

Aufnehmen in Äther, Trocknen und Umlösen aus Ligroin wurde eine glasharte, spröde Masse erhalten; Ausb. 5 g. $[\alpha]_D^{25}$: + 45.4° ($c = 1.5$; Pyridin).

$C_8H_7O_6Cl_3$ (305.5) Ber. Cl 34.83 Gef. Cl 34.35.

α -Chloraluronsäure-phenylhydrazid wurde aus dem Lacton mit Phenylhydrazin in absol. Äther dargestellt. Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 197.5° (Zers.).

$C_{14}H_{15}O_6N_2Cl_3$ (413.6) Ber. N 6.77 Cl 25.73 Gef. N 6.72 Cl 25.76.

3.5-Benzyliden-6-tosyl- α -chloralose.

3.5-Benzyliden- α -chloralose: 2.5 g α -Chloralose wurden mit 6 g Benzaldehyd und 4 g Zinkchlorid 3 Stdn. geschüttelt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit Petroläther und Wasser mehrmals behandelt. Der hierbei abgeschiedene amorphe Stoff wurde aus Alkohol und schließlich Benzol umkrystallisiert; Ausb. 1 g farblose Nadeln vom Schmp. 142°.

$C_{15}H_{15}O_6Cl_3$ (397.6) Ber. Cl 26.76 Gef. Cl 27.07.

3.5-Benzyliden-6-tosyl- α -chloralose: Die Verbindung wurde aus der Benzalverbindung mit Toluolsulfochlorid in Pyridin dargestellt. Voluminöser Niederschlag aus Alkohol + Wasser; Schmp. 150° (nach Sintern).

$C_{22}H_{21}O_8Cl_3S$ (551.8) Ber. Cl 19.28 Gef. Cl 19.32.

Austausch des Tosylrestes gegen Jod: 0.4 g der Tosylverbindung wurden mit 0.3 g Natriumjodid in Aceton bei 125° im Bombenrohr umgesetzt. Die Menge des ausgetauschten *p*-toluolsulfonsauren Natriums entsprach einem Umsatz von 93%.

Ber. $C_7H_7O_3SNa$ 0.14 g Gef. $C_7H_7O_3SNa$ 0.13 g.

3.5.6-Trimethyl- α -chloralose.

Die Darstellung erfolgte durch zweimaliges Methylieren mit Dimethylsulfat und 50-proz. Natronlauge in Tetrachlorkohlenstoff. Zur Isolierung wurde der erhaltene Sirup i. Höchvak. destilliert. Fast farbloses Öl vom Sdp._{0.03} 128°; $[\alpha]_D^{25}$: + 5.49° ($c = 1.2$; Methanol).

$C_{11}H_{17}O_6Cl_3$ (351.6) Ber. Cl 30.26 Gef. Cl 30.41.

Nach langem Stehenlassen trat spontan Krystallisation in weichen Nadeln ein, die sich jedoch nicht umkrystallisieren ließen.

88. Rudolf Kohlhaas: Zur Kenntnis der Struktur krystallisierter aliphatischer Verbindungen; Röntgenuntersuchung eines sauren Natriumpalmitats*).

(Eingegangen aus Leuna, Kr. Merseburg, am 26. Juli 1949.)

Aus Röntgenaufnahmen an Einkristallen wird die Struktur des sauren Natriumpalmitats abgeleitet; sie erweist sich der rhombischen Struktur der Paraffine als außerordentlich ähnlich.

Eigenschaften und Struktur langkettiger Monocarbonsäuren sowie deren Alkalisalzen (Seifen) werden weitgehend bestimmt durch zwei Merkmale des Einzelmoleküls, die starke Dipolwirkung der Carboxyl- bzw. Carboxylalkaligruppe und die unpolare aliphatische Kette. Die Dipole werden durch Bildung von Doppelmolekülen wechselseitig abgesättigt; die Existenz der Doppelmoleküle ist seit langem bekannt. Da durch die Bildung der Doppelmoleküle die starken Attraktionskräfte bis auf weniger wirksame Randeffekte praktisch abgesättigt sind, kommen als ordnende Kräfte für die Umgebung eines Doppel-

*) Die Röntgenaufnahmen wurden während meiner früheren Tätigkeit im vormaligen Kaiser-Wilhelm-Institut für physik. Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem angefertigt.

