

Bestimmung der Struktur einiger einfacher Moleküle mit Elektroneninterferenzen

Von

H. BOERSCH

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität in Wien

(Mit 10 Textfiguren)

(Eingelangt am 31. Dezember 1934. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1935)

Es wurden Elektronenbeugungsaufnahmen an einigen Stoffen (C_3O_2 , COS, OF_2 , CF_4 , Azomethan und Diazomethan) gemacht und Schlüsse auf ihre Struktur gezogen. Im Zusammenhange damit werden die auf anderen Wegen erhaltenen Resultate besprochen.

Die zu erwartende Intensitätsverteilung der Streuung schneller Elektronen an Gasen ist nach DEBYE¹ und EHRENFEST²

$$(1) \quad J \sim \sum_i \sum_j F_i^E F_j^E \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}} \quad \begin{array}{l} l_{ij} = \text{Abstand des Atoms} \\ \quad \quad \quad i \text{ vom Atom } j. \end{array}$$

$$(2) \quad x_{ij} = 4\pi l_{ij} \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} \quad \begin{array}{l} \lambda = \text{Wellenlänge.} \\ \vartheta = \text{Streuwinkel.} \end{array}$$

Der Atomformfaktor beträgt für Elektronen:

$$(3) \quad F_i^E = \frac{Z_i - F_i^R}{\sin^2 \vartheta/2} \quad \begin{array}{l} Z = \text{Ordnungszahl.} \\ F_i^R = \text{Atomformfaktor für} \\ \quad \quad \quad \text{Röntgenstrahlen.} \end{array}$$

Nach WIERL³ wird für die Modelldiskussion und Abstandsberechnung nur der Ausdruck

$$(4) \quad J^x \sim \sum_i \sum_j Z_i Z_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}}$$

berechnet. Von den vernachlässigten Beträgen ist der RUTHERFORD-Faktor $\frac{1}{(\sin \vartheta/2)^4}$ der wichtigste. Er und die unelastische Streuung verschieben die Maxima und Minima der Funktion (4) nach kleineren Werten, während der Atomformfaktor für Röntgenstrahlen diese Verschiebung teilweise kompensiert. Da bei der Vermessung der Aufnahmen das Auge von dem RUTHERFORD-Abfall ungefähr abstrahiert, so ist die Verschiebung der Maxima infolge der ver-

¹ P. DEBYE, Ann. Physik 46, 1915, S. 809.

² P. EHRENFEST, Amst. Akad. 23, 1915, S. 1132.

³ R. WIERL, Ann. Physik 8, 1931, S. 521, und 13, 1932, S. 453.

schiedenen, sich teilweise aufhebenden Einflüsse nicht genau anzugeben (siehe Fehlerdiskussion).

Konstruktion der Verteilungskurven. Für jedes einzelne Modell eines Moleküls muß die Abhängigkeit der Intensität vom Ablenkungswinkel gesondert berechnet und mit den Aufnahmen verglichen werden. Ein allgemeineres Verfahren ist zur Zeit nicht möglich.

Um zu der Überlagerungskurve zu gelangen, wurden daher F_i^E und F_j^E durch die Ordnungszahlen Z_i und Z_j der streuenden Atome ersetzt, die $Z_i Z_j \frac{\sin l_{ij} \alpha}{l_{ij}}$ Kurven gezeichnet, addiert und durch α dividiert.

Dieses Verfahren der Summation hat vor dem von WIERL, der die $\frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}}$ Kurven addiert, den Vorteil, daß die $\frac{\sin x_{ij}}{l_{ij}}$ Kurven einfacher zu zeichnen sind.

Um die Darstellung der Funktion $\frac{\sin l_{ij} \cdot \alpha}{l_{ij} \cdot \alpha}$ im Text zu vereinfachen, wurde dieser Ausdruck durch den Ausdruck $[l_{ij}]$ ersetzt⁴.

Zur ersten Abschätzung der Abstände in den untersuchten Molekülen wurde die Tabelle der Atomradien von PAULING⁵ für homöopolare Bindung benutzt.

Ein Vergleich der nach dieser Tabelle gewonnenen Atomabstände mit den bisher gemessenen Abständen zeigt, daß größere Abweichungen in der Regel nach PAULING⁶ als Resonanzeffekte zwischen verschiedenen LEWISSCHEN Elektronenstrukturen gedeutet werden können.

Die Hochspannung wurde von einer Gleichrichteranlage in Greinacher-Schaltung geliefert; mit einem Starke-Schröder-Hochspannungsvoltmeter wurde die Spannungskonstanz kontrolliert. Kleine Netzschwankungen konnten durch Belastungsänderungen des Hochspannungskreises ausreichend kompensiert werden. Kurzzeitige Schwankungen infolge der Periode des Wechselstroms wurden durch die Anlage sehr gut ausgeglichen und waren sicher kleiner (wie durch sehr scharfe Aufnahmen an festem NH_4Cl festgestellt wurde) als der unten angegebene Ablesefehler. Die Eichung auf Wellen-

⁴ R. WIERL, l. c.

⁵ L. PAULING, Proc. Nat. Acad. Sc. U.S.A. 18, 1932, S. 293.

⁶ L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 1932, S. 988.

längen wurde durch Aufnahmen an NH_4Cl vollzogen (Gitterkonstante $= 3.86 \text{ \AA}$).

Für Gasaufnahmen wurde das Verfahren von WIERL der stoßweisen Gaseinführung benutzt. Das Verfahren wurde für bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Substanzen in der Weise verbessert, daß der gleichzeitige Einsatz des Gas- und Elektronenstrahles durch folgende Anordnung erreicht wurde. Die Mündung der Gasdüse wurde durch eine Gummikappe verschlossen, die auch dem aus der Blende kommenden Elektronenstrahl den Weg zum Film versperrte. Bei Freigabe der Düsenmündung wurde gleichzeitig der Elektronenstrahl freigegeben. Die Kondensation des ausströmenden Gases brachte keine wesentliche Verbesserung der Aufnahmen und wurde deshalb unterlassen. Aufnahmen von OF_2 konnten bis zu einem Werte von $\frac{\sin \theta/2}{\lambda} = 1.9$ vermessen werden.

Fehlerberechnung: Bei der Berechnung der Fehler wurde der Unterschied zwischen möglichen „systematischen“ und zwischen direkten Meßfehlern gemacht. Der bei den gemessenen Abständen angegebene Fehler ist die Summe beider.

Der systematische Fehler setzt sich aus verschiedenen Teilen zusammen:

1. aus der Unsicherheit der Bestimmung der Wellenlängen aus der Eichkurve $\left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \sim 0.2\%\right)$,

2. aus der Unbestimmtheit des Aufnahmeortes bei Gasen (der Abstand Düse—Film konnte auf $\pm 0.2 \text{ mm}$ genau angegeben werden. Wegen der unkontrollierbaren Ausbreitung des Gases wurde aber dieser Abstand nur auf 0.5 mm genau angegeben. Man erhält also bei durchschnittlich 10 cm Abstand der Düse vom Film eine Unsicherheit von 0.5%),

3. aus der Unsicherheit der Lage der Maxima in der theoretischen Streukurve. Diese Unsicherheit stammt aus dem Einfluß der vernachlässigten Größen in der theoretischen Verteilungskurve wie RUTHERFORD- und Atomfaktor und ist außerdem eine Funktion des Auges des Beobachters, des Photomaterials, der Beleuchtungseinrichtung usw. Diese Unsicherheit wurde relativ willkürlich aus dem flachen Teil eines Maximums bei einem x -Wert von zirka 17 ermittelt und beträgt durchschnittlich in allen Kurven zirka 1.5% .

Der systematische Fehler beträgt also insgesamt zirka 2·7%. Im Hinblick auf 2. und 3. sind auch die Fehlergrenzen der bisher mit Hilfe der Elektronenbeugung durchgeführten Abstandsmessungen kritisch zu werten.

Bei der Fehlerberechnung wurde auch in diesem Fall von dem Einfluß der Verunreinigung der Gase abgesehen. Diese Verunreinigungen dürften maximal 2—3% betragen, ihr Einfluß auf die Lage der Maxima aber erheblich kleiner sein.

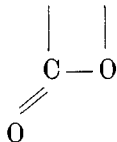
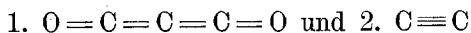
Der direkte Meßfehler wurde entweder aus der Unsicherheit, mit der die Lage der einzelnen Maxima auf den Aufnahmen bekannt war, ermittelt oder aus den Abweichungen der aus den einzelnen Maxima berechneten Atomabstände, je nachdem welcher der beiden Fehler größer war.

Zu der Berücksichtigung der systematischen Fehler ist zu sagen, daß leider bisher keine für Elektronenbeugungsversuche geeignete Vergleichssubstanz zur Verfügung steht, bei der die Atomabstände genau genug bekannt sind.

