

Röntgenographische Strukturuntersuchungen hexagonaler Einschlussverbindungen des Thioharnstoffs

VON H.-U. LENNÉ

Kristallographisches Institut der Universität Marburg-Lahn, Deutschland

(Eingegangen am 14. Januar 1953, wiedereingereicht am 27. April 1953)

The ground structure of thiourea in adduct compounds of thiourea belongs to the space group $R\bar{3}2/c$ with $a \approx 15.8$, $c \approx 12.5$ Å. The thiourea molecules have the same shape as in the orthorhombic thiourea and their parameters are $x_S = 0.2995$; $x_C = 0.414$; $x_N = 0.444$, $y_N = -0.014$, $z_N = 0.086$.

Cyclohexane as an adduct is situated near the sulphur atoms within the canal or tube formed by the thiourea molecules.

Most parts of the diffraction pattern can be assigned either to the ground substance or to the enclosed component. From the latter the canal length occupied by an enclosed molecule can be obtained. From a discussion of the entire pattern of dicyclohexylparaffin adducts it follows that within the canal the paraffin chain is lengthened or shortened compared with its normal length; this brings the cyclohexyl end rings to certain regions of the thiourea canal which can be determined from the diffraction effects.

1. Einleitung

Im Jahre 1940 machten Bengen & Schlenk (1949) folgende merkwürdige Beobachtung: Harnstoff bildet mit zahlreichen organischen Substanzen kristalline Verbindungen, in denen das Molverhältnis 'organische Komponente: Harnstoff' je nach Art der organischen Substanz zwar konstant ist, sich aber im allgemeinen nicht als das Verhältnis kleiner ganzer Zahlen ausdrücken lässt, sondern im wesentlichen proportional der Länge eines gestreckten Moleküls der organischen Substanz ist (Schlenk, 1949) (Fig. 1). Die röntgenographische Strukturaufklärung dieser Addukte durch C. Hermann (Schlenk, 1949) liess diese bemerkenswerten Befunde verstehen: die Harnstoffmoleküle

bilden unabhängig von der jeweiligen Addukt Komponente ein bienenwabenartiges 'Grundgitter', in dessen durchgehende sechskantige Kanäle sich die Moleküle hineinlegen. Smith (1950) bestätigte die Struktur durch eigene Untersuchungen. Die Weite der Kanäle gestattet, dass im wesentlichen nur unverzweigte Aliphate in ihnen Platz haben und diese wiederum nur im gestreckten Zustand, sodass die erwähnte Abhängigkeit des Molverhältnisses von der Kettenlänge unmittelbar folgt. Diese Verbindungen wurden infolgedessen 'Kanaleinschlussverbindungen' genannt. Die 'Bindung' der Einschlussmoleküle an das Grundgitter ist so schwach, dass leicht flüchtige Substanzen durch Diffusion sehr schnell aus dem Gitter entweichen, womit das Grundgitter sofort zusammenbricht und in das gewöhnliche tetragonale Harnstoffgitter umkristallisiert.

Die ganz entsprechenden Erscheinungen (Fig. 2), die in der Folgezeit auch beim Thioharnstoff gefunden wurden (Angla, 1947; Redlich, Gable, Beason & Millar, 1950), legten es nahe, dass es sich bei diesen Thioharnstoffaddukten ebenfalls um Kanaleinschlussverbindungen handelt, obwohl das Grundgitter rhomboedrisch ist.* Die Raumgruppenbestimmung durch C. Hermann und M. Renninger liess bereits eine modellmässige Vorstellung der 'Grundstruktur' zu (Schlenk, 1951): auch hier handelt es sich um ein bienenwabenartiges Gefüge mit durchgehenden sechskantigen Kanälen, deren Weite allerdings soviel grösser ist, dass 5-, 6- und 8-Ringverbindungen und zahlreiche andere 'dicke' Kohlenwasserstoffe in den Kanälen Platz finden, während gerade unverzweigte Ketten die Hohl-

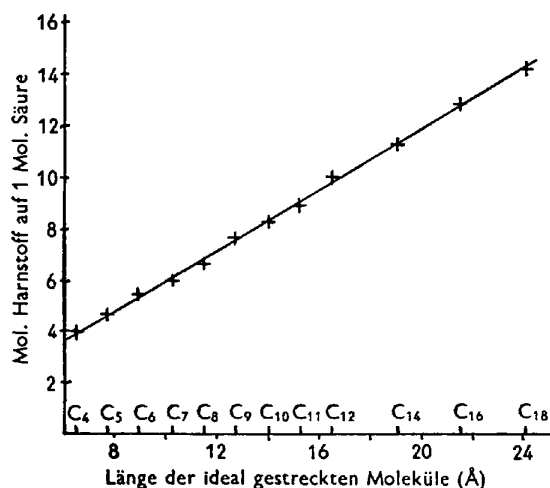


Fig. 1. Carbonsäure-Harnstoffverbindungen; Abhängigkeit des Molverhältnisses von der Kettenlänge (nach Schlenk, 1949).

* Derselbe Befund wird von Smith (1950) mitgeteilt, was wir erst später feststellten.

räume zu wenig ausfüllen, um das Gitter stabilisieren zu können; auch dieses hexagonale (rhombodrische) Thioharnstoffgrundgitter ist ohne eine stabilisierende

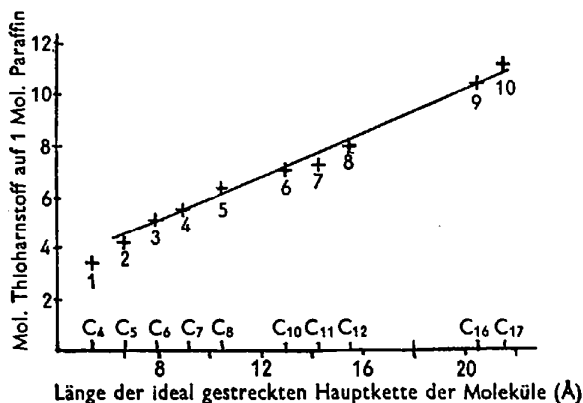


Fig. 2. Thioharnstoffverbindungen mit mehrfach verzweigten Paraffinkohlenwasserstoffen; Abhängigkeit des Molverhältnisse von der Moleküllänge (nach Schlenk, 1951). Die Ziffern neben den Messpunkten bedeuten:

- 1: 2,2,3-Trimethylbutan,
- 2: 2,2,4-Trimethylpentan,
- 3: 2,2,3,5-Tetramethylhexan,
- 4: 2,2,4,6,6-Pentamethylheptan,
- 5: 2,4,7-Trimethyloktan,
- 6: 2,5,9-Trimethyldekan,
- 7: 2,6,10-Trimethylundekan,
- 8: 2,6,9,11-Tetramethyldodekan,
- 9: 2,6,11,15-Tetramethylhexadekan,
- 10: 2,6,9,12,15-Pentamethylheptadekan.

Einschlusssubstanz nicht existenzfähig. Entweicht diese, so kristallisiert der Thioharnstoff sofort um ins gewöhnliche rhombische Gitter.

Ein solcher Kanal besitzt längs einer halben Translation zwei kristallographisch und chemisch ausgezeichnete Punkte: einer von ihnen ist praktisch nur von NH_2 -Gruppen umgeben, während die Nachbarschaft des anderen Punktes im wesentlichen S-Atome bilden. Die Tatsache, dass Molverhältnisse 3:1, 6:1, 9:1 u.s.w. besonders ausgezeichnet sind, d.h. dass ein eingeschlossenes Molekül $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$ u.s.w. der Kanaltranslation beansprucht, lässt darauf schliessen, dass die Einschlussmoleküle oder zumindest gewisse Atomgruppen dieser Moleküle in bevorzugten Stellen des Kanales 'verankert' sind. Für solch eine 'Zone maximaler Attraktion' (Schlenk, 1951) scheint in erster Linie eine der beiden erwähnten verschiedenartigen Kanalstrecken in Betracht zu kommen. Welche es ist — die Klärung dieser Frage war neben der endgültigen Strukturbestimmung mittels Parameterberechnung (§ 3) ein weiteres Ziel dieser Untersuchungen (§ 4). Überdies werden zahlreiche röntgenographische Erscheinungen mitgeteilt und teilweise zu deuten versucht, die bei diesen neuartigen Strukturen der Kanaleinschlussverbindungen auftreten (§ 5).

2. Untersuchungsmethoden

Die experimentelle Grundlage aller folgenden Unter-

suchungen war die Auswertung von Röntgeninterferenzen der Adduktkristalle.

Als Röntgenstrahlquelle diente eine C. F. Müller-Apparatur 'Mikro 60'. Bei fast allen Aufnahmen, die in dieser Arbeit wiedergegeben und besprochen werden, wurde die Cu-Eigenstrahlung bei einer Anregungsspannung von 46 kV. und mit etwa 20 mA. Anodenstrom der Röhre verwandt. In der Regel wurde das Strahlungsspektrum der Röhre mit einer Ni-Folie gefiltert, in einigen, jeweils angegebenen Fällen mittels Quarzkristall monochromatisiert. Filmmaterial war Agfa Röntgenfilm SSS oder Agfa Röntgenpapier.

