4$  in besonders engem Zusammenhang stehen. Ob sie auch in besonderer räumlicher Nähe sich befinden, ließ sich nicht sicher entscheiden, da wegen der großen Zahl der Basis-Atome die Diskussion des Strukturfaktors hier zu keiner eindeutigen Lokalisierung der Atom-Schwerpunkte führte.

Das Auftreten einer Doppelmolekel<sup>12)</sup> im Krystallgitter macht den Symmetrieverlust beim Übergang in die monokline Modifikation begreiflich; die beiden  $CBR_4$ -Molekeln deformieren einander beim Polymerisieren. Dieser sehr lockere Zusammenhang wird aber schon bei  $46,91^\circ$  aufgelöst; die  $C_2Br_8$ -Gruppe depolymerisiert in 2 tetraeder-symmetrische  $CBR_4$ -Molekeln, welche ein kubisches Gitter bilden.

### Pentaerythrit

krystallisiert ditetragonal-pyramidal<sup>13)</sup> und läßt sich in reiner Form durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhalten; die Analysenwerte waren C = 44,2 % und H = 8,66 %, gegen C = 44,1 % und H = 8,81 % berechnet. Die Basis  $a = 6,16$ ,  $c = 8,76 \text{ \AA}$ , ist raumzentriert und enthält 2 Molekeln  $C_5H_{12}O_4$ <sup>14)</sup>; Raumgruppe ist  $C_{4v}^9$ . Die größte Gruppe im Gitter ist die chemische Molekel selbst; ihre räumliche Abgeschlossenheit ist also erkenntlich. Die 4  $(CH_2.OH)$ -Gruppen umgeben das Methan-Kohlenstoffatom aber nicht im Tetraederverband, sondern besitzen die Lagen-symmetrie einer vierzähligen Achse ( $C_4$ ).

<sup>10)</sup> vergl. hierüber die Anm. 8 auf S. 1822.

<sup>11)</sup> Da die Bestimmung niedrig symmetrischer Strukturen schwierig ist, wurde besonderer Wert darauf gelegt, jeden Befund durch mehrere unabhängige Versuche sicherzustellen und die Struktur durch ein möglichst umfangreiches Zahlenmaterial zu belegen, dessen Veröffentlichung demnächst erfolgt.

<sup>12)</sup> welche Analogie zur Existenz des  $Al_2Cl_6$  zeigt.

<sup>13)</sup> P. v. Groth, Chemische Kristallographie 3, 385.

<sup>14)</sup> Bezüglich der zahlenmäßigen Belegung u. Diskussion vergl. H. Mark u. K. Weissenberg, Zeitschr. für Phys. 17, 301 [1923].

Hier liegt also ein symmetrisch substituiertes Methan-Derivat vor, welches im Gitter — ohne Anzeichen von Zusammengehörigkeit mehrerer chemischer Molekeln im Krystall zu zeigen — eine geringere Symmetrie hat, als die Strukturchemie fordert, eine Symmetrie, welche der der Wernerschen Platoverbindungen<sup>15)</sup> analog ist und daher zu analogen Isomerie-Erscheinungen Anlaß geben müßte. Voraussetzung für das Auftreten dieser Isomerie ist allerdings, daß die im Gitter gefundene Symmetrie auch im reagierenden Aggregatzustand vorherrscht, und daß die Substitutionsreaktion selbst nicht die Bildung eines bestimmten Isomeren bevorzugt.

Beim Dijodhydrin, welches man durch Destillation des Erythrits mit HJ und rotem P im CO<sub>2</sub>-Strom erhält, wurde nach dem Vorhandensein einer derartigen Isomerie vergeblich gesucht; die entstehenden Krystalle zeigten den Schmp. 130° und ließen sich bisher nicht als uneinheitliche Substanz erkennen<sup>16)</sup>.

Die Strukturuntersuchung des Methans selbst ist noch nicht abgeschlossen; es läßt sich nur sagen, daß sich die vermessenen Kreise ohne Zwang in eine kubische quadratische Form einordnen lassen, sodaß die Tetraeder-Symmetrie der Molekel im Gitter gewahrt erscheint.