Neuerdings sind auch die von WIERL⁷ und DEBYE⁸ durch Elektronenbeugung bzw. Röntgenbeugung an CCl_4 erhaltenen C-Cl-Abstände von 1·82 bzw. 1·83 Å durch die Elektronenbeugungsmessungen von V. E. COSSLET und H. G. DE LASZLO⁹ und L. O. BROKWAY und F. T. WALL¹⁰ zweifelhaft geworden, die übereinstimmend einen Wert $d_{\text{C-Cl}}$ in CCl_4 von 1·75 bzw. 1·76 Å erhielten.

Kohlensuboxyd.

Für das Kohlensuboxyd standen zwei Modelle zur Diskussion:



Von ihnen entspricht das Modell (2) in mancher Hinsicht dem chemischen Verhalten, andererseits ist dagegen die Winkelung

⁷ R. WIERL, l. c.

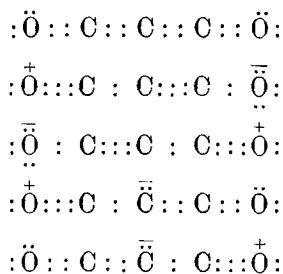
⁸ P. DEBYE, Physikal. Ztschr. 31, 1930, S. 419.

⁹ V. E. COSSLET und H. G. de LASZLO, Nature 134, 1934, S. 63.

¹⁰ L. O. BROKWAY und F. T. WALL, Journ. Amer. Chem. Soc. 56, 1934, S. 2373.

am $-\text{C}\equiv$ anzuführen, die nicht im Einklang mit der sonstigen Erfahrung steht.

Kohlensuboxyd wurde einige Male mittels Elektronenbeugung untersucht; die ersten Aufnahmen ergaben nur einen Ring, der nach beiden Seiten symmetrisch zu sein schien und deshalb für das zyklische Modell sprach. Daher wurde diese Ansicht zur Diskussion gestellt¹¹. Nach neueren Aufnahmen muß dieser Vorschlag zurückgenommen und das Ergebnis von BROKWAY und PAULING¹² bestätigt werden. Diese hatten aus Elektronenbeugungsdiagrammen ein lineares Modell mit den Abständen $\text{C} = \text{O} = 1.20 \pm \pm 0.02 \text{ \AA}$ und $\text{C} = \text{C} = 1.30 \pm 0.02 \text{ \AA}$ errechnet, bei dem Resonanz zwischen fünf LEWISSCHEN Elektronenstrukturen vorliegt:



Es war möglich, die Aufnahmen bis zu einem Werte von $\frac{\sin \phi/2}{\lambda} = 1.4$ zu vermessen. An das erste und zweite scharfe Maximum schließt sich nach außen ein verschwommener Ring, der von den Maxima nicht durch ein Minimum getrennt ist. Auf das dritte Maximum folgt deutlich getrennt in nächster Nähe ein verschwommener Ring.

Tabelle 1.

Max.	$\frac{\sin \phi/2}{\lambda}$	α gemessen	$\Delta \alpha$ aus $\Delta \frac{\sin \phi/2}{\lambda}$
1	0.442	318°	2°
2	0.860	619°	2°
3	1.254	905°	13°
4	1.437	1034°	5°

Vermessungsfehler 1.0%
 Systematischer Fehler 2.2%

¹¹ H. BOERSCH, Naturwiss. 22, 1934, S. 172.

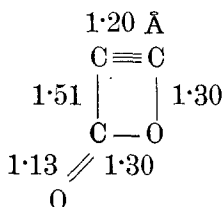
¹² L. O. BROKWAY und L. PAULING, Proc. Nat. Acad. Sc. U.S.A. 19, 1933, S. 860.

Es wurden folgende Modelle untersucht:

1. lineares Modell mit den Abständen $C \equiv O = 1.20 \text{ \AA}$ und $C = C = 1.30 \text{ \AA}$:

$$I \sim (4.6.6 [1.3] + 4.6.8 [1.2] + 4.6.8 \cdot [2.5] + 4.6.8 [3.8] + 2.8.8 [5]);$$

2. zyklisches Modell:



$$I \sim (2.6.6 [1.2] + 2.6.6 [1.51] + 2.6.6 [1.93] + 4.6.8 [1.3] + 2.6.8 [1.83] + 2.8.8 [2.26] + 2.6.8 [1.13] + 2.6.8 [3.04] + 2.6.8 [2.46]). \text{ (Siehe Fig. 1.)}$$

Aus der Fig. 1 erkennt man, daß das angegebene zyklische Modell ausscheidet. Nach den vorliegenden Aufnahmen ergibt sich eine geringe Streichung von den PAULING^{SCHEN} Werten. Korrekturfaktor: $(31.5/32 + 600/620 + 890/905) \cdot \frac{1}{3} = 0.98$.

Man erhält also ein lineares Modell mit den Abständen

$$C = O = 1.18 \pm 0.04 \text{ \AA} \text{ und } C = C = 1.27 \pm 0.04 \text{ \AA}.$$

Die größte Abweichung beim Maximum 4 stammt entweder aus einem subjektiven Fehler (siehe oben) oder ist durch eine kleine Änderung der Abstände des linearen Modells bedingt.

Bei genauerer Betrachtung der Kurve 1 wird man sagen können, daß es sehr wahrscheinlich möglich ist, ein zyklisches Modell zu konstruieren, bei dem die Verteilungskurve der des angegebenen linearen Modells sehr ähnlich wird, d. h. eine einwandfreie Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten dürfte auf dem Wege der Elektronenbeugung allein nicht mög-

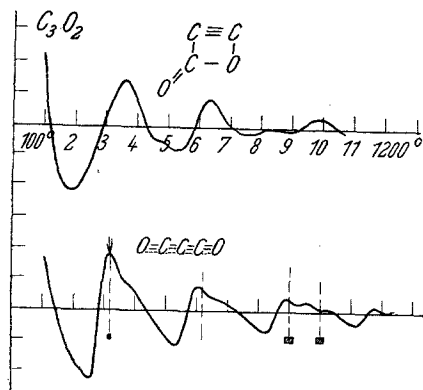


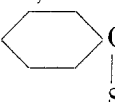
Fig. 1.

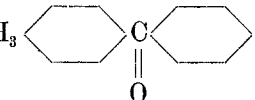
lich sein. Hierzu müßten vielmehr Dipolmessungen herangezogen werden, da beim linearen Modell das Dipolmoment wahrscheinlich sehr klein sein wird.

Kohlenstoffoxysulfid¹³.

Die Untersuchungen an COS wurden bisher nur für ein lineares Modell gedeutet, bei dem der Kohlenstoff zwischen dem Sauerstoff und dem Schwefel sitzt. STUART hält es aus den unten angeführten Gründen für möglich, daß das Molekül gewinkelt ist. Das vorliegende Material wurde daher auf die Möglichkeit einer Winklung durchgesehen. Bei der Kristalluntersuchung mit Röntgenstrahlen fand VEGARD¹⁴ zwei Raumgruppen (C_3^4 , C_3^5), von denen er aber nur eine als die wahrscheinlichere diskutiert. Er findet ein lineares Modell mit den Abständen $C-O = 1.1 \text{ \AA}$ und $C-S = 1.96 \text{ \AA}$.

Das *elektrische Moment* ist von C. T. ZAHN und J. MILES¹⁵ zu $\mu = 0.65 \cdot 10^{-18}$ bestimmt worden. Daraus kann zwischen einer gewinkelten oder gestreckten Form nicht entschieden werden.

Bemerkenswert und für das lineare Modell sprechend¹⁶ ist aber die Tatsache, daß das Moment der CS-Gruppe in Dianisylthio-
 keton CH_3  $\text{C} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{CH}_3$ um zirka $0.6 \cdot 10^{-18}$ größer ist als das

Moment der CO-Gruppe im Dianisylketon CH_3  $\text{C} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{CH}_3$.

Man kann also das Moment des COS von $0.65 \cdot 10^{-18}$ als Differenz der Bindungsmomente von CS und CO verstehen.

Das *Ultrarotspektrum* wurde von C. R. BAILEY und A. B. D. CASSIE¹⁷ im Gebiete 1 bis 20 μ , das *Ramanspektrum* von DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH¹⁸ untersucht. Den Deutungsversuchen der letzteren wird das lineare Modell zugrunde gelegt. Von BAILEY und CASSIE wird aus der Mittelstellung des COS-Spektrums zwischen

¹³ Herr Prof. A. KLEMENC hatte die große Liebenswürdigkeit, C_3O_2 und COS zur Verfügung zu stellen.

¹⁴ VEGARD, Z. Krystallogr. 77, 1931, S. 411.

¹⁵ C. T. ZAHN und J. MILES, Physical Rev. [2] 32, S. 497.

¹⁶ C. T. ZAHN, Physical Rev. 34, S. 397.

¹⁷ C. R. BAILEY und A. B. D. CASSIE, Proc. Royal Soc. London, A 135, 1932, S. 375, und Ztschr. Physik 79, 1932, S. 35.