In den weitaus meisten Fällen wurden Drehkristallaufnahmen um die Hauptachse hergestellt. Ausserdem wurden Interferenzen auch bei stehendem Kristall mit polychromatischer Strahlung (Laue-Methode) und monochromatischer Strahlung, in einem Fall nach der Weissenberg-Methode in einer dafür von M. Renninger konstruierten Kamera mit gefilterter Strahlung und in einem weiteren Fall nach der Schwenkmethode mit monochromatischer Strahlung aufgenommen.

Bei der optischen Justierung der Kristalle* ergaben sich keine besonderen Schwierigkeiten, denn die meisten Addukte kristallisieren in wohlausgebildeten hexagonalen Nadeln in Richtung der Hauptachse; solche von mehreren mm. Länge und 1–2 mm. Durchmesser sind keine Seltenheit. Kristalle von 0,4–0,6 mm. Durchmesser und möglichst grosser Länge wurden mit Zaponlack — weder der Lack, noch das Lösungsmittel Amylacetat zersetzte oder löste die Kristalle — an dünne Glasstäbchen angeklebt und diese wie üblich mit Klebwachs auf dem Goniometerkopf befestigt und in einem Zweikreisgoniometer justiert. Für Eichaufnahmen wurden die Kristalle nach ihrer optischen Justierung in eine Suspension von Zinkblendepulver (Gitterkonstante $a = 5,407_0 \text{ \AA}$) in Zaponlack etwa 1 mm. tief eingetaucht, sodass noch ein genügender Teil der Nadeln von Eichsubstanz frei war, um nachjustieren zu können.

Da sich das Cyclohexanaddukt an der Luft innerhalb weniger Minuten zersetzt, indem das Cyclohexan wegen seines hohen Dampfdruckes aus dem Gitter entweicht, mussten diese Kristalle unter einer Cyclohexanatmosphäre aufbewahrt werden. Für die Röntgenaufnahmen liessen sie sich 'konservieren', indem man sie ganz in Zaponlack eintauchte, der dann eine undurchlässige Schutzschicht bildete.

Die Parameter der Grundstruktur und die Zonen maximaler Attraktion wurden bestimmt, indem die Strukturparameter, die bei bestimmter Wahl der freien Parameter theoretisch zu erwarten wären, mit den experimentell ermittelten verglichen wurden.

Die Intensitäten wurden durch Schätzen der Filmschwärzung ermittelt, die weitgehend intensitätsproportional ist. Aus den so gewonnenen relativen Intensitäten wurden die Beträge der Strukturparameter er-

* Sämtliche untersuchten Substanzen erhielt ich von Herrn Dr. W. Schlenk jr., BASF, Ludwigshafen.

rechnet. Der Massstab der relativen Intensitäten wurde im wesentlichen bestimmt durch das Schätzen des Schwärzungsverhältnisses 1:2, was bei den stärksten Reflexen nicht gut glückte; diese sind in der Regel zu schwach geschätzt. Der Massstab umfasste einen Bereich von 1 (teilweise noch kleiner) bis 2^9 ($\approx 5 \times 10^3$). Durch Interpolation wurde er verfeinert. Die Angleichung des Relativmassstabes an den absoluten ergab sich aus der Forderung, dass die experimentellen und theoretischen Strukturaktoren mit *niedrigen* Indizes numerisch etwa übereinstimmen müssen.

Die Temperaturbewegung wurde durch einen Faktor $\exp(-B^2 \sin^2 \theta)$ berücksichtigt. In dem Verzicht auf individuelle Unterscheidung der Atome und auf die Anisotropie der Bewegungen dürfte die wesentliche Fehlerquelle für mangelhafte Übereinstimmung einzelner berechneter und gemessener Strukturaktoren bei hohen Reflexionswinkeln liegen, sodass derartige Abweichungen nicht allzu ernst genommen werden brauchen, z.B. $F_{(8,8,16,0)}$, $F_{(15,8,18,3)}$. Praktisch ergibt sich B^2 aus der Forderung, dass die Strukturaktoren der Reflexe mit *hohen* Indizes bis auf die eben erwähnten möglichen Ausnahmefälle numerisch etwa übereinstimmen.

Für die Fouriersynthese des Cyclohexanaddukts (§ 4) wurden die Schwärzungen der Äquatorreflexe einer monochromatischen Drehkristallaufnahme photometriert und mittels einer experimentell gewonnenen Eichkurve unmittelbar in relative Intensitäten umgewertet.

Die genauen Gitterkonstanten wurden durch Eichung mit aufgetragenem Zinkblendepulver bestimmt. Bezogen auf die Normwerte $a_{\text{ZnS}} = 5,407_0$ Å und $\lambda_{\text{Cu}, \alpha} = 1,5417$ Å betragen die Fehlergrenzen für die *a*-Translationen etwa 0,03 % und für die *c*-Translationen etwa 0,1 %. Da die Messgenauigkeit für die kontinuierlichen Schichtlinien meist erheblich geringer war, so sind für die errechneten Kettenperioden und Periodenverhältnisse Fehlergrenzen von etwa 1 % anzusetzen.

3. Das Grundgitter

Die Drehkristallaufnahmen der meisten Kohlenwasserstoff-Addukte zeigen in auffälliger Weise zwei verschiedene Interferenzsysteme: das eine besteht aus scharfen Reflexen, die in wohlausgebildeten Schichtlinien angeordnet sind und sich über alle möglichen Beugungswinkel erstrecken. Dieses System wird 'Grundsystem' genannt. Das zweite Interferenzsystem wird nur in einem Reflexionswinkelbereich $2\theta < 35^\circ$ beobachtet; die ausführliche Behandlung dieses Systems erfolgt im § 5(a)-(c).

Der Vergleich der Grundsysteme verschiedenster Kohlenwasserstoff-Addukte ergibt, dass sie zumindest für alle Beugungswinkel $2\theta > 35^\circ$ sowohl nach Lage als auch Intensität ihrer Reflexe praktisch identisch sind (Fig. 3, 4, 14-19). Auf diese Erscheinung wurde die Annahme gegründet, dass alle Addukte ein und

dasselbe 'Grundgitter' besitzen, eine Annahme, die durch die Intensitätsberechnungen bestens bestätigt wurde.

Aus der Lage der Interferenzen konnte ohne Schwierigkeiten entnommen werden, dass es sich um ein rhomboedrisches Gitter mit

$$a' \approx 10,0 \text{ Å} \quad \text{und} \quad \alpha \approx 104,5^\circ$$

handelt. Die entsprechende dreifach primitive hexagonale Zelle, auf die sich alle weiteren Angaben beziehen, hat

$$a \approx 15,8 \text{ Å}, \quad c \approx 12,5 \text{ Å}.$$

In dieser Beschreibung müssen alle Flächenindizes (*hkl*) die 'Rhomboiderbedingung' erfüllen: $h-k+l \equiv 0 \pmod{3}$. Überdies werden durchweg die Flächenindizes im Vierersymbol (*hkil*) geschrieben mit der Nebenbedingung $h+k+i=0$. Folgendes Auslöschungsgesetz wurde gefunden: für ungerade *l* sind die Reflexe (*h0hl*) nicht vorhanden. Obwohl mehr als 20 solcher Reflexe in den Aufnahmen erscheinen können, wurde kein einziger beobachtet. Dieses Auslöschungsgesetz führt auf die Raumgruppe *R3c* oder *R32/c*. Da nichts gegen das Symmetriezentrum spricht, haben C. Hermann und M. Renninger für ihr Strukturmodell die Raumgruppe *R32/c-D3d* angenommen.

Die Parameterbestimmung wurde wesentlich vereinfacht durch die Annahme, dass die Dimensionen des Thioharnstoffmoleküls von den aus dem gewöhnlichen rhombischen Gitter bekannten nicht sonderlich abweichen, sodass praktisch die Parameter eines Moleküls statt der seiner vier Einzelatome zu bestimmen waren. Das Molekül ist ein ebenes, gleichschenkliges Dreieck, dessen Basis die beiden NH₂-Gruppen im Abstand $\sim 2,2$ Å voneinander bilden und dessen Spitze das S-Atom im Abstand $\sim 2,7$ Å von den NH₂-Gruppen bildet. Der Abstand S-C beträgt $\sim 1,6$ Å.

Beide Annahmen rechtfertigte der Erfolg, sodass die Raumgruppe durch das Symmetriezentrum endgültig zu *R32/c* vervollständigt werden kann.