### B. Harnstoff und Harnstoff-Derivate.

Die Basis des Harnstoffes selbst ist tetragonal-skalaenoedrisch<sup>17)</sup>, mit den Kanten  $a = 5.63$ ,  $c = 4.70$  Å und enthält 2 C-, 2 O-, 4 N- und 8 H-Atome, also 2 Molekeln CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; Raumgruppe ist V<sub>4</sub><sup>3</sup>. Aus der Eigensymmetrie der Molekel ergibt sich, daß die Gruppe  $\begin{matrix} N \\ \diagdown \\ C:O \\ \diagup \\ N \end{matrix}$  in einer Spiegelebene liegt und die C:O-Doppelbindung digonalen Charakter hat. Der Abstand zweier N-Atome in einer Molekel ist etwa 2 Å, während der zweier benachbarter Molekelzentren etwa 4.4 Å beträgt.

Hierin äußert sich die verschiedene Größe der die Molekel in sich zusammenhaltenden Hauptvalenzen gegenüber den die Molekeln aneinanderbindenden Kräften, welche nach Absättigung der Hauptvalenzen noch übrig bleiben und chemisch als Nebenvalenzen, physikalisch als Krystallisationskräfte bemerkbar werden. Über die Richtung dieser Kräfte läßt sich aus der gegenseitigen Lage der Molekelzentra im Falle des Harnstoffes aussagen, daß sie von einem O-Atom<sup>18)</sup> der einen Molekel wieder auf ein O-Atom der anderen Molekel wirken.

Es wurden nun einige Alkyl- und Aryl-Substitutionsprodukte<sup>19)</sup> des Harnstoffes untersucht, um zu sehen, welche Veränderungen das Gitter durch Einführung verschiedener Substituenten erfährt<sup>20)</sup>.

### Monomethyl-harnstoff.

Schon das Gitter dieser Substanz ist völlig verschieden, nämlich rhombisch-bisphenoidisch mit den Kanten  $a = 5.63$ ,  $b = 5.64$ ,  $c = 4.70$  Å. Die Basis hat die Raumgruppe V<sup>4</sup> und enthält 4 chemische Molekeln CO(NH<sub>2</sub>).NH.CH<sub>3</sub>, welche unsymmetrisch sind.

<sup>15)</sup> A. Werner, Neuere Anschauungen 1913, S. 357 ff.

<sup>16)</sup> Die Jodierung verläuft wahrscheinlich stufenweise, und dadurch ist die Bevorzugung eines Isomeren durch Dirigierung der zweiten Reaktionsstufe möglich.

<sup>17)</sup> H. Mark u. K. Weissenberg, Zeitschr. f. Phys. 16, 1 [1923].

<sup>18)</sup> oder von seiner nächsten Umgebung.

<sup>19)</sup> Die ausführliche Bestimmung dieser Strukturen wurde von K. Meisel ausgeführt und ist in seiner Dissertation veröffentlicht, wo auch der Nachweis der Reinheit der verwendeten Substanzen zu finden ist.

<sup>20)</sup> Bezüglich einer Diskussion der „topischen Parameter“ dieser Substanzen sei auf dieselbe Dissertation und auf Anm. 6 verwiesen.

*symm.* Dimethyl-harnstoff.

Die rhombisch-pyramidale (oder bisphenoidische) Basis hat die Raumgruppe  $C_{2v}^7$ , die Kantenlängen  $a = 4.53$ ,  $b = 10.9$ ,  $c = 5.14$  Å und enthält 2 chemische Molekeln. Die Symmetrie der letzteren ist die einer Spiegelebene, also wieder der des Harnstoffes selbst ähnlicher.

In beiden Fällen ist die Anordnung der Molekeln im Gitter so, daß auf Anziehungskräfte zwischen den Carbonyl-Sauerstoffen nicht geschlossen werden kann. Die Methylgruppe wirkt also in beiden Körpern auf die CO-Gruppe in dem Sinne ein, daß ihre Betätigung bei der Krystallisation abgeschwächt wird.