¹⁸ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Physikal. Ztschr. 33, 1932, S. 165.

denen des CO_2 und CS_2 , indem die entsprechenden Frequenzen immer in der Reihenfolge CS_2 — COS — CO_2 ansteigen, auf den gestreckten Bau geschlossen. STUART¹⁹ hält es dagegen für möglich, daß ein gewinkeltes Modell existiert, da seiner Meinung nach das Ultrarotspektrum des gestreckten Modells eher dem des N_2O ähneln müsse als dem des symmetrischen CO_2 und CS_2 . Er weist auch darauf hin, daß die Erklärungsversuche von DADIEU und KOHLRAUSCH kein eindeutiges Resultat ergeben. Es soll daher an dieser Stelle auf die Ergebnisse der beiden Arbeiten eingegangen werden.

BAILEY und CASSIE berechnen nach der Methode von YATES die Bindungskräfte und finden für die Bindung CO 13·7 und für die Bindung CS $8\cdot5 \cdot 10^5$ dyn/cm, entsprechend der Bindung $\text{O} \equiv \text{C} \equiv \text{S}$ (nach ihren Angaben der Bindung $\text{O} = \text{C} = \text{S}$ entsprechend). KOHLRAUSCH und DADIEU finden von vier verschiedenen Wertepaaren das mit den Bindungskräften $\text{CO} = 13\cdot61$ und $\text{CS} = 8\cdot04$ am wahrscheinlichsten.

Tabelle 2.

Bindungskräfte (DADIEU-KOHLRAUSCH).

C—O	C—O—H	$5\cdot0 \cdot 10^5$ dyn/cm
$\text{C} \equiv \text{O}$	CO_2	13·7
$\text{C} \equiv \text{O}$	CO	18·6
C—S	C—S—H	3·0
$\text{C} \equiv \text{S}^{20}$	CS_2	6·9

Die Ergebnisse der beiden Autoren stimmen also überein. Die Bindung C—O würde der in CO_2 , die Bindung C—S der in CS_2 entsprechen.

Auf Grund von Abstandsmessungen und aus der Größe der Bindungsenergien nimmt PAULING²¹ in CO_2 und CS_2 Resonanz zwischen mehreren LEWIS^{SCHEN} Elektronenverteilungen an ($\ddot{\text{O}}:\text{C}::\text{O}$., $:\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}$., $:\text{O}:::\text{C}::\ddot{\text{O}}$: bzw. $:\ddot{\text{S}}:\text{C}::\text{S}$., $:\ddot{\text{S}}:::\text{C}::\ddot{\text{S}}$., $:\text{S}:::\text{C}::\ddot{\text{S}}$.). Man kann also auf Grund der Messung der Bindungskräfte aussagen, daß dem COS folgende LEWIS^{SCHEN} Strukturen bzw. Resonanz zwischen denselben zukommen: $:\ddot{\text{O}}:\text{C}::\text{S}$., $:\text{O}:::\text{C}::\ddot{\text{S}}$., $:\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{S}}$..

Für eine Resonanzstruktur in dem angegebenen Sinne spricht auch der Vergleich der gemessenen Bindungsenergien mit den errechneten Werten.

¹⁹ STUART, Molekülbau, Berlin 1934.

²⁰ Nach STUART, nach DADIEU und KOHLRAUSCH $\text{C} = \text{S}$.

²¹ L. PAULING, l. c.

Nach PAULING stimmen die gemessenen Bindungsenergien mit den aus den einzelnen Bindungen additiv zusammengesetzten bei einer einzigen LEWISSCHEN Elektronenstruktur bis auf zirka 3% überein.

Wenn Resonanz zwischen verschiedenen LEWISSCHEN Elektronenstrukturen vorliegt, so ergeben sich Abweichungen. Diese Abweichungen deutet PAULING als Resonanzenergien. Durch Vergleich der gemessenen mit den theoretischen Werten erhält er folgende Resonanzenergien²²:

Tabelle 3.

	Messung Bindungsenergie	Resonanz- energie
CO ₂	16·79	1·37 v. e.
CS ₂	12·46	0·46
COS	14·55	0·84

Hiebei ist die Bindungs- und Resonanzenergie des COS ungefähr das Mittel aus denen des CO₂ und CS₂.

Auf Grund der bei der Ramanuntersuchung an COS auftretenden $\Delta\nu$ berechnen DADIEU und KOHLRAUSCH das Trägheitsmoment und daraus die Abstände C—O = 1·04 und C—S = 2·3 Å. Der Abstand C—S erscheint von vornherein als unglaublich. Durch die Elektronenbeugungsversuche wird dieses Resultat auch als unrichtig erkannt. Wahrscheinlich wird der Fehler durch die Ungenauigkeit bedingt, mit der $\Delta\nu$ auftritt ($\Delta\nu = 19, 14, 14, 12$).

Von R. W. DORNTE²³ wurden Elektronenbeugungsbilder am Gas erhalten. Er berechnet ein lineares Modell mit den Abständen CO = 1·13 und CS = 1·58 Å.

Der Aufnahmebereich der eigenen Aufnahmen betrug $\frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda} = 1\cdot0$ und war somit ein wenig größer als bei R. W. DORNTE.

Tabelle 4.

Max.	$\frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}$	α	$\Delta\alpha$
1	0·236	170°	8°
2	0·428	308°	9°
3	0·618	444°	11°
4	0·804	579°	7°
5	0·992	719°	11°

Meßfehler 1·9%
 Systematischer Fehler . . 2·2%

²² L. PAULING und J. SHERMAN, J. chem. phys. 1, 1933, S. 606.

²³ R. W. DORNTE, Journ. Amer. Chem. Soc. 55, 1933, S. 4126.

Die von den verschiedenen Bearbeitern vorgeschlagenen Modelle wurden zur Herstellung der theoretischen Streukurven benützt.

Die entsprechenden Ausdrücke sind:

Tabelle 5 (siehe Fig. 2).

1. DORNTE (Elektronenbeugung):

$$\begin{array}{l} 1 \cdot 13 \quad 1 \cdot 58 \quad I \sim 6.8 [1 \cdot 13] + 6.16 [1 \cdot 58] + 8.16 [2 \cdot 71] \\ O \equiv C \equiv S \end{array}$$

2. DADIEU und KOHLRAUSCH (Raman):

$$\begin{array}{l} 1 \cdot 04 \quad 2 \cdot 38 \quad I \sim 6.8 [1 \cdot 04] + 6.16 [2 \cdot 38] + 8.16 [3 \cdot 42] \\ O \equiv C \text{ --- } S \end{array}$$

3. VEGARD (Röntgen am Kristall):

$$\begin{array}{l} 1 \cdot 10 \quad 1 \cdot 96 \quad I \sim 6.8 [1 \cdot 10] + 6.16 [1 \cdot 96] + 8.16 [3 \cdot 06] \\ O \equiv C - S \end{array}$$

4. Resonanz zwischen mehreren LEWISCHEN Elektronenstrukturen (PAULINGSCHE Bindungsradien) (Extremfall der dreifachen Bindung):

$$\begin{array}{l} 1 \cdot 13 \quad 1 \cdot 43 \quad I \sim 6.8 [1 \cdot 13] + 6.16 [1 \cdot 43] + 8.16 [2 \cdot 56] \\ O \equiv C \equiv S \end{array}$$

Die Kurve gilt auch für die Struktur $O = C = S$ (nach PAULING) bei Multiplikation der Sinusargumente mit 1·14, d. h. die Maxima werden nach kleineren Werten verschoben.

5. Resonanz zwischen zwei LEWISCHEN Strukturen (PAULING):

$$\begin{array}{l} 1 \cdot 13 \quad 1 \cdot 63 \quad I \sim 6.8 [1 \cdot 13] + 6.16 [1 \cdot 63] + 8.16 [2 \cdot 76] \\ O \equiv C = S \end{array}$$

Die gemessenen Werte sind auf den Zeichnungen als gestrichelte Linien eingetragen. Der mittlere Fehler der Vermessung ist durch die schraffierten Flächen angedeutet.

Die starke Abweichung des C—S-Abstandes im Kristall von dem im Gaszustande liegt wahrscheinlich an der Nichtberücksichtigung des Atomformfaktors in der Intensitätsberechnung der Röntgenstreuung im kristallinen Zustand.

Die Maxima in dem Modell von DORNTE liegen durchwegs bei ein wenig zu kleinen Werten. Außerdem tritt eine größere Abweichung bei den Maxima 3 und 4 auf, die wahrscheinlich auf einem subjektiven Effekt beruht (siehe oben).