Aus der chemisch ermittelten Dichte des leeren Grundgitters (Schlenk, 1951, S. 144) ergeben sich $Z = 5,75$ Moleküle Thioharnstoff in der rhomboedrischen Zelle. Die nächste ganze Zahl ist $Z = 6$; in der dreifach primitiven hexagonalen Zelle befinden sich also 18 Moleküle. Mit der Molekülform sind nur die Lagen auf den zweizähligen Achsen der Struktur verträglich. Somit lauten die Lagen der einzelnen Atome:

$$\begin{aligned} 6\text{S} & \text{ in } \pm(x, 0, \frac{1}{4}; 0, x, \frac{1}{4}; \bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4}), \\ 6\text{C} & \text{ in denselben Lagen,} \\ 12\text{N} & \text{ in } \pm(x, y, \frac{1}{4}+z; \bar{y}, x-y, \frac{1}{4}+z; y-x, \bar{x}, \frac{1}{4}+z; \\ & \quad \bar{y}, \bar{x}, \frac{3}{4}+z; x, x-y, \frac{3}{4}+z; y-x, y, \frac{3}{4}+z). \end{aligned}$$

Weitere 12S, 12C und 24N befinden sich in den um $\pm(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ verschobenen Lagen.

Der vollständige Strukturfaktor lautet:

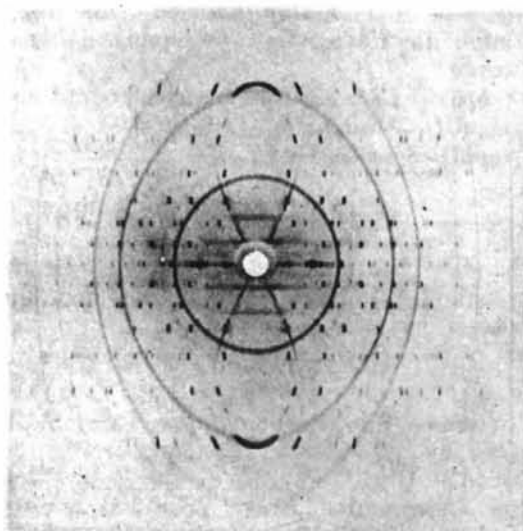


Fig. 3.

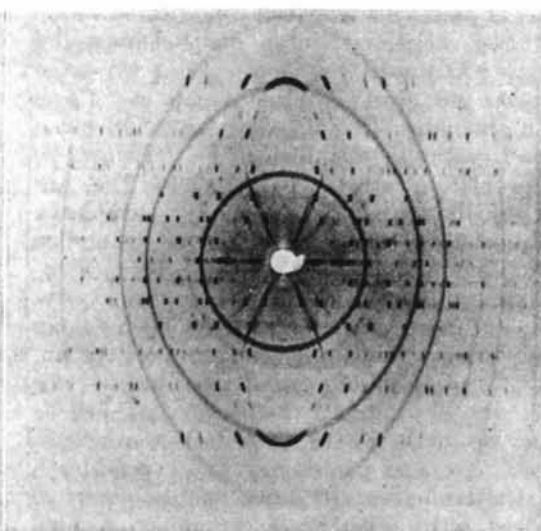


Fig. 4.

Fig. 3. Drehkristallaufnahme des Dicyclohexyl-Addukts.

Fig. 4. Drehkristallaufnahme des Cyclohexan-Addukts. Die Debye-Linien auf beiden Aufnahmen (Fig. 3 u. 4) sind die Eichlinien des Zinkblendepulvers. Man beachte die Intensitätsverschiedenheiten der Reflexe in den 2. und 4. Schichtlinien. Die drei ersten Reflexe der 2. Schichtlinie erhalten die Indizes $(10\bar{1}2)$, (2022) und $(21\bar{3}2)$; der 2. Reflex in der 4. Schichtlinie (beim Dicyclohexyl-Addukt kaum wahrzunehmen) erhält die Indizes $(\bar{2}1\bar{3}4)$. Der Reflex $\{(63\bar{9}3) + (\bar{6}393)\}$ befindet sich in der 3. Schichtlinie unmittelbar neben dem 4. Debye-Kreis (der Reflex hat etwas grösseren Beugungswinkel als der Kreis). Beim Cyclohexan-Addukt ist der Reflex merklich intensiver als seine beiden vorhergehenden, beim Dicyclohexyl-Addukt dagegen schwächer. Beim Dicyclohexyl-Addukt erkennt man deutlich die kontinuierlichen Schichtlinien. Belichtungszeiten c. 5 Stdn.

$$F_{(hkl)} = \frac{1}{3} \{ 1 + 2 \cos 2\pi(h-k+l)/3 \} \\ \times [f_S \{ \cos 2\pi(hx_S + \frac{1}{4}) + \cos 2\pi(kx_S + \frac{1}{4}) + \cos 2\pi(ix_S + \frac{1}{4}) \} \\ + f_C \{ \cos 2\pi(hx_C + \frac{1}{4}) + \cos 2\pi(kx_C + \frac{1}{4}) + \cos 2\pi(ix_C + \frac{1}{4}) \} \\ + 2f_N \{ \cos 2\pi[h(x_N - y_N/2) + \frac{1}{4}] \cdot \cos 2\pi[(k-i)y_N/2 + lz_N] \\ + \cos 2\pi[k(x_N - y_N/2) + \frac{1}{4}] \cdot \cos 2\pi[(i-h)y_N/2 + lz_N] \\ + \cos 2\pi[i(x_N - y_N/2) + \frac{1}{4}] \cdot \cos 2\pi[(h-k)y_N/2 + lz_N] \}] .$$

Mit den oben genannten Voraussetzungen über die Molekülform gelten folgende Bedingungen:

$$x_C - x_S \approx 0,101; \quad (x_N - y_N/2) - x_S \approx 0,154; \\ \frac{2}{3} y_N^2 a^2 + z_N^2 c^2 = \rho^2 \approx 1,1^2 \text{ \AA}^2 .$$

y_N und z_N definieren einen Verdrehungswinkel α :

$$\frac{1}{2} \sqrt{3} \cdot y_N a = \rho \sin \alpha; \quad z_N c = \rho \cos \alpha .$$

Es bleiben also zwei Parameter für die Lage der Thioharnstoffmoleküle frei: die Verschiebung auf den zweizähligen Achsen, charakterisiert durch x_S , und die Verdrehung der Moleküle um diese Achsen.

Die experimentellen Strukturformfaktoren wurden aus den Reflexintensitäten der 1.-3. Schichtlinie von Cyclohexan- und Dicyclohexyl-Addukttaufnahmen errechnet (Fig. 3 u. 4).

Für die Berechnung der theoretischen Strukturformfaktoren wurde anfänglich $\alpha = 0$ gesetzt. Damit vereinfacht sich der N-Anteil des Strukturformfaktors zu:

$$2f_N \cos 2\pi lz_N \\ \times \{ \cos 2\pi(hx_N + \frac{1}{4}) + \cos 2\pi(kx_N + \frac{1}{4}) + \cos 2\pi(ix_N + \frac{1}{4}) \} .$$

Da sich ausserdem der z -Parameter der N-Atome hierfür zu 0,087 ergab, ersieht man, dass sie für Reflexe der 3. Schichtlinie fast keinen Beitrag zu den Strukturformfaktoren lieferten — ein glücklicher Umstand, der es gestattet, den Verschiebungsparameter praktisch unabhängig von der Verdrehung zu bestimmen. Für den Parameter $x_S \approx 0,300$ wurde eine recht gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Strukturformfaktoren erreicht (Fig. 5). Als sehr unerfreuliche Diskrepanzen blieben die Reflexe $\{(63\bar{9}3) + (\bar{6}393)\}$ und $\{(7,4,11,3) + (\bar{7},\bar{4},11,3)\}$, die der Rechnung nach fast keine Intensität zeigen sollten, während sie tatsächlich als mittlere bis schwache Reflexe auftraten. Dies zwang dazu, auch den Verdrehungsparameter zu verändern; in der Tat sind gerade diese Reflexe einige der wenigen, die auf Verdrehung sehr empfindlich reagieren; an einigen Beispielen sei dies illustriert (Fig. 6). Für mehrere Reflexe ist die Abhängigkeit des Strukturformfaktors von der Verdrehung dargestellt; der Verschiebungsparameter ist konstant gehalten. Die Beiträge der S- und C-Atome sind in den dargestellten Fällen sehr klein. Hiermit erklärte sich auch, warum einige Reflexe bei verschiedenen Addukten kleine, teilweise merkliche Intensitätsunterschiede aufwiesen, obwohl sie nur vom Grundgitter herrühren konnten: die Molekülebenen sind bei den verschiedenen Addukten verschieden stark verdreht. So beträgt diese Verdrehung beim Cyclohexan-Addukt etwa 10° (der maximal auftretende Wert), beim Dicyclohexyl-Addukt dagegen nur etwa