Die Strukturen des *symm.* Diphenyl-harnstoffes, des *symm.* Diphenylthioharnstoffes und des Tetraphenyl-harnstoffes sind rhombisch-bipyramidal und einander sehr ähnlich; die Basiszellen enthalten je 4 Molekeln.

Bei sämtlichen Derivaten führt die Anwendung des Zusammengehörigkeitskriteriums darauf, daß die chemische Molekel gleichzeitig die größte zusammenfaßbare Gruppe im Gitter bildet.

## C. Aldehyde und Aldehyd-Verbindungen.

## Metaldehyd.

Wurde in klaren Krystallnadeln durch Stehenlassen von Acetaldehyd mit  $CaCl_2$  erhalten; die Analyse ergab  $C = 54.2\%$ ,  $H = 9.10\%$ , während  $C = 54.4$ ,  $H = 9.08$  berechnet wurde. Die tetragonal-pyramidal krystallisierende Basis<sup>21)</sup> hat die Raumgruppe  $C_4^5 (C_{4v}^9)$ , die Kanten  $a = 10.36$ ,  $b = 4.10$  Å und enthält 8 Molekeln  $CH_3.CHO$ . Das Zusammengehörigkeitskriterium ergibt hier, daß die größte Gruppe im Gitter aus 4 Molekeln Acetaldehyd besteht, aus der Lage der Molekeln geht hervor, daß die Aldehydgruppe diesen Zusammenschluß durch gegenseitige Anziehung herbeiführt.

Bei der Krystallisation des Metaldehydes vereinigen sich also zunächst 4 Acetaldehyde von geringer Eigensymmetrie ( $C_1$  oder  $C_2$ ) zu einem symmetrischen Komplex, welcher seinerseits den Baustein des Krystallgitters bildet.

## Acetaldehyd-ammoniak.

Wurde durch Einleiten von  $NH_3$  in die ätherische Lösung von  $CH_3.CHO$  in wasserklaren Rhomboedern erhalten, die nach dem Umkrystallisieren die Zusammensetzung  $C = 39.5\%$ ,  $H = 11.3\%$ ,  $N = 23.1\%$  hatten, während sich für  $CH_3.CHO, NH_3$   $C = 39.38\%$ ,  $H = 11.5\%$ ,  $N = 22.9\%$  berechnet. Die Basis<sup>21)</sup> krystallisiert ditrigonal-skaloerisch mit der Rhomboederkante  $r = 8.18$  Å, dem Kantenwinkel  $\alpha = 84^\circ 50'$  und enthält 6 Molekeln  $CH_3.CHO, NH_3$ . Raumgruppe ist  $D_{3d}^5$ . Hier führt die Diskussion der Zusammengehörigkeit dazu, daß die größte Gruppe im Gitter aus 6 chemischen Molekeln besteht, welche die Form eines räumlichen Sechseringes hat.

Das Polymerisationsbestreben des Aldehydes äußert sich also in den Gittern der beiden Substanzen sehr deutlich; die Strukturanalyse gestattet hier, eine quantitative Aussage über den Polymerisationsgrad zu machen.

## Hexamethylen-tetramin.

Die Analyse dieser Struktur<sup>22)</sup> hat infolge der hohen Krystallsymmetrie bis zur Bestimmung der Atomschwerpunkte in der Molekel geführt.

<sup>21)</sup> Die zahlenmäßige Belegung und Diskussion dieser Strukturbestimmung findet sich bei O. Hassel u. H. Mark, Ph. Ch. **111**, 357 [1924].

<sup>22)</sup> vergl. R. G. Dickinson u. A. L. Raymond, Am. Soc. **45**, 22 [1923], und H. W. Gonell u. H. Mark, Ph. Ch. **107**, 181 [1923].