Ferner wurde noch eine Streukurve für ein COS-Modell mit dreifachen Bindungen ($O \equiv C \equiv S$) gezeichnet, die auch bei entsprechender Verzerrung für das Modell $O = C = S$ gilt. Nach den Kurven scheidet auch diese Möglichkeiten aus, da das erste Maximum fehlt und die übrigen Maxima zu stark von den gemessenen

Werten abweichen. Es scheint vielmehr, daß das Kohlenstoffoxy-
sulfid eine Struktur besitzt, die zwischen denen liegt, die durch

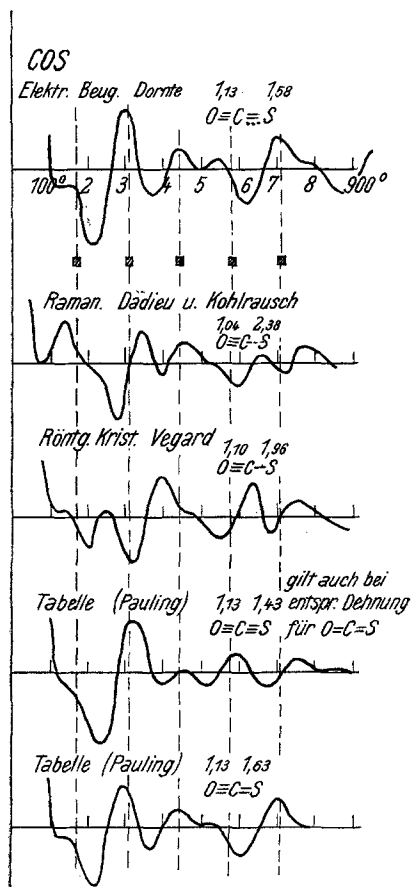


Fig. 2.

daß das Modell des Kohlenoxysulfids gestreckt ist.

Versuche, um ein ähnliches Diagramm aus einem gewinkelten Modell zu erhalten, wurden nicht gemacht, da nicht bekannt war, in welcher Weise die Variation des Winkels und der Abstände erfolgen müßte.

Tetrafluorkohlenstoff.

Über Tetrafluorkohlenstoff und Fluorsauerstoff gibt es noch keine Literatur, die für die vorliegende Arbeit bedeutungsvoll wäre. Chemisch verhält sich der Fluorkohlenstoff normal, so daß man auf das Tetraedermodell schließen kann.

die Kurven 1 und 4 beschrieben werden. Diese Möglichkeit wird auch weiterhin dadurch gestärkt, daß in der Kurve 5 das vierte Maximum im Verhältnis zu den erhaltenen Bildern zu wenig ausgeprägt erscheint. Man wird also folgende Form annehmen können, bei der Resonanz zwischen den Strukturen $:\ddot{O}:C::S:$ und $:\ddot{O}::C::\ddot{S}:$ und $:O:::C:\ddot{S}:$ besteht: $O \equiv C \equiv S$ mit den Abständen $C \equiv O = 1.13 \pm 0.05$ und $C \equiv S = 1.58 \pm 0.06$ Å. Denn nach PAULING sind die Abstände für die Bindungstypen $C = O = 1.28$, $C \equiv O = 1.13$, $C = S = 1.63$, $C \equiv S = 1.43$ Å.

Die erhaltenen Werte sind also in Übereinstimmung mit den aus den Raman- und Ultraspektralen errechneten Bindungskräften und -typen sowie den Bindungsenergien. Aus dieser Übereinstimmung wird es wahrscheinlich gemacht,

Von CF_4 konnten sehr schöne und klare Elektronenbeugungs-
aufnahmen erhalten werden, die bis zu einem Wert von $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} =$
 $= 1.7$ vermessen werden konnten.

Tabelle 6.

Max.	$\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$	α gemessen	α berechnet	d (Å)	$\frac{\Delta \sin \vartheta/2}{\lambda}$	Δd (Å)
1	0.295	278°	280°	1.320	0.003	0.01
2	0.516	487°	485°	1.307	0.002	0.03
3	0.757	715°	725°	1.330	0.005	0.02
4	0.983	928°	920°	1.302	0.009	0.01
5	1.218	1150°	1155°	1.314	0.006	0.02
6	1.470	1388°	1385°	1.310	—	0.02
7	1.690	1595°	1585°	1.302	—	0.01

Vermessungsfehler . . . $\Delta d \sim 0.7\%$

Systematischer Fehler . $\Delta d \sim 2.2\%$

$$d = 1.31 \pm 0.04 \text{ \AA.}$$

Für das tetraedrische Modell wurde die Funktion

$$I \sim (12.9.9 [1.632] + 8.6.9 [1])$$

berechnet (Fig. 3).

Die Vermessungsfehler in den Abstandsberechnungen aus den
einzelnen Ringen sind nicht sehr groß und liegen innerhalb der

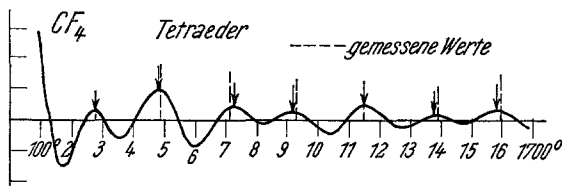


Fig. 3.

Fehlergrenze. Sie scheinen systematischen Charakter zu haben.
Hiefür können zwei Gründe verantwortlich gemacht werden: ent-
weder erstens ein subjektiver: die Abweichungen liegen an einem
Fehler bei der Ausmessung infolge des verschieden steilen Inten-
sitätsabfalles an den beiden Seiten eines Ringes, oder zweitens ein
objektiver: die Abweichungen stammen von einer nichttetraedri-
schen Symmetrie des Modells. Eine kleine Abweichung davon
könnte nach den vorliegenden Messungen allerdings nicht bestimmt
werden.

Um die zweite Fehlermöglichkeit auszuschalten, wurde auch

die Streukurve eines ebenen Modells mit dem Kohlenstoff in der Mitte aufgezeichnet.

$I \sim (8.6.9 [1] + 4.9.9 [2] + 8.9.9 [\sqrt{2}])$ (siehe Fig. 4).

Bei dem ebenen Modell liegen die Maxima bei so großen Werten, daß sich aus dem ersten Maximum ein C—F-Abstand von

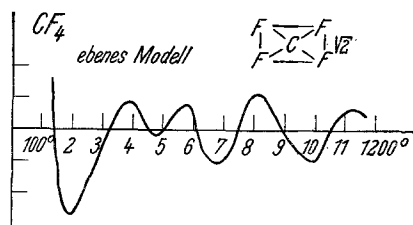


Fig. 4.

zirka 1.8 Å ergeben würde, was aber nach den bisherigen Erfahrungen ausgeschlossen erscheint.

Wenn man jetzt den Kohlenstoff aus der Ebene heraushebt und das Modell in eine Pyramide umbaut, so werden die F—F-Abstände im Verhältnis zu den C—F-Abständen

kleiner werden, und damit würde das erste Maximum zu noch größeren α -Werten wachsen. Diese Möglichkeit scheidet aber, wie schon erwähnt, aus. Man kann also auf ein tetraedrisches Modell mit dem Abstand C—F = 1.31 ± 0.04 Å schließen.

Die Abweichungen erfolgen nach Mittelwertbildung immer nach dem steileren und tieferen Abfall der Maxima und scheinen daher tatsächlich auf einem rein subjektiven Effekt (St.-John-Effekt) zu beruhen.

Fluorsuboxyd²⁴.

Die Elektronenbeugungsaufnahmen von OF₂ waren ziemlich verschwommen, weil hauptsächlich nur der OF-Abstand zu der Beugungsfigur beitrug und der Ringdurchmesser infolge des kleinen Abstandes (zirka 1.4 Å) relativ groß ist.

Tabelle 7.

Max.	$\frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}$	α 100° berechnet	l_{100°	α ($l = 1.41$) gemessen	$\frac{\Delta \sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}$	$\Delta \alpha$	Δl
1	0.479	470°	1.362	475°	0.005	6°	0.014
2	0.754	785°	1.448	765°	0.008	9°	0.015
3	1.189	1195°	1.398	1201°	0.012	13°	0.015
4	1.458	1495°	1.425	1475°	0.014	15°	0.015
5	1.886	1910°	1.406	1907°	0.006	6°	0.005

Vermessungsfehler . . . $\Delta d \sim 1.4\%$

Systematischer Fehler . $\Delta d \sim 2.2\%$

$d = 1.41 \pm 0.05$ Å bei einem Winkel von O—F—O $100^\circ \pm 3^\circ$.

²⁴ CF₄ und OF₂ wurden in dem Institut von Prof. RUFF, Breslau, hergestellt.

Die Aufnahmen können so beschrieben werden, daß das Max. 1 nahe an Max. 2, Max. 2 nahe an Max. 3, Max. 3 nahe an Max. 4, Max. 4 weit von Max. 5 liegt. Es wurden die Streukurven des gewinkelten Modells mit verschiedenen Winkeln gezeichnet.

Tabelle 7 a (siehe Fig. 5).

90°	$I \sim 2.8.9 [1] + 9.9 [1.414]$
95°	$I \sim 2.8.9 [1] + 9.9 [1.476]$
100°	$I \sim 2.8.9 [1] + 9.9 [1.534]$
105°	$I \sim 2.8.9 [1] + 9.9 [1.588]$
110°	$I \sim 2.8.9 [1] + 9.9 [1.640]$
120°	$I \sim 2.8.9 [1] + 9.9 [1.730]$
130°	$I \sim 2.8.9 [1] + 9.9 [1.812]$
180°	$I \sim 2.8.9 [1] + 9.9 [2.000]$

Aus dem bloßen Augenschein konnte ohne Vermessung der Kurven ein F—O—F-Winkel von $100^\circ \pm 10^\circ$ geschätzt werden.