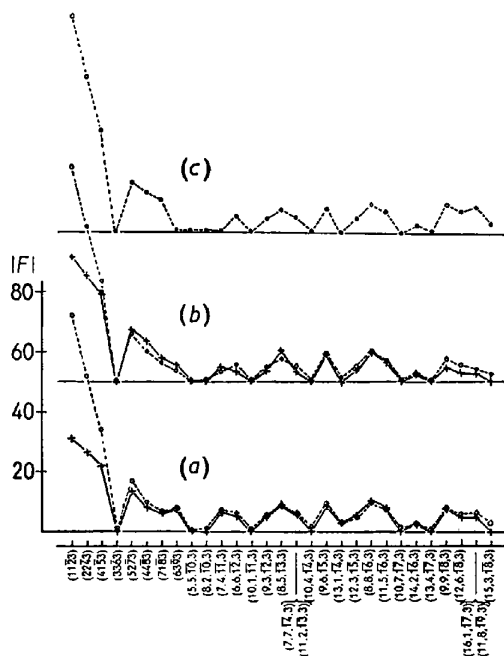


Fig. 5. Vergleich der experimentellen Struktur Faktoren +—+ mit den theoretischen o—o für Reflexe der 3. Schichtlinie. Die Reflexe sind auf der Abszisse äquidistant nach wachsenden Reflexionswinkeln aufgetragen. Die Ordinatenachse (nur für Teilfigur (a) angegeben) gibt den Absolutwert der Struktur Faktoren für eine primitive Gitterzelle im absoluten Massstab an. Die angegebenen $|F|$ -Werte sind das geometrische Mittel aus den $|F|$ -Werten zweier zusammenfallender Reflexe; zu jedem Reflex $(hki3)$ gehört der Reflex $(\bar{h}\bar{k}\bar{i}3)$. Alle $|F|$ -Werte, auch in den folgenden Figuren, enthalten bereits den Temperaturfaktor.

Teilfigur (a) gibt den Vergleich der theoretischen $|F|$ -Werte für die Molekülverdrehung $\alpha = 10^\circ$ mit den experimentellen $|F|$ -Werten des Cyclohexan-Addukts. Um die experimentellen Werte an den absoluten Massstab anzuschliessen, wurden sie mit 14 multipliziert.

Teilfigur (b) gibt den entsprechenden Vergleich für $\alpha = 5^\circ$ und Dicyclohexyl-Addukt. Die experimentellen Werte wurden mit 19 multipliziert.

Teilfigur (c) zeigt den Verlauf der theoretischen Struktur Faktoren für die Molekülverdrehung $\alpha = 0^\circ$. Der Verschiebungsparameter x_S beträgt in allen drei Figuren 0,2995.

Man beachte die Veränderung der Reflexintensitäten (6393) und (7,4,11,3) in Abhängigkeit von der Molekülverdrehung. Weiterhin sieht man, dass die Intensitäten der drei ersten Reflexe, die in den Aufnahmen die weitaus stärksten der Schichtlinie sind, erheblich unterschätzt wurden (vgl. Fig. 3 und 4).

5° – 6° . Der Sinn der Drehung ist jedoch aus der 3. Schichtlinie nicht zu entnehmen, da deren sämtliche Reflexe aus zwei zusammenfallenden bestehen, die auf Verdrehung entgegengesetzt reagieren, sodass bei Umkehrung des Drehungssinnes sich nichts ändert. So wurden die Struktur Faktoren der 1. Schichtlinie für $+10^\circ$ und -10° berechnet (Fig. 7). Da die Übereinstimmung zwischen den geschätzten und berechneten Werten für -10° zweifellos besser ist, wurden folgende Werte als endgültige Parameter festgehalten:

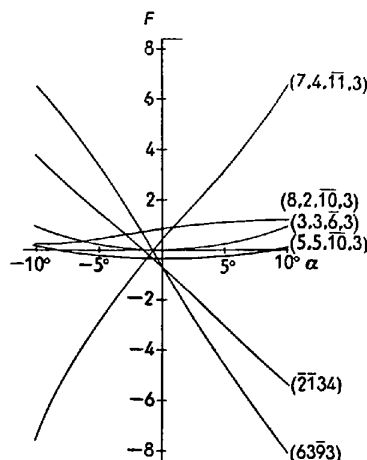


Fig. 6. Abhängigkeit einiger Struktur Faktoren von der Molekülverdrehung; $x_S = 0,2995$ in allen Fällen. Die zu $F(hki3)$ gehörenden $F(\bar{h}\bar{k}\bar{i}3)$ erhält man durch Spiegelung an der Ordinatenachse.

$$\begin{array}{l}
 x_S = 0,2995; \quad x_O = 0,411; \\
 \left. \begin{array}{l}
 x_N = 0,444 \\
 y_N = -0,014 \\
 z_N = 0,086
 \end{array} \right\} \begin{array}{l}
 \text{entsprechend} \\
 -10^\circ \text{ Verdrehung} \\
 \text{(Cyclohexan-Addukt);}
 \end{array} \\
 \left. \begin{array}{l}
 x_N = 0,448 \\
 y_N = -0,007 \\
 z_N = 0,087
 \end{array} \right\} \begin{array}{l}
 \text{entsprechend} \\
 -5^\circ \text{ Verdrehung} \\
 \text{(Dicyclohexyl-Addukt).}
 \end{array}
 \end{array}$$

Die grösste Genauigkeit der angegebenen Werte dürfte x_S beanspruchen, da in der überwiegenden Mehrzahl

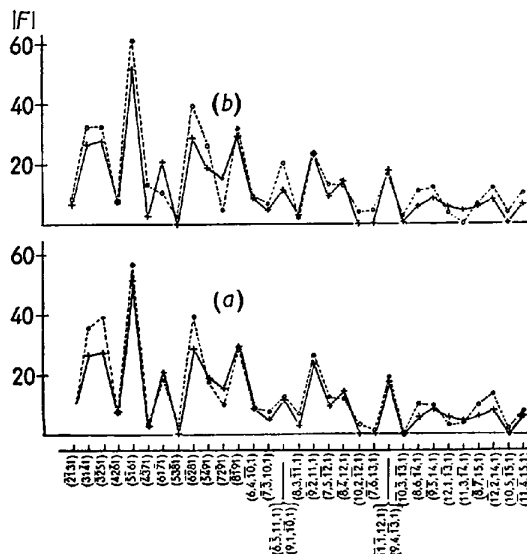


Fig. 7. Vergleich der experimentellen Struktur Faktoren +—+ mit den theoretischen o—o für Reflexe der 1. Schichtlinie. Die experimentellen $|F|$ -Werte wurden aus den geschätzten Reflexintensitäten des Cyclohexan-Addukts errechnet und mit 14 multipliziert. Die theoretischen wurden für $x_S = 0,2995$ und in Teilfigur (a) für $\alpha = -10^\circ$ bzw. in Teilfigur (b) für $\alpha = +10^\circ$ berechnet. Die Übereinstimmung in Teilfigur (a) ist bei mehreren Reflexen erheblich besser.

der Strukturfaktoren die S-Atome deren Hauptanteil liefern. Für die Genauigkeit der anderen Parameter ist zu bedenken, dass die Aufnahmen aller Addukte innerhalb der Schätzungsgenauigkeit praktisch identisch waren (bis auf die eben erwähnten Ausnahmen), sodass auch die Atomparameter für alle Addukt-

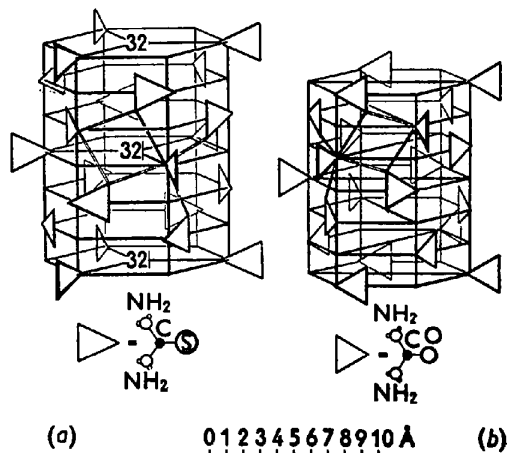


Fig. 8. Hexagonales Grundgitter des Thioharnstoffs (a) und Harnstoffs (b). Jedes dargestellte Kanalstück ist volumgleich einer primitiven Zelle. Zwischenmolekulare Koordinationslinien sind durch Doppellinien angedeutet. In beiden Gittern ist die Konfiguration dieser Koordinationslinien die gleiche. Im Thioharnstoffgitter erkennt man die zwei hochsymmetrischen Punkte 32 innerhalb einer Periode, die im Harnstoffgitter fehlen. Diesen Punkten sind die S-Atome von je drei Molekülen zugewandt. In der Mitte zwischen den 32-Punkten liegen die Symmetriezentren $\bar{3}$. Die Verdrehung der Thioharnstoffmoleküle ist nicht mitgezeichnet. Sie ist so vorzunehmen, dass sich der Abstand S-NH₂ zweier Moleküle auf derselben Schraubenschraube (Kanalkante) verkleinert.

Jede Verbindung zweier parallel liegender Moleküle ist eine Gittertranslation.