Durch Einleiten von  $\text{NH}_3$  in wäßrige Formaldehyd-Lösung und Aufnehmen des durch Abdunsten erhaltenen Sirups in Alkohol bekommt man glasklare Rhombendodekaeder von der Zusammensetzung  $\text{C} = 51.16\%$ ,  $\text{H} = 8.71\%$ ,  $\text{N} = 39.37\%$  gegen die berechnete  $\text{C} = 51.44\%$ ,  $\text{H} = 8.56\%$ ,  $\text{N} = 40.00\%$ . Die Basis hat die Kantenlänge  $6.99 \text{ \AA}$  und enthält 2 chemische Molekeln. Raumgruppe ist  $T_d^2$ . Die Intensitäten der Diagramme lassen erkennen, daß die N-Atome in den Ecken eines Tetraeders, die C-Atome in den Ecken eines ihm umschriebenen Oktaeders liegen. Der Abstand  $\text{C} \dots \text{N}$  in der Molekel beträgt  $1.5 \text{ \AA}$ , der zweier C-Atome benachbarter Molekeln  $3.4 \text{ \AA}$ , während zwei Molekelzentra im Gitter voneinander  $6 \text{ \AA}$  abstehen. Der Winkel, den die 3 gleichwertigen Stickstoff-Valenzen miteinander einschließen, beträgt  $120^\circ$ , der zwischen 2 vom C-Atom zu N-Atomen gehenden Valenzen  $72^\circ$ .

Hierdurch ist die Strukturformel dieser Substanz quantitativ festgelegt. Die chemische Molekel bildet im Gitter eine abgeschlossene Gruppe, die Richtungen der Hauptvalenzen sind die von der Stereochemie geforderten.

#### D. Benzol und symmetrische Hexasubstitutionsprodukte.

Über das Gitter des rhombisch kristallisierten Benzols existieren bisher zwei einander widersprechende Angaben<sup>23)</sup>. Da beide nach der Pulvermethode gewonnen waren, schien eine Ergänzung dieser Befunde mittels der Drehkristall-Methode wünschenswert.

Es gelang zwar nicht, einen einzelnen, wohl ausgebildeten Benzol-Krystall um verschiedene kristallographische Richtungen zu drehen, aber es ließen sich durch Ansublimieren von reinem  $\text{C}_6\text{H}_6$  an eine gekühlte Spitze Büscheln parallel orientierter nadelförmiger Kryställchen erhalten, die eine deutliche „Faserstruktur“ erkennen ließen, aus der man die Identitätsperiode in der Nadel-Achse mit einiger Sicherheit zu  $6.8\text{--}6.9 \text{ \AA}$  bestimmen konnte<sup>24)</sup>. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Befund von Broomé für die c-Achse; die beiden kleinstmöglichen anderen Achsen ergeben sich zu  $9.7$  und  $7.4 \text{ \AA}$ . Die Basis enthält 24 C- und 24 H-Atome, also 4 Molekeln  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Die Raumgruppe konnte nicht sicher bestimmt werden, da die Zahl der vermessenen Ebenen nicht hinreichte. Nimmt man alles zur Verfügung stehende experimentelle Material zusammen, so sind  $V_h^{11}$ ,  $V_h^{15}$  und  $V_h^{16}$  am wahrscheinlichsten. Sieht man eine davon als zutreffend an, so ergibt sich die chemische Molekel — die gleichzeitig die größte Gruppe im Gitter bildet — als zentrosymmetrisch.

Im Gitter des Benzols sind also nur je zwei aneinander in der Molekel diametral gegenüberliegende C-Atome gleichwertig, nicht alle 6 untereinander. Da — wie schon erwähnt — die Bestimmung der Benzolstruktur experimentell nicht so ausreichend belegt erscheint, als es bei der niedrigen Symmetrie notwendig wäre, wurden die Versuche an den Hexahalogen-Substitutionsprodukten, von denen beständige Krystalle leicht herzustellen sind, weitergeführt.

#### Hexachlor-benzol.

Das käufliche Präparat erwies sich nach 2-maligem Umkrystallisieren als hinreichend rein. Die Bestimmung der monoklin prismatischen Basis erfolgte durch eine Serie von Drehdiagrammen und durch Heranziehung von etwa 200 Reflexionen. Als Achsenlängen wurden gefunden  $a = 8.06$ ,  $b = 3.84$ ,  $c = 16.6 \text{ \AA}$ ; der Winkel beträgt  $116^\circ 50'$ . Für die Raumgruppe kommt in erster Linie  $C_{2h}^1$  in Betracht. Die Basis enthält 12 C- und 12 Cl-Atome, von denen nur je 4 untereinander gleichwertig sind; die

<sup>23)</sup> W. H. Bragg, Proc. Royal Soc. London **34** [1921]; B. Broomé, Phys. Zeitschr. **24**, 124 [1923].