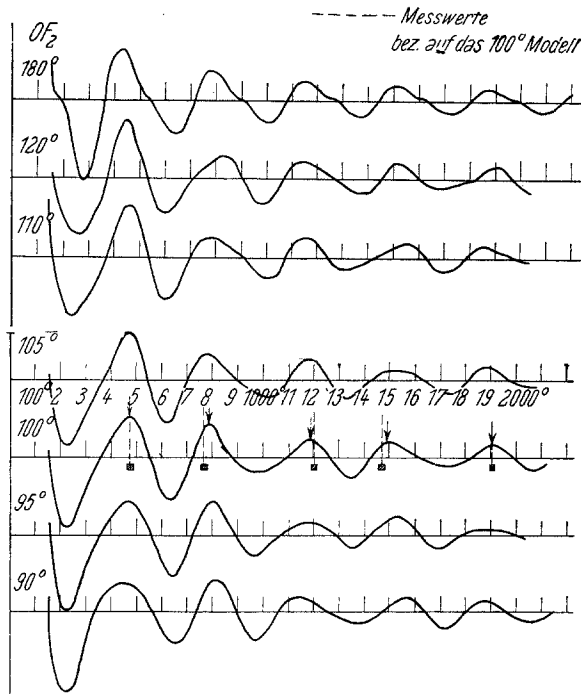


Fig. 5.

Kurven ähnlicher Bauart wie die von 100° in einem anderen Winkelbereich, etwa zwischen 90° und 50° und zwischen 130° und

180°, sind nicht möglich, so daß also der Winkel eindeutig bestimmt ist.

Um die Frage nach der Größe des Valenzwinkels genauer beantworten zu können, wurden die Verhältnisse $\frac{r_3 - r_2}{r_2 - r_1}, \dots$ gebildet und mit den aus den Kurven erhaltenen Werten der Maxima $\frac{\alpha_3 - \alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_1}$ verglichen. $r_i =$ Radius des Maximums i auf der Aufnahme.

Tabelle 8.

Winkel	Aus den Kurven					Aus den Messungen
	100°	105°	95°	90°	110°	
$\frac{\alpha_3 - \alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_1}$	1.3	1.29	1.18	0.92	1.23	~ 1.5
$\frac{\alpha_4 - \alpha_3}{\alpha_3 - \alpha_2}$	0.73	0.85	0.85	1.34	1.05	~ 0.6
$\frac{\alpha_5 - \alpha_4}{\alpha_4 - \alpha_3}$	1.4	1.06	1.09	0.70	0.75	~ 1.7

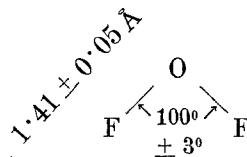
Die Abweichungen der $\frac{r_3 - r_2}{r_2 - r_1}, \dots$ untereinander sind wegen der Differenzbildung sehr groß. Trotzdem wird man sagen können, daß den gemessenen Werten nur das Modell 100° ± 3° entspricht, obwohl auch hier die Abweichung außerhalb der Fehlergrenzen liegt.

Die α -Werte für ein Modell zu bilden, das zwischen 100° und 105° bzw. 95° und 100° liegt, ist ziemlich wertlos, da die α -Werte der 100°-Kurve schon ein Extremum darstellen.

Es wurde jetzt mit Hilfe der Werte des 100°-Modells der mittlere Abstand der Bindung O—F zu

$$d_{\text{O-F}} = 1.41 \pm 0.05 \text{ \AA}$$

errechnet. Man wird also das Modell des Fluorsuboxyds in folgender Weise beschreiben können:



Aus dem angegebenen Abstände und den gemessenen Werten wurden die zugehörigen α berechnet und in der 100°-Kurve eingetragen. Man erkennt, daß die gemessenen Werte in der glei-

ehen Weise wie beim CF_4 immer nach der steileren Seite des Maximums verschoben sind, so daß man auch hier für die Abweichungen einen subjektiven Fehler wird verantwortlich machen können.

Von den beiden möglichen Strukturen $\ddot{\text{F}}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{F}}:$ und $:\ddot{\text{O}}:\overset{+}{\ddot{\text{F}}}::\ddot{\text{F}}:$ wurde nur die erste diskutiert, während die zweite als sehr unwahrscheinlich angesehen wurde. Zu einer ausreichenden Entscheidung wäre die Messung des Dipolmomentes und der Anisotropie wünschenswert.

Die gemessenen Abstände $\text{O}-\text{F} = 1.41 \pm 0.05 \text{ \AA}$ und $\text{C}-\text{F} = 1.31 \pm 0.05 \text{ \AA}$ weichen von den aus den PAULINGSCHEN Bindungsradien für homöopolare Bindung errechneten Abständen sehr stark ab ($d_{\text{C}-\text{F}} = 1.41$ und $d_{\text{O}-\text{F}} = 1.31 \text{ \AA}$ nach PAULING). Auch die Abweichung des $\text{C}-\text{F}$ -Abstandes in CF_4 von dem von MECKE aus dem Ultrarotspektrum des CH_3F berechneten Abstände $d_{\text{C}-\text{F}} = 1.43 \text{ \AA}$ ist in der gleichen Größenordnung. MECKE²⁵ macht allerdings die Angabe, daß der Einfluß der $\text{C}-\text{H}$ -Bindungen nicht berücksichtigt wurde. Ferner kann man vielleicht auch auf die in der gleichen Richtung vorhandenen Abweichungen der CBr -Abstände in CBr_4 und CH_3Br hinweisen, natürlich unter der Voraussetzung, daß diese Angaben den Tatsachen entsprechen²⁶.

Für die Abweichungen der gemessenen Werte von den aus den PAULINGSCHEN Daten errechneten ist zu bemerken, daß man gerade bei dem Fluor als einem Reaktionspartner von besonderer Eigenart auch hinsichtlich der Kernabstände auf Überraschungen gefaßt sein muß.

Kurz vor Abschluß der Arbeit wurde dem Verfasser eine Arbeit von L. O. BROKWAY und F. T. WALL²⁷ bekannt über Abstandsmessungen mittels Elektroneninterferenzen an CCl_4 , CF_4 , SiCl_4 , SiF_4 , PCl_3 , PF_3 , AsCl_3 , AsF_3 , SnCl_4 .

Der Abstand $\text{C}-\text{F}$ in CF_4 wird von den genannten Verfassern zu $d_{\text{C}-\text{F}} = 1.36 \pm 0.02 \text{ \AA}$ bestimmt, liegt also schon ein wenig außerhalb der Fehlergrenze des in dieser Arbeit genannten Wertes.

Die gemessenen Abstände der übrigen Gase in der genannten Arbeit sind durchwegs kleiner als die den PAULINGSCHEN Daten entsprechenden, und zwar zeigen im Durchschnitt die $\text{A}-\text{F}$ -Abstände

²⁵ R. MECKE, Leipziger Vorträge 1931.

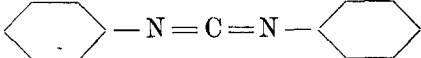
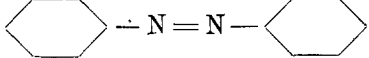
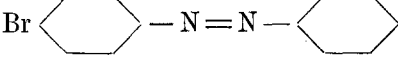
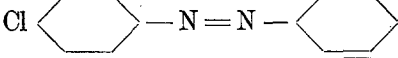
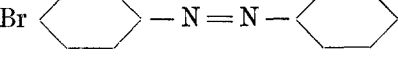
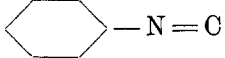
²⁶ STUART, l. c.

²⁷ L. O. BROKWAY und F. T. WALL, Journ. Amer. Chem. Soc. 56, 1934, S. 2373.

eine um 0.1 Å größere Abweichung als die entsprechenden A—Cl-Abstände.

A z o m e t h a n.

Folgende, von verschiedenen Bearbeitern gemessene Dipolmomente wurden zur Diskussion benutzt:

Karbodianil		1.89 ²⁸
Azobenzol		0.00 ²⁹
p—p'Dibromazobenzol	Br  Br	0.00
p—Chlorazobenzol . .	Cl 	1.55
p—Bromazobenzol . .	Br 	1.42
Chlorbenzol		1.54
Brombenzol		1.52
Benzoisonitril		3.53

Daß eine Winkelung am =N— auftritt, wird durch das endliche Dipolmoment von Karbodianil bewiesen. Es könnte natürlich auch das Dipolmoment durch eine Winkelung am C_{arom}— oder am =C= erzeugt werden. Dagegen spricht aber die gesamte bisherige Erfahrung. Wie das Karbodianil im einzelnen gebaut ist, darüber kann keine Aussage gemacht werden. Bestimmt scheidet aber die Möglichkeit aus, daß das =C= Symmetriezentrum ist.

Die Entscheidung, ob beim Azobenzol die Syn- oder die Transform auftritt (die Antiform scheidet nach dem Vorhergehenden aus), fällt zugunsten der Transform, da Azobenzol und p-p'-Dibrombenzol das Moment Null ergeben und das Dipolmoment von p-Chlorazobenzol gleich dem Moment von Chlorbenzol ist.