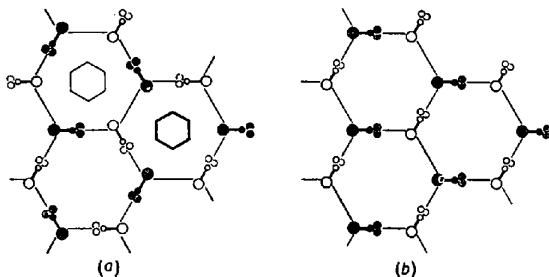


Fig. 9. Projektion des Thioharnstoffgitters (a) und Harnstoffgitters (b) auf die Basis. Es wurden die beiden untersten Molekülschichten aus Fig. 8 ($\frac{1}{2}$ der Kanalperiode), vermehrt um zwei Nachbarkanäle, gezeichnet. Die stark hervorgehobenen Moleküle entsprechen denen der Höhe 0, die schwach gezeichneten denen der Höhe $+\frac{1}{2}$. Die Drehung der Molekülebenen aus den Kanalwänden ist berücksichtigt.

Im Thioharnstoffkanal rechts und links-oben befindet sich in der Höhe 0 bzw. $+\frac{1}{2}$ ein 32-Punkt, um die je ein Cyclohexanring gezeichnet wurde. Im Kanal links-unten liegt in der Höhe $+\frac{1}{2}$ ein Symmetriezentrum $\bar{3}$, welches nur von NH₂-Gruppen umgeben ist. Vergl. hierzu die Fourier-synthese auf S. 8.

Grundgitter praktisch gleich angenommen werden dürfen, obwohl allein die Gitterkonstanten zwischen verschiedenen Addukten bis etwa 1% schwanken. Da also auch die Differenzen $x_O - x_S$ und $(x_N - y_N/2) - x_S$ um etwa 1% schwanken können, so sind die Parameter der C- und N-Atome auf drei Stellen verkürzt angegeben.

Als Temperaturfaktor wurde $\exp(-2 \sin^2 \theta)$ gewählt. Die Massstabsangleichungen sind bei den Figuren angegeben.

Beschreibung der Struktur (Fig. 8): Während die Kanalachsen dreizählige Drehachsen sind, sind die Kanalkanten dreizählige Schraubachsen 3_1 und 3_2 . Sie haben die Koordinaten $\pm(\frac{1}{3}, 0, z; 0, \frac{1}{3}, z; \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, z)$. In den Höhen $\frac{1}{2}c$ und $\frac{2}{3}c$ verlaufen horizontal zwei-zählige Achsen, von denen sich je drei auf der Hauptachse in den '32-Punkten' schneiden; zwischen diesen Punkten befinden sich auf der Hauptachse die Symmetriezentren $\bar{3}$ mit den Koordinaten $(0, 0, 0, 0)$ und $(0, 0, 0, \frac{1}{2})$. Durch Vergleich mit den Molekülkoordinaten erkennt man, dass die S-Atome sich in der Nähe der Kanalkanten befinden und noch etwas in den Kanal in Richtung auf die 32-Punkte hineinragen. Die übrigen Teile der Moleküle liegen zwischen den Schraubachsen und bilden die Kanalwände (Fig. 9); die Verbindung NH₂-NH₂ eines Moleküls ist um wenige Grad aus der Wand gedreht.

Jeder so gebildete Kanal ist translatorisch identisch seinem Nachbarkanal, jedoch um $\frac{1}{3}$ bzw. $\frac{2}{3}$ der c -Translation verschoben, sodass insgesamt ein rhomboedrisches Gitter entsteht.

Die Koordinationen in diesem hexagonalen Thioharnstoffgitter sind sehr ähnlich denen des gewöhnlichen rhombischen Gitters: ein S-Atom besitzt ausser den Atomen seines eigenen Moleküls je zwei Nachbarn im Abstand von 3,32 Å bzw. 3,48 Å (im rhombischen Gitter vier Nachbarn in 3,45 Å Abstand). Diese vier Koordinationsrichtungen bilden eine flache, nahezu quadratische Pyramide (Fig. 10). Ein N-Atom hat

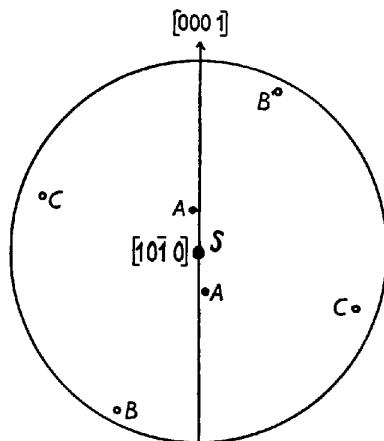


Fig. 10. Nachbarschaftsbild eines S-Atoms, nach $[10\bar{1}0]$ projiziert. Es bedeutet: A: N-Atom desselben Moleküls im Abstand 2,67 Å; B: N-Atom im Abstand 3,48 Å; C: N-Atom im Abstand 3,32 Å.

ausser den Atomen seines Moleküls und zwei S-Atomen nur einen nächsten N-Nachbarn im Abstand 4,36 Å (im rhombischen Gitter 3,85 Å).

Aus Fig. 8(a) erkennt man, dass ein Kanal in chemisch stark verschiedene Zonen zerfällt: die Nachbarschaft der 32-Punkte besteht im wesentlichen aus S-Atomen, die der Symmetriezentren 3 aus NH₂-Gruppen. Wie bereits in der Einleitung erwähnt kommt eine dieser Kanalzonen in erster Linie als 'Zone maximaler Attraktion' in Frage. Da beim Cyclohexan-Addukt in einer Kanalperiode zwei Cyclohexanmoleküle eingeschlossen sind, ist anzunehmen, dass diese Moleküle entweder alle S-Zonen oder alle NH₂-Gruppen-Zonen besetzen. Eine röntgenographische Lokalisierung der Cyclohexanmoleküle im Grundgitter muss also entscheiden, welche Zone als Zone maximaler Attraktion bezeichnet werden muss.

4. Cyclohexaneinschluss

Die Schichtlinien *ungerader* Ordnung einer Cyclohexan-Addukt-Aufnahme waren praktisch identisch den entsprechenden Schichtlinien solcher Aufnahmen, bei denen die reine Grundgitterstreuung evident war (Dicyclohexyl und verschiedene andere Kohlenwasserstoff-Addukte; siehe § 5(b)). Dagegen zeigten die Schichtlinien *gerader* Ordnung teilweise erhebliche Abweichungen, jedoch nur innerhalb eines kleinen Reflexionswinkelbereichs bis etwa $2\theta = 35^\circ$ (siehe § 5(a)). Die Cyclohexanmoleküle bilden also ein Gitter, das nur die halbe *c*-Translation des Grundgitters besitzt. Da die Moleküle selbst die Symmetrie $32/m$ besitzen, so lassen sie sich ohne weiteres unter Erhaltung aller Gittersymmetrien in das Grundgitter einbauen*, und zwar gibt es dafür insgesamt vier Möglichkeiten: auf zwei verschiedene Weisen kann man die Cyclohexanmoleküle in den 32-Punkten der Struktur unterbringen; diese Stellungen unterscheiden sich durch eine Drehung um 60° . Alle Moleküle stehen parallel, die halbe *c*-Translation folgt zwangsläufig. In den Symmetriezentren 3 der Struktur haben die Cyclohexanmoleküle einen Freiheitsgrad: beliebige Verdrehbarkeit um die Hauptachse; wegen der halben *c*-Translation des Cyclohexan-Teilgitters bleiben aber auch hier nur zwei spezielle Stellungen möglich, die aus den beiden vorigen durch Parallelverschiebung um $\frac{1}{2}c$ hervorgehen. Das Cyclohexan-Teilgitter für sich allein betrachtet ist also für alle vier Stellungen dasselbe, verschieden sind nur die Stellungen innerhalb des Grundgitters, die sich durch Drehung um 60° oder durch Verschiebung um $\frac{1}{2}c$ unterscheiden. Die Projektionen aller vier Stellungen auf die Basis sind einander gleich. Aber die Intensitätsrechnungen unter

* Auch die Diskussion der Raumverhältnisse ergibt für die Stellungen der Cyclohexanmoleküle im Kanal keinerlei Einschränkungen: das Cyclohexanmolekül hat einen maximalen Durchmesser von etwa 5,7 Å; der minimale Durchmesser des freien Kanals beträgt in der Schwefelzone etwa 7,4 Å, in der NH₂-Gruppen-Zone etwa 6,4 Å.

diesen Annahmen brachte für die Äquatorreflexe niedriger Ordnung keine befriedigende Übereinstimmung mit den Schätzungen, sodass eine zweidimensionale Fouriersynthese, die eine Projektion der Elektronendichte des Gesamtgitters auf die Basis ergibt, angebracht erschien, um über die reinen kristallogometrischen Überlegungen hinaus Anhaltspunkte für die Lage der Cyclohexanmoleküle zu erhalten.