<sup>24)</sup> Die zahlenmäßige Belegung und Diskussion der Struktur von  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{Br}_6$ ,  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  und  $\text{C}_6\text{J}_6$  findet sich in der Berliner Dissertation von W. Schneefuß.

größte abgeschlossene Gruppe im Krystall ist  $C_6Cl_6$ , also die chemische Molekel selbst, welche zentrische Symmetrie besitzt.

### Hexabrom-benzol.

Das aus Brom und Benzol erhaltene Präparat war nach 2-maligem Umkrystallisieren analysenrein. Die Strukturanalyse wurde wie beim Hexachlor-benzol durchgeführt und ergab die Werte  $a = 8.44$ ,  $b = 4.04$ ,  $c = 17.3$  Å;  $\beta = 116^\circ 30'$ . Raumgruppe und Eigensymmetrie der Molekel sind dieselben wie beim Hexachlor-benzol. Hexajod-benzol erwies sich als ebenfalls monoklin-prismatisch und ergab dieselben Verhältnisse wie Hexachlor- und Hexabrom-benzol; die 3 Substanzen sind demnach isomorph.

Bei den hier untersuchten aromatischen Ringverbindungen hat sich also herausgestellt, daß der Benzolring im Krystallgitter bloß zentrische und nicht die von der Strukturchemie angenommene hexagonale Symmetrie besitzt; von den 6 C-Atomen des Benzols sind also im Gitter nur je 2 aneinander gegenüberliegende gleichwertig, sodaß im Gitter 3 Arten von C-Atomen zu unterscheiden sind<sup>25)</sup>.

Aus dieser Ungleichwertigkeit würde nun folgen, daß es drei verschiedene Monosubstitutionsprodukte des Benzols geben kann, wenn man annimmt, daß die Substitution an einem bestimmten C-Atom nur auf dieses allein einwirkt und nichts an den Eigenschaften der benachbarten C-Atome ändert. Die Röntgen-Untersuchung der Benzoesäure hat nun aber ergeben, daß die obige Annahme in diesem Falle nicht zutrifft. Die Molekel  $C_6H_5.COOH$  hat nämlich die Eigensymmetrie einer digonalen Achse. Während also im symmetrisch substituierten Benzolring die C-Atome 1.4 bzw. 2.5 bzw. 3.6 untereinander gleichwertig sind, sind es im monosubstituierten 2.6 bzw. 3.5, während 2 und 5 einander nicht gleichwertig sind. Die Substitution im Kohlenstoffatom 1 hat also die Gleichwertigkeitsverhältnisse aller demselben Benzolring angehörigen C-Atome geändert. Diese Änderung läßt sich manchmal sogar als veränderte chemische Reaktionsfähigkeit dieser C-Atome merken, tritt aber besonders deutlich dann hervor, wenn, wie in den vorliegenden Krystallgittern, Verhältnisse untersucht werden, die nicht von den starken chemischen Hauptvalenzen, sondern von den viel schwächeren Krystallisationskräften (Nebervalenzen) beherrscht werden.

<sup>25)</sup> Es läßt sich natürlich nichts Sicheres darüber aussagen, ob diese zu geringe Symmetrie nur im Krystall (etwa durch gegenseitige Deformation) auftritt, oder auch in den anderen Aggregatzuständen vorhanden ist. Anzeichen für Polymerisation im Gitter — wie etwa beim  $CBr_4$  — sind hier nicht vorhanden. Es sei auch noch bemerkt, daß in allen vorliegenden Fällen eine Pseudohexagonalität angedeutet ist, welche die Annahme nahelegt, daß im Gitter die Abweichung vom ebenen Sechseck zwar vorhanden, aber nicht besonders stark ist.