Im Widerspruch damit scheinen die Ergebnisse zu stehen, die BERGMANN, SCHÜTZ und TSCHUDNOWSKY³⁰ an den Senfölen erhalten haben. DADIEU und KOHLRAUSCH³¹ hatten auf Grund der

²⁸ E. BERGMANN und W. SCHÜTZ, Z. phys. Chem. B. 19, 1932, S. 389.

²⁹ E. BERGMANN, L. ENGEL und St. SANDER, Chem. Ber. 63, 1930, S. 2572.

³⁰ E. BERGMANN und MARIA TSCHUDNOWSKY, Z. phys. Chem. B. 17, 1932, S. 100, und E. BERGMANN und W. SCHÜTZ, Z. phys. Chem. B. 19, 1932, S. 389.

³¹ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 251.

Tatsache, daß im Ramanspektrum der Senföle die der dreifachen

Bindung zugeordnete Frequenz auftritt, die Struktur $R-\overset{\text{C}}{\parallel}{\underset{\text{S}}{\text{N}}}$

angenommen. Diese Formel konnte auf Grund von Dipolmessungen von BERGMANN und seinen Mitarbeitern ausgeschlossen werden zugunsten der Formel $R-\overset{+}{\text{N}}=\text{C}=\overset{-}{\text{S}}$ (Additivität der Dipolmomente von parasubstituierten Senfölen), bei der die Bindung $R-\overset{+}{\text{N}}$ auf der Achse von $\overset{+}{\text{N}}=\text{C}=\overset{-}{\text{S}}$ liegt. Sie weisen aber darauf hin, daß eventuell die Form $R-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{C}-\overset{-}{\text{S}}$ den Molekülen des Senföles zukommt. Als Argument zugunsten der dritten Form stellen sie noch den Befund von PAL und SENGUPTA ³² auf, daß die der C—S-Bindung in den Senfölen zukommende Ramanfrequenz (756) sehr ähnlich ist der Frequenz (741) der einfachen C—S-Bindung in den Rhodaniden.

Parachormessungen lassen keine Entscheidung zwischen den Formen 1. und 3. zu, da der theoretische Parachor in beiden Fällen ungefähr gleich ist.

Man kann also bei den Senfölen aus den Ergebnissen an den Azoverbindungen, aus der Additivität der Dipolmomente und aus den Ramanfrequenzen schließen, daß die Form $R-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{C}-\overset{-}{\text{S}}$ vorliegt.

Ein anderer Widerspruch gegen die Winkelung am $-\overset{+}{\text{N}}=$ scheint sich nach STUART ³³ auch aus den Dipolmessungen an den Benzoisonitrilgruppen zu ergeben, wonach diese Gruppen nicht gewinkelt sind. Man muß aber bedenken, daß hier ein anderer Bindungscharakter des Stickstoffs an den Kohlenstoff vorliegt.

Für eine Winkelung am $-\overset{+}{\text{N}}=$ sprechen dagegen die Ergebnisse der Elektronenbeugung an Methylazid $\left(\begin{array}{l} \text{N}=\text{N}\equiv\text{N} \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)$ von BROKWAY und PAULING ³⁴.

Unter der Voraussetzung, daß nur ähnlich gebaute Substanzen miteinander Mischkristalle bilden, kann man aus der Tatsache, daß Mischkristallbildung von Azobenzol mit Stilben, nicht aber mit Isostilben eintritt, auf die Transkonfiguration des Azobenzols schließen ³⁵.

³² PAL und SENGUPTA, Indian J. Physics 5, 1930, S. 13.

³³ STUART, l. c.

³⁴ L. O. BROKWAY und L. PAULING, Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A. 19, 1933, S. 860.

³⁵ G. BRUNI, Feste Lösungen und Isomorphismus, Leipzig 1904.

Ergebnisse der Elektronenbeugung. Azomethan wurde liebenswürdigerweise von Herrn G. GOLDFINGER in großer Reinheit zur Verfügung gestellt. Die Aufnahmen konnten bis zu einem Werte von $\frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda} = 1.4$ vermessen werden.

Tabelle 9.

Max.	$\frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}$	α berechnet	$\Delta \alpha$	
1	0.289	208°	8°	sehr schwach, scharf
2	0.494	355°	8°	intensiv, breit
3	0.745	536°	8°	schwächer als 2, scharf
4	—	—	—	} miteinander } verschwommen
5	1.201	865°	—	
6	1.436	1032°	10°	sehr schwach, breit

Vermessungsfehler ~ 1.6%
Systematischer Fehler . . ~ 2.2%

Da für das Modell des Azomethans der Bindungscharakter festliegt (es gibt nur eine LEWISSCHE Struktur), so dürften auch die PAULINGSCHEN Abstände im großen und ganzen stimmen. Es wurden daher alle Verteilungskurven mit den gleichen „Hauptabständen“ gerechnet.

Tabelle 10 (siehe Fig. 6 u. 7).

1. Lineares Modell:

$$I \sim \overbrace{(2.7.7 [1.24] + 4.6.7 [1.47])}^A + 2.6.6 [1.06] + 2.6.7 [2.07] + 2.6.7 [3.22] + 2.6.6 [4.65] + 4.6.7 [2.71] + 2.6.6 [4.18]$$

N = N
C - N
C - H
N - - H
N - - - H
C - - - - H
C - - N
C - - - C

bei Winkelung nicht berechenbar von Winkelung abhängig

2. Gewinkeltes Modell:

			C - - N	C - - - C
/	a)	100°	$I \sim (A + 4.6.7 [2.095] + 2.6.6 [3.34])$	
"	b)	110°	2.24	3.57
"	c)	120°	2.34	3.74
"	d)	130°	2.48	3.87
\	e)	110°	2.24	2.266
"	f)	120°	2.34	2.73
"	g)	130°	2.48	3.15

Die Winkelung des Azomethans wird in der Verteilungskurve am Auftreten des ersten Maximums erkannt. Das erste Maximum findet man nur bei einer relativ starken Veränderung des linearen

Normalmodells (Knickung um 110°) und nur in dem verhältnismäßig schmalen Bereich von 30° . Man kann jetzt also rückwärts

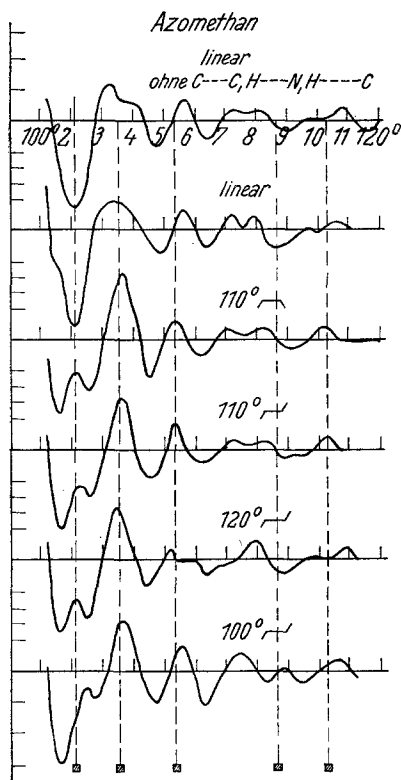


Fig. 6.

schließen, daß der erste Ring nur bei einer sehr starken Veränderung der relativen Abstände des linearen Modells auftreten wird. Diese starke Veränderung ist aber wegen des eindeutigen Bindungscharakters sehr unwahrscheinlich. Damit der angegebene Ring auftritt, müßte auch eine stärkere Verschiebung der Hauptabstände am linearen Modell aus dem Grunde geschehen, weil bei einer Änderung eines Hauptabstandes sich die übrigen unabhängigen Abstände in der Weise ändern, daß die Gesamtänderung (in bezug

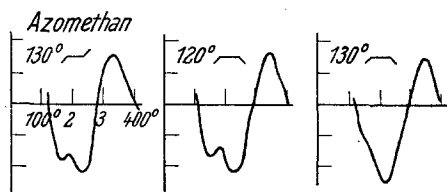
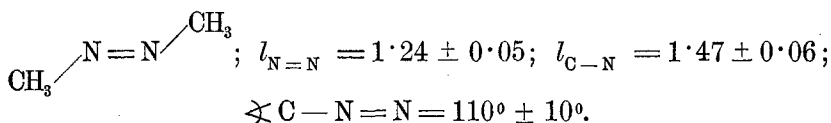


Fig. 7.

auf das erste Maximum) zum größten Teil kompensiert wird.