Aus dem gut übereinstimmenden Verlauf der theoretischen Grundgitter-Struktur Faktoren mit den exper-

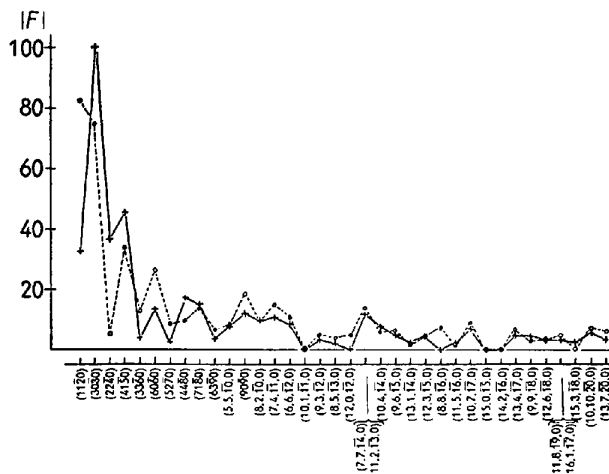
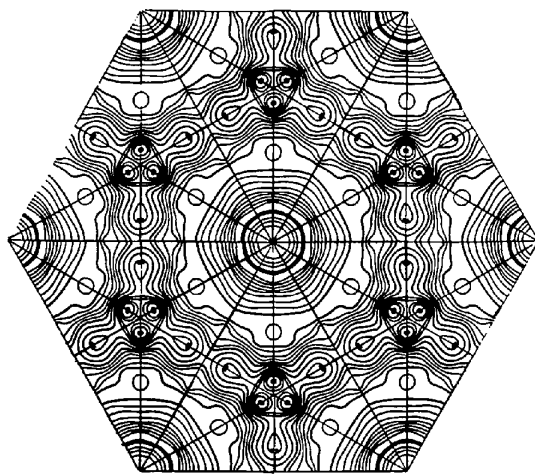
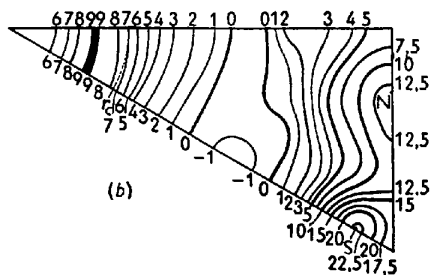


Fig. 11. Vergleich der experimentellen Struktur Faktoren (Gesamtgitter) + — + mit den theoretischen (Grundgitter) o - - - o für Reflexe des Äquators. Die experimentellen $|F|$ -Werte wurden aus den photometrierten Reflexintensitäten des Cyclohexan-Addukts errechnet und mit 3,5 multipliziert. Die theoretischen Werte wurden für $x_3 = 0,2995$ und $\alpha = -10^\circ$ berechnet ohne Berücksichtigung des Einschlusses. Aus den Differenzen der F -Werte bis zum Reflex (4480) wurde die Fourier-Synthese des Cyclohexanteilgitters berechnet.

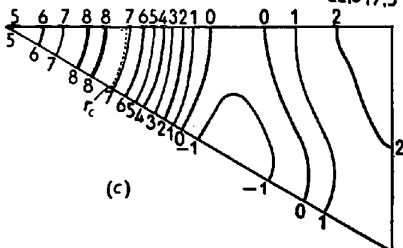
imentellen (photometrisch ermittelten; Fig. 11) Total-Struktur Faktoren bei Reflexen höherer Ordnung ergaben sich für diese keine Schwierigkeiten in der Vorzeichenbestimmung. (Sowohl das Grundgitter, als auch die hier betrachteten Gesamtgitter besitzen Symmetriezentren, sodass die Struktur Faktoren reell werden und sich die Phasenbestimmung auf Vorzeichenbestimmung vereinfacht.) Aus demselben Grunde erschien eine experimentelle Trennung der koinzidierenden Reflexe nicht notwendig, die experimentellen Gesamtintensitäten wurden etwa im Verhältnis der theoretisch zu erwartenden aufgeteilt. Bei den Reflexen niedriger Ordnung, die z. T. erheblich von den reinen Thioharnstoffstruktur Faktoren abwichen, blieb nur eine Vorzeichenunklarheit für $F_{(2240)}$. Der einfachste Weg, zwei Synthesen mit verschiedenen Vorzeichen dieses Faktors auszuführen, brachte keine unbedingte Sicherheit der Wahl. Deshalb wurde eine Synthese nur mit den Differenzen aus den experimentellen Total-Struktur Faktoren bis zum Reflex (4480) gerechnet, die also nur eine Projektion des eingeschlossenen Teilgitters ergeben darf. Sie entschied das frag-



(a)



(b)



(c)

Fig. 12. Zweidimensionale Fouriersynthese des Cyclohexan-Addukts (Projektion der Elektronendichte auf die Basis).

Fig. (a) ist die Projektion eines ganzen Kanals und seiner Umgebung. In den Kanalwänden heben sich die zu einem Molekül gehörenden zwei NH_2 -Gruppen durch ein Maximum der Elektronendichte ab. Das dazugehörige S-Atom liegt in der Verlängerung der Wand über die Kanalkante hinaus. In einer Kanalkante sind drei Moleküle schraubenartig angeordnet, die in der Projektion das trigonale Gebilde ergeben. Im Zentrum des Kanals fallen zwei Cyclohexanringe aufeinander.

Fig. (b) ist der berechnete Ausschnitt, aus dem Fig. (a) zusammengesetzt wurde. Die markierten Punkte S und N sind die Punkte in denen nach der Parameterberechnung das S-Atom bzw. die N-Atome zu liegen kommen. r_C ist der theoretisch zu erwartende Radius eines sich nur um die Hauptachse drehenden Cyclohexanringes.

Fig. (c) gibt die Teilsynthese des eingeschlossenen Cyclohexanringes wieder, die ebenfalls die horizontal liegenden Cyclohexanringe erkennen lässt.

liche Vorzeichen mit grosser Sicherheit. Beide Synthesen sind in Fig. 12 wiedergegeben. Die Total-synthese lässt die Thioharnstoffmoleküle gut erkennen;

die z -Parameter für das S-Atom und die NH_2 -Gruppen werden bestens bestätigt. Beide Synthesen lassen gleichermaßen erkennen, dass die Cyclohexanmoleküle konzentrische Ringe um die Hauptachse ohne jegliche Maxima bilden. Dies lässt sich am besten so deuten, dass die Cyclohexanmoleküle heftige Schwing- und Drehbewegungen um die Hauptachse ausführen; dass der Radius des beobachteten Ringes kleiner ist als der theoretisch zu erwartende, ist ein Argument dafür, dass die Ringe auch um beliebige horizontale Achsen stark schwingen, wofür auch der hohe Wert der Elektronendichte in der Ringmitte spricht.

Bei der weiteren Behandlung des Ausgangsproblems tatsächlich ein torusartiges Einschliessmolekül anzunehmen, hätte sehr grosse rechnerisch-mathematische Schwierigkeiten mit sich gebracht. Zur Vereinfachung wurden für die oben angegebenen vier Lagen eines normalen Cyclohexanmoleküls die Strukturfaktoren der 2. Schichtlinie berechnet. Um jedoch den Einfluss der torusartigen 'Verschmierung' in etwa absehen zu können, wurden noch weitere vier Lagen angenommen: diese unterscheiden sich von den anderen durch eine Drehung um 30° , d.h. die Verbindungslinien gegenüberliegender Ecken des Moleküls liegen nun

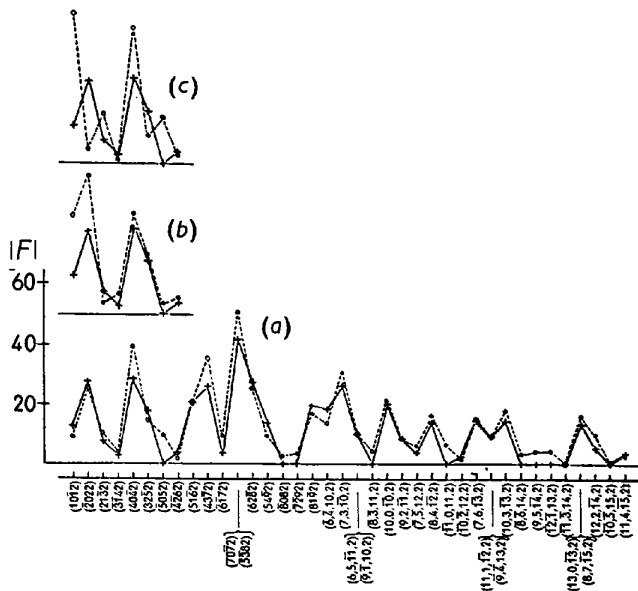


Fig. 13. Vergleich der experimentellen Struktur-faktoren des Cyclohexan-Addukts $+\text{---}+$ mit den theoretischen $\circ\text{---}\circ$ ($x_S = 0,2995$, $\alpha = -10^\circ$) für Reflexe der 2. Schichtlinie. Teilfigur (a): reine Thioharnstoffstruktur-faktoren (theoretisch) ohne Cyclohexan-Einschluss. Teilfigur (b): die theoretischen Struktur-faktoren unter der Annahme, dass sich die Cyclohexan-Moleküle in den 32-Punkten der Struktur (S-Nähe) befinden. Teilfigur (c): der entsprechende Vergleich unter der Annahme, dass sich die Cyclohexan-Moleküle in den 3-Punkten (NH_2 -Gruppen-Nähe) befinden. Die experimentellen Werte sind jedesmal die gleichen. Man beachte, dass die Intensitäten der Reflexe (1012) und (2022) bei weitem die stärksten der 2. Schichtlinie sind und erheblich unterschätzt sein dürften, sodass die Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen $|F|$ -Werten dieser Reflexe in Teilfigur (a) nur scheinbar gut ist.

parallel den zweizähligen Achsen der Grundstruktur. Da aber diese Verbindungslinien keine zweizähligen Achsen sind, wurden zwecks Erzeugung dieser Achsen die Moleküle als Benzolringe behandelt.