Tafel I. Abmessungen der Basistriacene und α - β - $\sin \beta$ von langkettigen aliphatischen ungesättigten Verbindungen.

| Verbindung | Autor ¹⁾ | a Å | b Å | β in Grad | a · b · sin β bez. auf Mol. bzw. Doppelmol. |
|---|--|--------|--------|--------------------|---|
| n-Nonakosan | A. Müller | 7.45 | 4.97 | 90 | 18.5 |
| n-Triakontan | Kohlhaas u. Soremba | 7.452 | 4.965 | 90 | 18.5 |
| " | Schoon (Elektronenbeugung) | 7.51 | 4.955 | 90 | 18.6 |
| " | Schoon | 5.577 | 7.482 | 61.9 | 18.4 |
| n-Hentriakontan | Schoon | 7.49 | 4.97 | 90 | 18.6 |
| n-Pentatriakontan | Hengstenberg ²⁾ | 7.43 | 4.97 | 90 | 18.5 |
| n-Paraffine mit C > 130 | Bunn ^{**} | 7.40 | 4.93 | 90 | 18.2 |
| Dicetyläther | Kohlhaas | 5.571 | 7.453 | 63.07 | 18.5 |
| " | Schoon (Elektronenbeugung) | 5.64 | 7.43 | 62.9 | 18.7 |
| Cetylalkohol | Schoon (Elektronenbeugung) | 9.15 | 5.01 | 55 | 18.8 |
| " | Bernal | 8.80 | 4.90 | 56.67 | 18.1 |
| " | Kohlhaas | 5.61 | 7.415 | 61.3 | 18.3 |
| " | Schoon (Elektronenbeugung) | 5.60 | 7.49 | 60.8 | 18.3 |
| Laurinsäure | Brill u. Meyer | 9.76 | 4.98 | 48.1 | 18.2 |
| Palmitinsäure | Dupré La Tour | 9.41 | 5.00 | 51.16 | 18.2 |
| " | Schoon | 9.54 | 4.99 | 53.4 | 18.2 |
| " | Schoon | 10.45 | 4.63 | 55 | 19.8 |
| Margarinsäure | A. Müller | 11.039 | 4.904 | 43.3 | 18.6 |
| Bromstearinsäure CH ₃ ·[CH ₂] ₁₆ ·CHBr·CO ₂ H | A. Müller | 9.551 | 4.686 | 53.07 | 17.8 |
| Stearolsäure CH ₃ ·[CH ₂] ₇ ·C·[CH ₂] ₇ ·CO ₂ H | A. Müller | 9.551 | 4.686 | 53.63 | 18.0 |
| Behenolsäure CH ₃ ·[CH ₂] ₁₇ ·C·[CH ₂] ₁₁ ·CO ₂ H | A. Müller | 5.546 | 7.381 | 63.63 | 18.3 |
| Stearinsäure β | A. Müller | 5.68 | 7.39 | 60 | 18.2 |
| " | Dupré La Tour | 5.62 | 7.54 | 61.2 | 18.5 |
| " | Schoon | 9.46 | 4.96 | 54.2 | 19.0 |
| " | Schoon | 5.12 | 7.44 | 70 | 17.9 |
| " | Trillat u. Hirsch | 8.27 | 4.96 | 70 | 19.3 |
| " | Germer u. Storcks | 5.13 | 7.43 | 73.95 | 18.3 |
| Trikosensäure α | Kohlhaas u. Stüber | 5.64 | 7.49 | 61.57 | 18.6 |
| " | Kohlhaas u. Stüber | 5.10 | 8.80 | 46.4 | 16.2 |
| Bernsteinsäure | Verweel u. MacGillivray ^{***} | 10.05 | 4.96 | 46.17 | 18.0 |
| Sebacinsäure | Caspari | 9.6 | 5.0 | 54 | 19.4 |
| " | Schoon | 9.63 | 4.82 | 51.67 | 18.3 |
| Brassylsäure | Caspari | 9.5 | 5.0 | 54 | 19.2 |
| Tetradekandicarbonsäure | Schoon | 9.76 | 4.92 | 48.83 | 18.1 |
| Hexadekandicarbonsäure | Caspari | 8.06 | 9.24 | 90 | 18.6 |
| Natriumpalmitat α | Thiessen u. Stauff | 7.83 | 5.40 | 62.4 | 18.5 |
| " | Thiessen u. Stauff | 8.04 | 9.24 | 90 | 18.6 |
| Natriumstearat α | Thiessen u. Stauff | 7.80 | 5.33 | 62.1 | 18.5 |
| " | Thiessen u. Stauff | 7.80 | 5.33 | 62.1 | 18.5 |

*) J. Hengstenberg, Ztschr. Krist. 67, 583 (1928).