Nach den Verteilungskurven scheidet also das lineare Modell aus verschiedenen Gründen aus: a) weil das erste Maximum nicht auftritt, b) weil das zweite Maximum zu unscharf erscheint, c) weil das dritte und vierte Maximum nicht miteinander verschwommen sind. Zwischen der Cis- und der Transform kann man nach den Aufnahmen nicht entscheiden (siehe Kurve 110° und). Hier muß man also auf die Dipolmessungen am Azobenzol zurückgreifen und die Transform als gegeben annehmen. Für die Transform entspricht nur die Kurve von 110° den Tatsachen, da bei der 100° - und 120° --Kurve die Verteilung zu stark von den gemessenen Werten abweicht. Das Modell des Azomethans ist also in folgender Weise zu beschreiben:

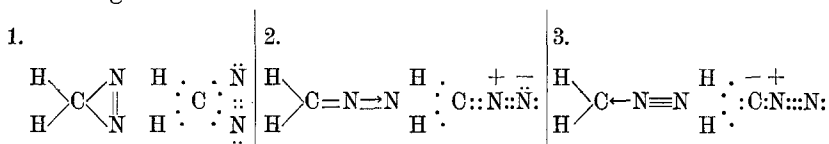


Eine genauere Angabe über den Winkel und über die Abstände zu machen, ist nicht möglich, da zu viel Variable vorhanden sind.

Wegen der freien Drehbarkeit wurden bei den Kurven der gewinkelten Modelle die Abstände H---N und H---C nicht berücksichtigt.

Diazomethan³⁶.

Es werden von der Stereochemie mehrere Modelle zur Diskussion gestellt.



Aus den Werten des Parachors oder der Bindungsenergien wird man keine Entscheidung zwischen den drei Formen treffen können, da ihre theoretischen Werte zu wenig voneinander abweichen (hiebei ist für die Bindung N≡N der neue Wert der Bindungsenergie von HERZBERG³⁷ eingesetzt). Auf das chemische Verhalten einzugehen dürfte ebenso aussichtslos sein, da ja bekannt ist, daß die Chemie in dieser Frage nicht zu eindeutigen Aussagen gelangt ist.

Wegen der geringen Differenz der Bindungsenergien in den Formen (2) und (3) liegt die Vermutung nahe, daß, falls das Molekül gestreckt ist, nach PAULING eine Resonanz zwischen den beiden Elektronenstrukturen eintritt, so daß man in anderer Schreibweise die Struktur H₂C=N≡N (4) erhält. Diese Struktur bedeutet also ein zeitliches Nacheinander der Formen (2) und (3).

Der Parachor sowie die Bindungsenergie der Form (4) wären demnach ungefähr das Mittel (bzw. ein ein wenig größerer Wert) zwischen denen der Formen (2) und (3). Sie werden also auch nicht stark von den betreffenden Werten der Form (1) abweichen.

Auch der Versuch von N. V. SIDGWIK, L. E. SUTTON und W. THOMAS³⁸ eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Struk-

³⁶ Herrn HOCH danke ich für die Bereitwilligkeit, mit der er die nicht ungefährliche Darstellung dieses Stoffes übernahm.

³⁷ G. HERZBERG und H. SPONER, Z. physikal. Chem. B 26, 1934, S. 1.

³⁸ N. V. SIDGWIK, L. E. SUTTON und W. THOMAS, Journ. Chem. Soc. London, April 1933, S. 406.

turen auf Grund von Dipolmessungen zu treffen, ist nicht gelungen. Die Größe und Richtung des Momentes des CN_2 -Radikals gestattet wohl, die Formen (2) und (3) jede für sich auszuschließen, aber das theoretische Moment der ringförmigen Struktur ist wegen der Winklung der elektrischen Dipolvektoren ungefähr gleich dem Moment $\text{C}-\text{N}$ im Modell (4). Denn hier werden sich wegen der Resonanz zwischen den Formen (2) und (3) die Momente $\text{C}\leftarrow\text{N}$ und $\text{N}\rightarrow\text{N}$ bei der Messung in der zur Resonanzfrequenz langsamen Frequenz des elektrischen Meßfeldes ungefähr aufheben.

Wegen der Explosionsgefahr war die Darstellung mit Vorsicht durchzuführen. Die erste und zweite Probe explodierte bei der Manipulation, ohne größeren Schaden anzurichten. Erst nach der dritten Darstellung gelang es unter Beobachtung aller Vorichtsmaßregeln, fünf Elektronenbeugungsaufnahmen zu machen. Von diesen waren nur zwei bis drei Aufnahmen vermeßbar, denn wegen der Explosionsgefahr wurde ein Manometer nicht verwendet.

Der Gang der Untersuchung wurde dadurch gestört, daß nach der Blindaufnahme in unmittelbarer Nähe des Primärflecks ein heller Hof auftrat, der von der Blende erzeugt wurde. Mit diesem Hof überlagerte sich der durch die Streuung am Gas entstandene Intensitätsverlauf derart, daß auf den Gasaufnahmen ein sehr schwacher Ring auftrat. Um die Möglichkeit eines durch Gasinterferenzen entstandenen Ringes auszuschließen, wurden in dem betreffenden Gebiet die Verteilungen verschiedener Strukturen des Diazomethans berechnet. Folgende Verteilungen wurden untersucht:

Tabelle 11 (siehe Fig. 8).

1. $I \sim 2.7.7 [1 \cdot 10] + 2.6.7 [1 \cdot 30] + 2.2.6 [1 \cdot 06] + 2.6.7 [1 \cdot 97] + 2.2.7 [2 \cdot 10]$
ohne H --- N.
2. $I \sim 2.7.7 [1 \cdot 10] + 2.6.7 [1 \cdot 30] + 2.2.6 [1 \cdot 06] + 2.6.7 [2 \cdot 10] + 2.2.7 [2 \cdot 10]$
ohne H --- N.
3. $I \sim 2.7.7 [1 \cdot 10] + 2.6.7 [1 \cdot 30] + 2.2.6 [1 \cdot 06] + 2.2.7 [2 \cdot 10]$
ohne C -- N und H --- N.
4. $I \sim 2.7.7 [1 \cdot 10] + 2.6.7 [1 \cdot 47] + 2.2.6 [1 \cdot 06] + 2.2.7 [2 \cdot 25] + 2.2.7 [3 \cdot 30]$
ohne C -- N.
5. $I \sim 2.7.7 [1 \cdot 26] + 2.6.7 [1 \cdot 30] + 2.2.6 [1 \cdot 06] + 2.2.7 [2 \cdot 10] + 2.2.7 [3 \cdot 28]$
ohne C -- N.
6. $I \sim 2.7.7 [1 \cdot 26] + 2.6.7 [1 \cdot 47] + 2.2.6 [1 \cdot 06] + 2.2.7 [2 \cdot 25]$
ohne C -- N und H --- N.

Der oben erwähnte erste Ring kann nach den $\sin l_{ij} \cdot \alpha$ -Kurven nur durch die H - - N-, H - - - N- und C - - N-Beiträge verursacht werden. Von diesen Summanden ist der H - - N-Abstand von einer Winkelung des Modells unabhängig, der H - - - N-Einfluß bei einer

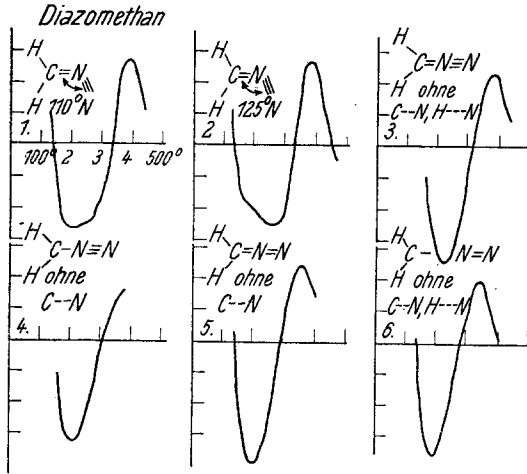


Fig. 8.

Winkelung wegen einer eventuellen Rotation oder Drillungsschwingung nicht berechenbar. Nur der C - - N-Abstand ist von einer Winkelung abhängig und berechenbar. Es wurden daher nur die von der Winkelung des Modells unabhängigen Glieder superponiert und untersucht, ob durch entsprechende Wahl der Abstände das erste Minimum so breit und so flach gemacht werden konnte, daß das hier vorhandene, von einer Winkelung des Modells abhängige Maximum des C - - N-Abstandes in der Superpositionskurve ein Maximum hätte erzeugen können.

Das Maximum, das durch den C - - N-Abstand erzeugt wird, ist auf jeden Fall zu breit und zu schwach, um in dem ohnehin sehr steilen und sehr schmalen Minimum bei der Superposition ein Maximum erzeugen zu können. Denn wie man aus der Figur sieht, ändert sich die Breite des Minimums bei den einzelnen Modellen nur unwesentlich.

Das ringförmige Modell wurde deshalb nicht in diesen Teil der Untersuchung eingezogen, weil hier überhaupt kein Maximum irgendeines Abstandes in der Nähe des durch Superposition entstandenen ersten Minimums auftritt.

Es ist also bewiesen, daß der erste Ring nicht durch das Diazomethan selbst, sondern durch eine Beugungserscheinung an der Blende erzeugt wurde.