Die Strukturaktoren für die jeweils vier Stellungen in einer Höhe unterscheiden sich nur sehr wenig, während sie sich für die verschiedenen Höhen so wesentlich unterscheiden, dass trotz der näherungsweise Rechnung eine sichere Bestimmung der Höhe, in der die Cyclohexanmoleküle verankert sind, möglich war. Fig. 13 gibt den Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Strukturaktoren der 2. Schichtlinie, aus denen wieder das schnelle Abklingen der Einschlussstreuung ersichtlich wird, weshalb für diese der Temperaturfaktor zu $\exp(-10 \sin^2 \theta)$ gesetzt wurde. Die theoretischen Strukturaktoren des Gesamtgitters wurden angenommen als der Mittelwert der Faktoren, die zu den jeweils vier Stellungen des Cyclohexanringes in einer Höhe gehören. Unter Berücksichtigung der schon erwähnten Tatsache, dass die starken Intensitäten in der Regel unterschätzt wurden, fällt die Entscheidung zwischen den beiden Alternativen eindeutig zu Gunsten der schwefelnähen 32-Punkte aus. Somit ist erwiesen, dass die Cyclohexanringe und vermutlich ebenso wasserstoffreiche Einschlusssubstanzen in der Schwefelzone des Kanals verankert sind.

5. Das Einschlussteilgitter und seine Röntgeninterferenzen

Während die Interferenzerscheinungen mit Beugungswinkeln $2\theta > 35^\circ$ von der jeweiligen Einschlusssubstanz praktisch unabhängig sind, sind diejenigen mit $2\theta < 35^\circ$ je nach Art des Einschlusses sehr verschieden voneinander. Sie liegen jedoch in jedem einzelnen Fall in einem 2. Schichtliniensystem, dessen Linien insgesamt oder teilweise oder überhaupt nicht mit solchen des Grundsystems zusammenfallen können. Dieses System bestimmt eine Translationsperiode c' parallel der Vertikaltranslation des Grundgitters, die in einem ganzzahligen oder rationalen oder irrationalen Verhältnis zur Grundgittertranslation steht. Diese neue Translation wurde derjenigen Kanalstrecke zugeordnet, die ein eingeschlossenes Molekül beansprucht, was durch folgenden Vergleich gerechtfertigt wurde: berücksichtigt man, dass eine Kanalperiode, die volumgleich einer Elementarzelle des Grundgitters ist, sechs Thioharnstoffmoleküle enthält, und bildet man aus dem Periodenverhältnis c'/c durch Multiplikation mit 6 somit das 'kristallographische Molverhältnis', so stimmen diese Zahlen mit nur geringfügigen Abweichungen gut überein mit den analytisch-chemisch ermittelten Molverhältnissen. (Tabelle 1). Die in einigen Fällen etwas grösseren Abweichungen stellen keine Widersprüche dar, denn die Röntgenanalyse ermittelt die strengen Perioden eines ideal gebaut zu denkenden Kristalles und erfasst nicht die statistisch, also unperiodisch verteilten Gitterfehler, Leerstellen

Tabelle 1. Vergleich der Molverhältnisse mit den Periodenverhältnissen

V_{Ch} = Mole Thioharnstoff pro Mol der organischen Komponente (chemisch ermittelt; nach Schlenk (1951)); P = kristallographisches Periodenverhältnis = Kanalperiode/Kettenperiode.

Organische Komponente	V_{Ch}	$6P$
Cyclohexan	3,1	3,00
Dicyclohexyl	5,2	5,24
Dicyclohexylmethan	6,0	6,00
Dicyclohexyläthan	6,0	6,00
Dicyclohexylpropan	6,1	6,46
Dicyclohexylbutan	7,3	7,37
Dicyclohexylpentan	8,2	7,89
Dicyclohexylhexan	8,9	8,96
Dicyclohexylheptan	9,2	8,97
Dicyclohexyloktan	9,1	8,95
Dicyclohexylnonan	9,6	9,97
Benzylcyclohexylamin	6,1	6,00
Dicyclopentadien	3,0	3,00
Pivalinsäureisobutylester	5,0	4,96
2,2,4,6,6-Pentamethylheptan	5,5	5,32

u. s. w., die ihrerseits das chemische Molverhältnis beeinflussen. Es wird deshalb im Folgenden der Begriff eines 'kristallographischen Molverhältnisses' fallen gelassen und nur von einem Periodenverhältnis gesprochen.

Im Folgenden werden die verschiedenartigen Erscheinungen des zweiten Interferenzsystems beschrieben.* Man vergleiche dazu die Fig. 3, 4, 14–19. Die Reihenfolge wurde nicht nach chemischen Gesichtspunkten gewählt, sondern nach zunehmenden Ordnungserscheinungen innerhalb des Einschluss-Teilgitters. Im nächsten Unterabschnitt wird versucht, aus den Beobachtungen Folgerungen bezüglich der Lage der Einschlussmoleküle innerhalb des Grundgitters zu ziehen. In dem folgenden Unterabschnitt (§ 5(c)) werden speziell die ω , ω' -Dicyclohexylparaffin-Addukte untersucht, bei denen die in der Einleitung erwähnte Bevorzugung bestimmter Molverhältnisse besonders auffällig ist.

(a) Beschreibung der Erscheinungen

1. (Fig. 3.) Das 'Normale' ist das Auftreten kontinuierlicher Linien parallel den Schichtlinien des Grundsystems; sie sind ebenso breit wie diese (Addukte des Dicyclohexyl-, Dicyclohexylbutan-, Dicyclohexylnonan-, Pivalinsäureisobutylester-, Pentamethylheptan). Die Länge und Anzahl, d. h. die höchste Ordnung der auftretenden Schichtlinien wird durch den erwähnten grössten Reflexionswinkel beschränkt. Die Intensitäten nehmen mit wachsendem Reflexionswinkel stetig ab; jedoch ist bei mehreren Linien in der Mitte noch ein relatives Intensitätsminimum erkennbar.

2. (Fig. 14.) Innerhalb der Schichtlinien des 2. Systems können scharfe Reflexe auftreten. Am auffälligsten wurde diese Erscheinung bisher beim Tetrahydrodicyclopentadien-Addukt beobachtet. Sowohl innerhalb der 1. als auch der 2. kontinuierlichen Schichtlinie

* Siehe Anmerkung am ende der Arbeit.

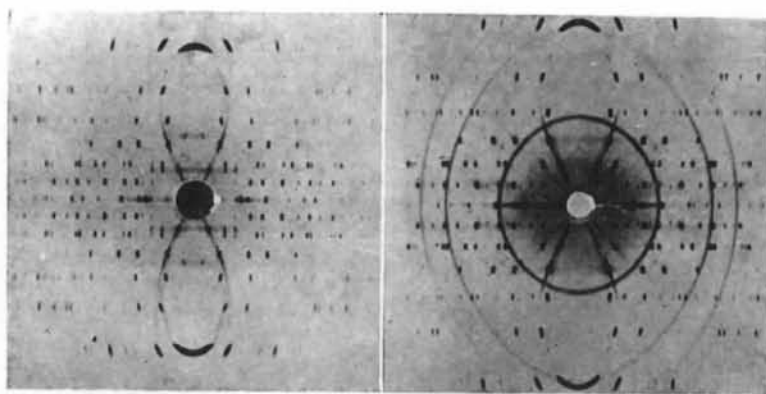


Fig. 14.

Fig. 15.

Fig. 14. Drehkristallaufnahme des Tetrahydrodicyclopentadien-Addukts. Belichtungszeit c. 5 Stdn.
 Fig. 15. Drehkristallaufnahme des Dicyclohexylmethan-Addukts. Belichtungszeit c. 5 Stdn.