**) C. W. Bunn, Trans. Faraday Soc. 35, 48 [1939].

***) H. C. Verweel u. C. H. MacGillivray, Ztschr. Krist. 102, 60 (1940).

moleküls nur noch die von geringer Größenordnung wirkenden Dispersionskräfte in Frage, d.h. daß bei gittermäßiger Ordnung der Doppelmoleküle die gleichen Kräfte wirken wie z.B. bei den Paraffinen; Anordnung sowie Platzbedarf senkrecht zu den Molekülketten sollten daher mit denen der Paraffine übereinstimmen. Bezeichnenderweise krystallisieren die genannten Verbindungen in Gittern mit zentrierten Basisflächen. In der Tafel 1 sind für eine Anzahl Stoffe die Abmessungen der Basisfläche sowie das Produkt $a \cdot b \cdot \sin \beta$ (β = monokliner Winkel, Neigung der Ketten gegen die Basisebene), bezogen auf 1 Mol. bzw. Doppelmol., das gewissermaßen den „wirksamen Kettenquerschnitt“ bedeutet, aufgeführt; der Wert $a \cdot b \cdot \sin \beta$ ist also tatsächlich konstant und schwankt etwas um den Betrag 18.5 \AA^2 .

In Weiterführung der Untersuchungen über die Struktur von Seifen, Cetylpalmitat und Dicytyläther¹⁾ (s. Tafel 1) und im Hinblick auf die von P. Ekwall²⁾ und von J. W. McBain³⁾ diskutierten Verbindungen im System Palmitinsäure-Natriumpalmitat erschien es lohnenswert, einigen bei Krystallisationsversuchen von Seifen gemachten Beobachtungen nachzugehen. Es wurde nämlich festgestellt, daß das neutrale Natriumstearat, besonders aber das neutrale Natriumpalmitat, nur aus leicht alkalisch gemachten Lösungsmitteln krystallisierte, wobei sich sogar der Ersatz der Luft (Kohlendioxid-Gehalt) durch Stickstoff als zweckmäßig erwies⁴⁾. Nun hatten Ekwall und McBain übereinstimmend festgestellt, daß sich aus Schmelzen mit Palmitinsäure-Natriumpalmitat reine Verbindungen wegen incongruenten Schmelzens nicht gewinnen lassen. Aber Ekwall gibt an, daß sich die Verbindung $\text{NaP} \cdot \text{HP}$ ⁵⁾ bisweilen aus gewissen Schmelzen bei Unterkühlung, immer aber aus alkoholischen Lösungen bildet und zwar in Form von Nadeln. Da bei der Herstellung von Einkristallen von Natriumpalmitat beobachtet wurde, daß aus nicht alkalisch gemachten alkoholischen Lösungen kein neutrales, sondern ein saures Palmitat und zwar der Zusammensetzung $\text{NaP} \cdot \text{HP}$ erhalten wurde, interessierte seine Struktur im Hinblick auf die bereits bekannte des neutralen NaP . Über die Ergebnisse, soweit sie mit dem Krystallmaterial erhalten werden konnten, soll im folgenden berichtet werden.

Die Struktur des sauren Natriumpalmitats $\text{NaP} \cdot \text{HP}$ ⁵⁾.

Aus den Drehkrystallaufnahmen um die Hauptrichtungen der kleinen Einkristalle ergeben sich die folgenden Abmessungen des Elementarkörpers:

$$a = 7.393 \text{ \AA} \pm 0.5\% \quad b = 9.900 \text{ \AA} \pm 0.5\% \quad c = 46.18 \text{ \AA} \pm 0.3\%.$$

Ferner ergibt sich, daß eine Kanten-(b-Achse), aber keine Basisflächenzentrierung vorliegen muß. Zu einer entsprechenden Feststellung kamen auch Thiessen und Stauff⁴⁾ für das neutrale, rhombische Natriumstearat; allerdings wird hier die a-Achse ($a = 8.04 \text{ \AA}$) zentriert. Sie übertragen die gleichen

¹⁾ R. Kohlhaas, Ztschr. Elektrochem. **46**, 501 [1940].