Da der Druck des Diazomethans nicht meßbar war (siehe oben), wurden daher Aufnahmen erhalten, bei denen der hintere Blendenrand noch sichtbar war, und andere, bei denen die Aufnahme stark verschleiert war. Dennoch konnte aber erkannt werden, daß sich in der Nähe des Blendenrandes zwei Ringe befanden, die auch unter anderen Umständen zu verschwommen gewesen wären, um genau vermeßbar zu sein. Die übrigen Ringe waren so scharf und intensiv, daß sie relativ genau bis zu einem Werte von $\frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda} = 1.5$ vermessen werden konnten.

Tabelle 12.

Max.		$\frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}$	α	$\frac{\Delta \alpha}{\left(\frac{\Delta \sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}\right)}$
1	sehr stark	0.462	333°	5°
	(2. Min. s. scharf	0.748	539°	4°)
2	{ miteinander	0.904	650°	13°
3		{ verschwommen	1.031	744°
4	schwach	1.280	922°	10°
5	schwach breit	1.475	1061°	12°

Vermessungsfehler . . = 1.2%

Systematischer Fehler = 2.2%

Es wurden folgende Modelle mit Abständen gezeichnet, die den PAULINGSCHEN Radien für homöopolare Bindung entsprechen.

Tabelle 13 (siehe Fig. 9 u. 10).

- a) $I \sim 4.6.7 [1.47] + 2.7.7 [1.24] + 4.6 [1.06] + 8.7 [2.22]$
 $\begin{array}{cccc} \text{C} - \text{N} & \text{N} = \text{N} & \text{H} - \text{C} & \text{H} - \text{N} \end{array}$
 Die Ebene C, H, H steht senkrecht auf der Ebene C, N, N.
- b) $I \sim 2.7.7 [1.10] + 2.6.7 [1.30] + 2.6.7 [2.40] + 2.2.6 [1.06] +$
 $+ 2.2.7 [2.10] + 2.2.7 [2.92]$
 $\begin{array}{cccc} \text{N} \equiv \text{N} & \text{C} = \text{N} & \text{C} - \text{N} & \text{C} - \text{H} \\ \text{N} - \text{H} & \text{N} - \text{H} & & \end{array}$
- c) $I \sim 2.7.7 [1.10] + 2.6.7 [1.30] + 2.6.7 [2.40] + 2.2.6 [1.06] +$
 $+ 2.2.7 [1.99] + 2.2.7 [2.92]$
 Durch Vergrößerung des Winkels H, C, H über 110° werden die Maxima nur wenig in ihrer Lage beeinflusst, lediglich die Maxima 2 und 3 werden schärfer und die Maxima 4 und 5 verschwommener.
- d) u. e) Um den Einfluß der C--N-, H--N- und H---N-Abstände abzuschätzen, wurden die Verteilungsfunktionen für das Modell b) ohne Einwirkung der Abstände H---N, H--N, C--N und ohne H--N und H---N gerechnet.
- f) $I \sim 2.7.7 [1.10] + 2.6.7 [1.30] + 2.6.7 [2.10] + 2.2.6 [1.06] +$
 $+ 2.2.7 [2.10]$
 ohne H---N.

Aus dem Vergleich der berechneten und der gemessenen Werte erkennt man, daß die Verteilungskurve des ringförmigen Modells in keiner Weise den Aufnahmen entspricht. Bei einer Spreizung des

Winkels oder einer Dehnung der Abstände, die für das ringförmige Modell ja wahrscheinlich wäre, würde das 1. Maximum und das 2. Maximum zu noch kleineren Werten wandern. Man kann also das ringförmige Modell mit Sicherheit ausschließen.

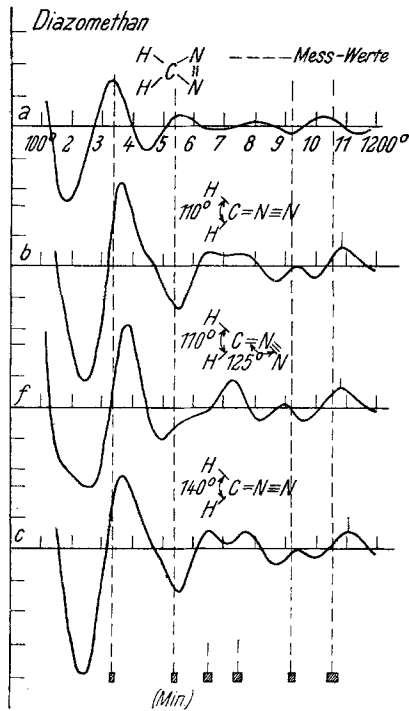


Fig. 9.

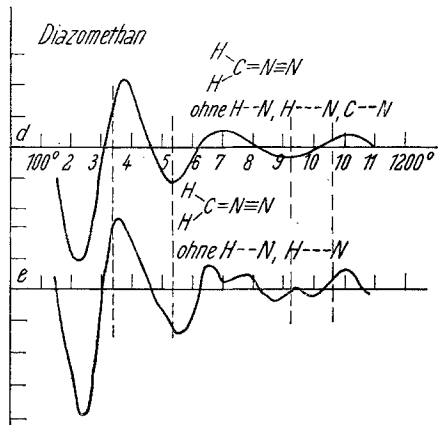
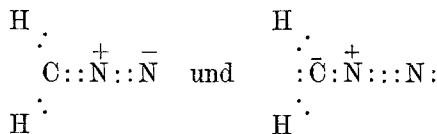


Fig. 10.

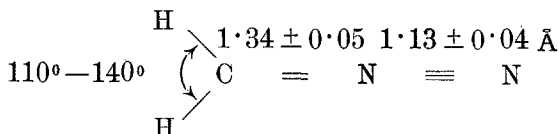
Die Kurve für das Modell b) steht in befriedigender Übereinstimmung mit den Aufnahmen.

Durch Multiplikation mit dem Faktor 53/55 kann man die Werte der Maxima und Minima der theoretischen Kurve mit den Werten der Aufnahme zur Deckung bringen. Man erhält die Abstände $C=N = 1.34 \pm 0.05 \text{ \AA}$ und $N \equiv N = 1.13 \pm 0.04 \text{ \AA}$.

Das Modell entspricht also einer PAULING-LEWISSCHEN Resonanzstruktur:



oder in anderer Schreibweise:



Das Modell c) kann man in eindeutiger Weise als nicht zutreffend bezeichnen allein aus der Tatsache, daß es statt der verschwommenen Maxima 2 und 3 ein intensives und scharfes Maximum gebildet hat. Eine geringe Winkelung ist dagegen mit Sicherheit nicht auszuschließen.

Zusammenfassung.

C_3O_2 . Eine vom Verfasser mitgeteilte Veröffentlichung über eine ringförmige Struktur des Kohlensuboxyds auf Grund von Elektronenbeugungsmessungen wird zurückgezogen und das Resultat von PAULING, der aus seinen Elektronenbeugungsdiagrammen eine lineare Struktur erhält, bestätigt.

COS. Es wird Übereinstimmung zwischen den aus den verschiedenen Untersuchungsmethoden gefundenen Bindungstypen festgestellt (Elektronenbeugung, Ultrarot- und Ramanspektrum, Bindungsenergien). Dadurch scheint die lineare Struktur des Kohlenstoffoxysulfids weiterhin gesichert. Die gefundenen Abstände stimmen mit den von R. W. DORNT nach der gleichen Methode gefundenen innerhalb der Fehlergrenze überein.

CF_4 und OF_2 . Beim CF_4 wird die tetraedrische Struktur bestätigt und ein CF-Abstand von $1.31 \pm 0.05 \text{ \AA}$ und bei dem Fluorsuboxyd eine Winkelung von $\text{O—F—O} = 100^\circ \pm 3^\circ$ und ein OF-Abstand von $1.41 \pm 0.05 \text{ \AA}$ festgestellt.

Azomethan. Zur Diskussion der Struktur des Azomethans werden Dipolmessungen herangezogen. Daraus und aus den Ergebnissen der Elektronenbeugungsdiagramme wird auf eine Transkonfiguration mit einer Winkelung am —N= geschlossen. Winkel $\text{C—N} = 110^\circ \pm 10^\circ$, Abstand $\text{C—N} = 1.47 \pm 0.006 \text{ \AA}$, $\text{N=N} = 1.24 \pm 0.05 \text{ \AA}$.

Diazomethan. Es wird in der Diskussion der bisherigen Angaben darauf hingewiesen, daß aus ihnen eine Entscheidung zwischen dem ringförmigen $\text{H}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \parallel \\ \diagdown \text{N} \end{array}$ und dem linearen Modell $\text{H}_2 = \text{C} = \text{N} \equiv \text{N}$ nicht möglich ist.

Aus dem Ergebnis der Elektronenbeugungsmessung folgt das lineare Modell mit den Abständen $C=N = 1.34 \pm 0.05 \text{ \AA}$ und $N \equiv N = 1.13 \pm 0.04 \text{ \AA}$.

Herrn Professor H. MARK fühle ich mich für die Hilfsbereitschaft, mit der er die Arbeit förderte, und für sein stetes Interesse an derselben zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sowie der I. G. Farbenindustrie Ludwigshafen spreche ich für die bei der Durchführung der Arbeit erwiesene Unterstützung meinen besten Dank aus.