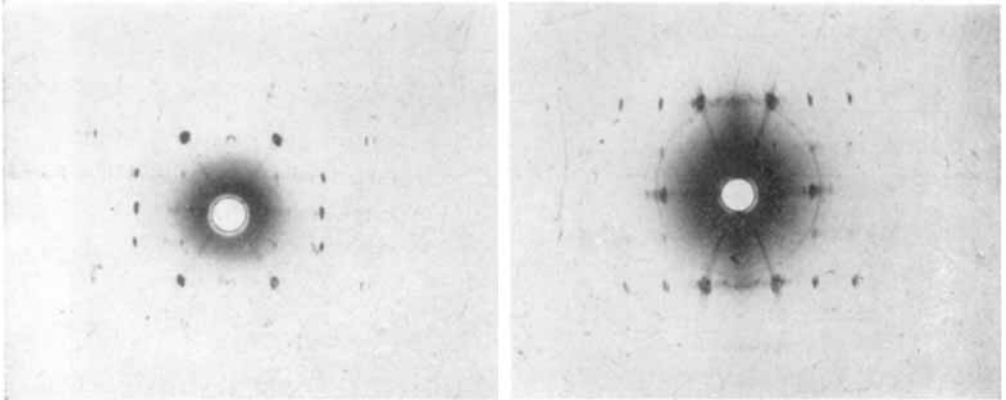
²⁾ Ztschr. anorg. Chem. **210**, 337 [1933].

³⁾ I. W. McBain u. M. C. Field, Journ. chem. Soc. London **1933**, 920.

⁴⁾ P. A. Thiessen u. J. Stauff, Ztschr. physik. Chem. [A] **176**, 397–429 [1936].

⁵⁾ P = Abkürzung für $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{14} \cdot \text{COO}$.

Verhältnisse auch auf das Natriumpalmitat. In der Abbild. 1 sind die entsprechenden Diagramme wiedergegeben, aus denen die Zentrierung wegen der starken Schwächung der ungeraden Schichtlinien geschlossen werden muß; **a** gilt für das saure Palmitat, **b** für Natriumstearat. Die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse bei beiden Aufnahmen sind durch die verschieden lange Belichtungszeit bedingt.



Abbild. 1. Drehkrystalldiagramme mit Cu K_{α} -Strahlung.
 a) links: Natriumpalmitat, Drehachse: [010] 16 Stdn. belichtet
 b) rechts: Natriumstearat, Drehachse: [100] 6 Stdn. belichtet.

Der großen Gitterkonstante wegen müssen erwartungsgemäß wieder Doppelmoleküle vorliegen. Mit der nach der Schwebemethode bestimmten Dichte $d = 1.028$ errechnen sich $Z = 3.95$, d.h. 4 Doppelmoleküle pro Zelle. Es wäre zunächst zu entscheiden, was für Doppelmoleküle vorhanden sind, nämlich je zwei Doppelmoleküle der Säure und des Alkalisalzes, oder vier gemischte Doppelmoleküle der Form $\text{NaP} \cdot \text{HP}$. Im ersten Fall müssen 2 verschieden große Netzebenenabstände auftreten:

$$C_{\text{Säure}} = 44.91 \text{ \AA}^6) \text{ und } C_{\text{Salz}} = 47.70 \text{ \AA}^4).$$

Wegen der erheblichen Differenz müßten also zwei Systeme von Basisinterferenzen auftreten, was indessen nicht der Fall ist. Es müssen somit gemischte Doppelmoleküle vorliegen, und für diesen Fall führt auch die Ausrechnung der Gitterkonstanten aus den Werten für die Palmitinsäure und das Natriumpalmitat, wenn der Radius des Natriumatoms mit 1.89 \AA und der des Wasserstoffes mit 0.3 \AA Verwendung finden, zu dem beobachteten Wert:

| Gitterkonstante | Ber. aus den Gitterkonstanten |
|--------------------|--|
| 46.11 \AA | des Natriumpalmitats ($C = 47.70 \text{ \AA}$) |
| 46.50 \AA | der Palmitinsäure ($C = 44.91 \text{ \AA}$) |
| 46.36 \AA | $\frac{1}{2} C_{\text{Säure}} + \frac{1}{2} C_{\text{Salz}}$ |
| 46.32 \AA | Mittelwert |
| 46.18 \AA | beobachteter Wert. |

⁶⁾ Mittelwert aus den beiden Untersuchungen von Th. Schoon u. F. Dupré La Tour (zusammengestellt in Fußn. ¹⁾).

Die gute Übereinstimmung bestätigt somit die obige Überlegung bestens. Die Tafel 2 enthält das Ergebnis der Indizierung; wie ein Vergleich der beobachteten und berechneten Werte zeigt, kann die Indizierung trotz des Fehlens

Tafel 2. Indizierung.

| Intensität | Indices | sin θ beob. | sin θ ber. | Differenz |
|------------|---------|--------------------|-------------------|-----------|
| st. | 0 0 3 | 0.0500 | 0.0500 | — |
| m | 0 0 5 | 0.0832 | 0.0834 | -0.0002 |
| m | 0 0 7 | 0.1165 | 0.1167 | -0.0002 |
| s. schw. | 0 0 8 | 0.1337 | 0.1334 | +0.0003 |
| schw. | 0 0 9 | 0.1500 | 0.1501 | -0.0001 |
| s. schw. | 0 0 10 | 0.1672 | 0.1667 | +0.0005 |
| schw. | 0 0 11 | 0.1838 | 0.1833 | +0.0005 |
| s. schw. | 0 0 12 | 0.1997 | 0.2001 | -0.0004 |
| schw. | 0 0 13 | 0.2175 | 0.2168 | +0.0007 |
| schw. | 0 0 15 | 0.2504 | 0.2501 | +0.0003 |
| m. | 0 0 17 | 0.2832 | 0.2834 | -0.0002 |
| m. | 0 0 19 | 0.3178 | 0.3168 | +0.0010 |
| schw. | 0 0 35 | 0.5856 | 0.5836 | +0.0020 |
| schw. | 0 0 36 | 0.5993 | 0.6003 | -0.0010 |
| schw. | 0 0 37 | 0.6167 | 0.6169 | -0.0002 |
| st. | 2 0 0 | 0.2087 | 0.2083 | +0.0004 |
| schw. | 4 0 0 | 0.4169 | 0.4166 | +0.0003 |
| s. schw. | 6 0 0 | 0.6252 | 0.6249 | +0.0003 |
| s. schw. | 0 2 0 | 0.1550 | 0.1556 | -0.0006 |
| s. schw. | 0 1 1 | 0.0790 | 0.0795 | -0.0005 |
| s. schw. | 0 1 7 | 0.1407 | 0.1398 | +0.0009 |
| s. schw. | 0 1 9 | 0.1701 | 0.1690 | +0.0011 |
| s. schw. | 0 1 10 | 0.1829 | 0.1840 | -0.0011 |
| s. schw. | 0 1 11 | 0.1959 | 0.1954 | +0.0005 |
| s. schw. | 0 1 17 | 0.2940 | 0.2939 | +0.0001 |
| schw. | 0 2 2 | 0.1600 | 0.1591 | +0.0009 |
| schw. | 0 2 3 | 0.1644 | 0.1634 | +0.0010 |
| schw. | 0 2 4 | 0.1701 | 0.1693 | +0.0008 |
| schw. | 0 2 5 | 0.1763 | 0.1765 | -0.0002 |
| schw. | 0 2 6 | 0.1857 | 0.1850 | +0.0007 |
| s. schw. | 0 2 7 | 0.1942 | 0.1945 | -0.0003 |
| s. schw. | 0 2 8 | 0.2052 | 0.2049 | +0.0003 |
| s. schw. | 0 2 9 | 0.2164 | 0.2161 | +0.0003 |
| s. schw. | 0 2 10 | 0.2260 | 0.2280 | -0.0020 |
| s. schw. | 0 2 13 | 0.2675 | 0.2667 | +0.0008 |
| schw. | 0 2 17 | 0.3251 | 0.3233 | +0.0018 |
| schw. | 0 2 19 | 0.3549 | 0.3529 | +0.0020 |
| schw. | 0 2 34 | 0.5875 | 0.5879 | -0.0004 |
| schw. | 0 2 35 | 0.6055 | 0.6040 | +0.0015 |
| schw. | 0 2 36 | 0.6212 | 0.6201 | +0.0011 |
| schw. | 0 2 37 | 0.6359 | 0.6362 | -0.0003 |
| s. schw. | 1 1 0 | 0.1305 | 0.1300 | +0.0005 |
| s. st. | 1 2 0 | 0.1909 | 0.1916 | -0.0007 |
| m. | 1 2 4 | 0.1995 | 0.1987 | +0.0008 |
| m. | 1 2 6 | 0.2114 | 0.2123 | -0.0009 |
| schw. | 1 2 7 | 0.2207 | 0.2206 | +0.0001 |
| schw. | 1 2 9 | 0.2398 | 0.2399 | -0.0001 |
| schw. | 1 2 10 | 0.2512 | 0.2507 | +0.0005 |
| schw. | 1 2 12 | 0.2742 | 0.2740 | +0.0002 |
| m. | 1 2 18 | 0.3550 | 0.3537 | +0.0013 |
| schw. | 1 2 34 | 0.5972 | 0.5970 | +0.0002 |
| schw. | 1 2 36 | 0.6291 | 0.6288 | +0.0003 |
| schw. | 1 3 4 | 0.2647 | 0.2641 | +0.0006 |
| schw. | 1 3 6 | 0.2749 | 0.2744 | +0.0005 |

Fortsetzung von Tafel 2. Indizierung.

| Intensität | Indices | sin ϑ beob. | sin ϑ ber. | Differenz |
|------------|---------|-----------------------|----------------------|-----------|
| schw. | 1 3 7 | 0.2819 | 0.2809 | +0.0010 |
| schw. | 1 3 8 | 0.2874 | 0.2886 | -0.0012 |
| schw. | 1 3 9 | 0.2973 | 0.2963 | +0.0010 |
| schw. | 1 3 10 | 0.3057 | 0.3051 | +0.0006 |
| schw. | 1 3 12 | 0.3235 | 0.3245 | -0.0010 |
| schw. | 1 3 18 | 0.3952 | 0.3942 | +0.0010 |
| m. | 2 0 16 | 0.3359 | 0.3385 | -0.0026 |
| m. | 2 0 18 | 0.3661 | 0.3653 | +0.0008 |
| m. | 2 0 33 | 0.5889 | 0.5883 | +0.0006 |
| m. | 2 0 34 | 0.6035 | 0.6040 | -0.0005 |
| s. schw. | 2 1 1 | 0.2222 | 0.2230 | -0.0008 |
| s. schw. | 2 1 2 | 0.2253 | 0.2248 | +0.0005 |
| s. schw. | 2 2 0 | 0.2612 | 0.2600 | +0.0012 |

von Goniometeraufnahmen als weitgehend richtig bezeichnet werden. Die Ebenenstatistik zeigt: (h 00) und (h 01) nur für gerade h, (0k0) und (0kl) nur für gerade k vorhanden*). Im Hinblick auf die Eigensymmetrie C_1 des Doppelmoleküls führen diese Auslöschungen zur Raumgruppe $C_{2v}^8 - P$ ba, in deren allgemeiner Lage die 4 symmetriellosen Doppelmoleküle unterzubringen sind.

Es ist interessant festzustellen, daß die von Thiessen und Stauff⁴⁾ für Natriumstearat und Natriumpalmitat ermittelte Raumgruppe $D_{2h}^9 - P$ ba m sich als Gitterkomplex in der allgemeinen Lage von C_{2v}^8 wiederfindet und sogar die Parameterwerte ziemlich dicht beieinander liegen, womit die nahe chemische Verwandtschaft der beiden Stoffe auch in der Kristallstruktur zum Ausdruck kommt.

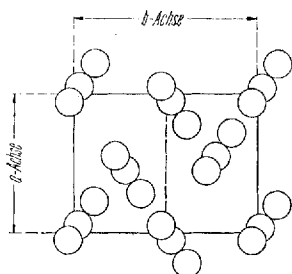
Zum vorzugsweisen Auftreten von (001) in ungeraden Ordnungen ist zu sagen, daß entsprechend der Regel von G. Shearer⁷⁾ infolge der eigenartigen Elektronenverteilung in Richtung der Molekülachse mit einer Löschung oder doch beträchtlichen Schwächung der Intensitäten geradzahlgiger Ordnungen von (001) von vornherein zu rechnen ist.

Die Aufnahmen genügen nicht für eine detailliertere Diskussion der Intensitäten, aber sie sind ausreichend, um eine Vorstellung betreffend die Lage der Doppelmoleküle in der Elementarzelle zu entwickeln. Aus einer groben Schätzung der Intensitäten der (hk0)-Interferenzen ergeben sich für die Parameter

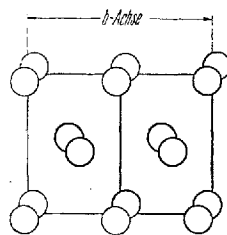
* Anm. b. d. Korrektur (27. 10. 1949): Es mag erwähnt sein, daß die in der Tafel 2 aufgeführten sechs Interferenzen (0kl) mit $k = 1$, die allesamt äußerst schwach und nur auf stark überexponierten Aufnahmen erkennbar werden, den (für punktförmige Teilchen) geltenden Auslöschungen der Raumgruppe nicht exakt entsprechen und bei einer weitergehenden Erörterung der Punkt- bzw. Moleküllagen erklärt werden müssen. Ähnliche Verhältnisse wurden früher z. B. von A. Müller für das *n*-Paraffin $C_{29}H_{60}$ (Proc. Roy. Soc. London [A] 124, 317 [1929]) und den Dicytläther (R. Kohlhaas, B. 73, 189 [1940]) – also verwandte Verbindungen – diskutiert; hier führten entsprechende Abweichungen von den Auslöschungen der betr. Raumgruppen zu geringen Gitterverschiebungen zwischen den oberen und unteren Gitterhälften. Im vorliegenden Fall wäre in gleicher Weise mit einer solchen Verschiebung zu rechnen, die überdies wegen des Vorliegens gemischter Doppelmoleküle ganz einleuchtend sein würde.

7) Proceed. Roy. Soc. London [A] 108, 655 [1925].

x, y folgende Werte: $x = 0.25$ und $y = 0.37$. Das führt zu der in der Abbild. 2a dargestellten Anordnung: die b -Achse wird zentriert, nicht dagegen die



Abbild. 2a. Schema der Elementarzelle von $\text{NaP} \cdot \text{HP}$ bei Projektion auf die Basisfläche.



Abbild. 2b. Schema der rhombischen Grundzelle der Paraffine bei Projektion auf die Basisfläche.

Gezeichnet sind 2 Elementarzellen zum besseren Vergleich mit Abbild. 2a.

Diagonale. Die Tafel 3 gibt den Vergleich der berechneten und geschätzten Intensitätswerte. Da die Interferenz (120) bei weitem die stärkste Interferenz des

Tafel 3. Intensitäten der Reflexe (hk0).

| Indices | Intensität | |
|---------|------------|------------|
| | ber. | beob. |
| 200 | 307 | stark |
| 400 | 41 | schwach |
| 600 | 11 | s. schwach |
| 020 | 3 | s. schwach |
| 110 | 0 | s. schwach |
| 120 | 372 | sehr stark |
| 220 | 1 | s. schwach |

ganzen Systems ist, muß sie besonders dicht belegt sein, wie das auch die Abbild. 2a zeigt; mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit kann angenommen werden, daß die (120)-Ebene auch die Kettenebene selbst enthält.

Ein Vergleich aller einigermaßen bekannter Strukturen aliphatischer Verbindungen zeigt, daß rhombische Strukturen selten, monokline häufig sind. Rhombische Symmetrie ist bisher nur bei den Paraffinen – und zwar bei den mit gerader wie mit ungerader Kohlenstoffzahl – und bei den neutralen Natriumsalzen der Stearin- und Palmitinsäure aufgefunden. Die Struktur des sauren Natriumpalmitats scheint eine Art Bindeglied darzustellen zwischen den genannten rhombischen Strukturen. Auf die Ähnlichkeit zu der Struktur des Natriumstearats bzw. des Palmitats wurde bereits mehrfach hingewiesen. Die Beziehung zu den Paraffinen wird am besten ersichtlich aus den Abbild. 2a und 2b in Verbindung mit der Tafel 1. Lediglich die Stellung der Ketten bedingt die Abweichung von der rhombischen Grundform, die sich in der Verdopplung einer Achse zu erkennen gibt. Es ist möglich, daß durch die Energieänderung bei einer Umwandlung ein Umklappen der Kettenebenen erfolgt, wodurch sich die ursprüngliche Elementarzelle auf die halbe wegen der nunmehr vorhandenen Identität der Hälften reduziert. Ob solche Umwandlungen beim $\text{NaP} \cdot \text{HP}$ vorliegen, kann nicht gesagt werden, da entsprechende Beobachtungen leider nicht angestellt wurden. Es ist aber anzunehmen, daß bei den neutralen fettsauren Salzen die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung (rhombisch-monoklin) in ähnlicher Weise erfolgt. Auffällig

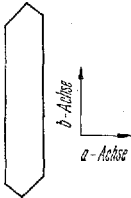
ist, daß bei dem sauren und neutralen Palmitat die Basisflächen doppelt so groß und auch doppelt so stark belegt sind wie bei den Paraffinen; es ist möglich, daß hierbei die eingangs erwähnten Randwirkungen der Quadrupole eine Rolle spielen (besonders beim sauren Salz), oder aber daß Influenzeffekte von Lösungsmitteldipolen wirksam werden und zur Ausbildung instabiler Formen Anlaß geben.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Krystallmaterials⁸⁾.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß gerade bei den langkettigen aliphatischen Verbindungen die Verwendung von Krystallmaterial definierter Zusammensetzung unbedingt erforderlich ist. Zu dessen Gewinnung wurde folgender Weg gewählt.

Palmitinsäure für „wissenschaftliche Zwecke, Kahlbaum“ wurde zunächst im Hochvak. fraktioniert destilliert, die Hauptfraktion anschließend zweimal aus Benzol, zuletzt aus Aceton krystallisiert. Die weitere Reinigung ging über den Methyl ester, der nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methanol + Äther den Schmp. 31° zeigte. Die Verseifung des Esters mit alkohol. Kalilauge führte schließlich zu einer Säure, die nach Hochvak.-Destillation und anschließender Krystallisation aus Benzol bei 62.8° schmolz. Die so gereinigte Palmitinsäure lieferte in alkohol. Lösung mit alkohol. Natronlauge ein Natriumpalmitat, das noch dreimal aus Äthanol umkrystallisiert wurde. Zur röntgenographischen Untersuchung konnten aus einer Mischung von $\frac{1}{3}$ Butanol + $\frac{2}{3}$ Glykol einige brauchbare Einkristalle erhalten werden. Die Krystalle hatten die in der Abbild. 3 wiedergegebene Form, die P. A. Thiessen und J. Stauff bei Natriumstearat beschrieben haben⁴⁾. Die schmalen 0.5 bis 1 mm langen Krystalle waren außerordentlich dünn ($< \frac{1}{1000}$ mm), was die Handhabung sehr erschwerte; sie waren vollkommen blank und zeigten keinerlei Verwerfungen.



Abbild. 3. Einkristall mit eingezeichnete Orientierung.

Die analyt. Untersuchung des Krystallmaterials führte zu dem Ergebnis, daß sich tatsächlich das saure Palmitat $\text{NaP} \cdot \text{HP}$ gebildet hatte.

| | | C | H | Na |
|--------------|-----------------|------|------|-----|
| Neutrales | Natriumpalmitat | 11.3 | 69.1 | 8.3 |
| Saures | Natriumpalmitat | 11.9 | 71.8 | 4.3 |
| Vorliegendes | Natriumpalmitat | 11.8 | 71.0 | 4.2 |

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß bei dem ebenfalls extrem gereinigten Natriumstearat die gleiche Krystallisationsweise nur zu schwach sauren Stearaten führte.

⁸⁾ Die Darstellung des Krystallmaterials hatte Herr Dr. Robert Zimmermann übernommen, dem dafür auch hier gedankt sei.