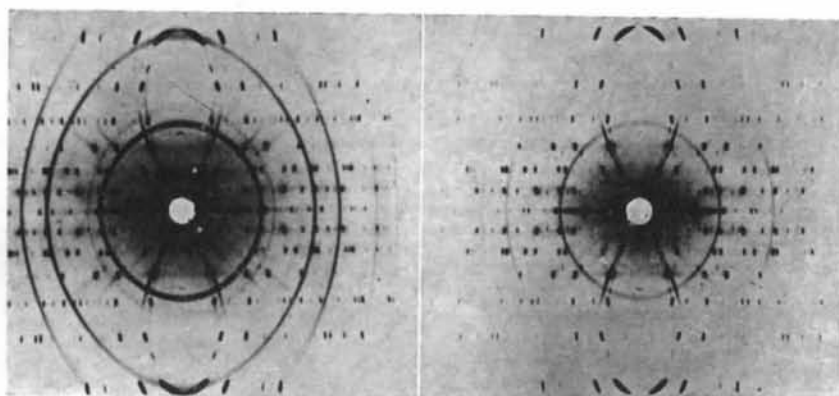


Fig. 16.

Fig. 17.

Fig. 16. Drehkristallaufnahme des Dicyclohexylpropan-Addukts. Belichtungszeit c. 5 Stdn.
 Fig. 17. Drehkristallaufnahme des Dicyclohexylheptan-Addukts. Belichtungszeit c. 5 Stdn.

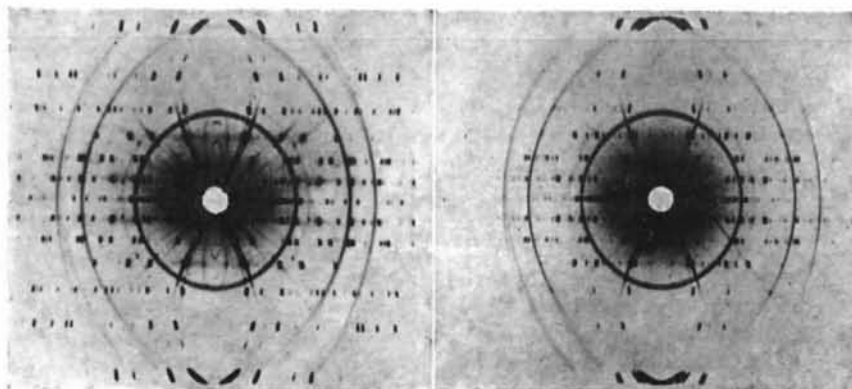


Fig. 18.

Fig. 19.

Fig. 18. Drehkristallaufnahme des Dicyclohexyläthan-Addukts. Belichtungszeit c. 5 Stdn.
 Fig. 19. Drehkristallaufnahme des Dicyclohexylhexan-Addukts. Belichtungszeit c. 5 Stdn.

können die Reflexe in hexagonalen Achsen indiziert werden. Die Horizontaltranslationen sind die gleichen wie die des Grundgitters, die Vertikaltranslation steht jedoch in keinem rationalen Verhältnis zu der des Grundgitters. Ebenso verhält es sich bei dem Drehdiagramm des Dicyclohexylpentan-Addukts, bei dem 2. und 3. Ordnung des kontinuierlichen Schichtliniensystems vorhanden sind und Reflexe enthalten.

3. (Fig. 4.) In der 2. und 4. Schichtlinie des Grundsystems vom Cyclohexan- und Dicyclopentadien-Addukt werden die Intensitäten der Reflexe ($10\bar{1}2$), ($\bar{2}022$) und ($\bar{2}134$) wesentlich verstärkt, während die Intensität des Reflexes ($21\bar{3}2$) etwas gemindert wird. Dagegen werden keine kontinuierlichen Schichtlinien beobachtet.

4. (Fig. 15.) Bei den Aufnahmen des Dicyclohexylmethan-Addukts treten in der 1. und 3. Schichtlinie des Grundsystems die sonst nicht vorhandenen Reflexe (1011), ($20\bar{2}1$) und ($30\bar{3}3$) mit mittelstarker Intensität auf. In der 2. und 4. Schichtlinie ist der Reflex ($10\bar{1}2$) etwas verstärkt, der Reflex ($\bar{2}022$) und ($\bar{2}134$) merklich verstärkt, der Reflex ($21\bar{3}2$) merklich geschwächt; in allen folgenden Fällen sind diese Intensitätsänderungen in der 2. und 4. Schichtlinie ebenfalls zu beobachten.

5. (Fig. 16.) Beim Dicyclohexylpropan-Addukt sind die Reflexe der 2. und 4. Schichtlinie in demselben Sinne, wenn auch nicht in demselben Masse verändert wie unter (4); überdies ist mit etwas kleinerem Schichtlinienwinkel neben der 2. Schichtlinie des Grundsystems eine kontinuierliche Linie mit sehr schwacher Intensität zu beobachten.

6. (Fig. 17.) Die Aufnahmen des Dicyclohexylhexan-, -heptan- und -oktan-Addukts zeigen stückweise unterbrochene kontinuierliche Schichtlinien der 2. und 4. Ordnung, die eine Anzahl z.T. sehr schwacher Reflexe enthalten. Sie lassen sich erst indizieren, wenn man die Horizontaltranslationen des Gitters verdoppelt. Da beide Schichtliniensysteme kommensurabel sind, — die 3. bzw. 6. Schichtlinie des 2. Systems würde mit der 2. bzw. 4. des Grundsystems zusammenfallen, deren Reflexintensitäten auch in der oben angegebenen Weise geändert sind — so wurden die beiden auftretenden Sonderschichtlinien als die 2. bzw. 4. Ordnungen des 2. Systems angesehen, nicht als die 1. bzw. 2. Ordnungen.

7. (Fig. 18.) Die Aufnahmen der Addukte des Dicyclohexyläthans und Benzylcyclohexylamins zeigen folgende merkwürdige Erscheinungen: ausser den bereits angegebenen Intensitätsänderungen in der 2. und 4. Schichtlinie ist ein kontinuierlicher Untergrund in den ungeraden Ordnungen der Grundsystemschichtlinien wahrzunehmen, und zwar innerhalb eines Azimutwinkels von etwa 20° – 25° , die beim Dicyclohexyläthan-Addukt ausserdem messbare Reflexe enthalten. Die Ausmessung ergibt, dass sie sich nur in einer hexagonalen Zelle mit verdoppelter Horizontaltranslation indizieren lassen.

8. (Fig. 19.) Beim Dicyclohexylhexan-Addukt (siehe

auch (6)) konnten in *allen* Schichtlinien (einschliesslich Äquator) und Winkelbereichen die Reflexe nur unter Verdopplung der a -Translation des Grundgitters indiziert werden. Lediglich die Tatsache, dass die Intensitäten derjenigen Reflexe, die denen anderer Aufnahmen der Lage nach entsprachen, für kleine Beugungswinkel auch der Intensität nach ihnen etwa gleich waren, liess darauf schliessen, dass das neue Grundgitter mit verdoppelter Horizontaltranslation noch sehr ähnlich dem ursprünglichen ist.

9. Unabhängig von allen bisher beschriebenen Erscheinungen enthalten die 3. und 6. Schichtlinien fast aller Addukt-Aufnahmen einen kontinuierlichen Untergrund von meist geringer Intensität. Diese Erscheinungen wurden mit den im § 6 beschriebenen in Zusammenhang gebracht und dürften demnach Bestandteil der Grundgitterstreuung sein.

10. Schliesslich sei bemerkt, dass sich die Intensitäten der Äquatorreflexe von Addukt zu Addukt auffallend wenig ändern. Auch sonstige besondere Erscheinungen mit Ausnahme der unter (8) beschriebenen Überstrukturreflexe treten in den Äquatoren der Aufnahmen nicht auf.

(b) Erklärung der Interferenzerscheinungen

Zu 1. — Diese Erscheinungen sind das typische Interferenzbild eines eindimensionalen 'Gitters'; die Einschlussmoleküle bilden innerhalb eines Kanals eine streng periodische 'Kette'. Die Ketten verschiedener Kanäle besitzen zwar dieselbe Periode, streuen aber inkohärent, d.h. die Ketten können innerhalb der Kanäle beliebig gegeneinander verschoben sein. Dies ist verständlich, denn wegen des irrationalen Verhältnisses von Kettenperiode zur Kanalperiode können die Einschlussmoleküle keine Vorzugslagen innerhalb der Kanäle besetzen.

Zu 2. — Reflexe in den kontinuierlichen Schichtlinien können nur dann auftreten, wenn die Ketten verschiedener Kanäle teilweise kohärent streuen, also zwischen den Ketten eine gewisse 'Kopplung' besteht. Angesichts des Umstandes, dass Kettenperiode und Kanalperiode inkommensurabel sind, muss eine unmittelbare Kopplung von Kette zu Kette durch die Wände des Grundgitters hindurch in Erwägung gezogen werden (siehe auch zu (6) und (7)); evt. könnte die Verdrehbarkeit der Thioharnstoffmoleküle eine gewisse Mittlerrolle spielen.

Zu 3. — Sobald Ketten- und Kanalperiode kommensurabel werden, d.h. sobald sich ihr Verhältnis durch kleine ganze Zahlen ausdrücken lässt, ist mit Sicherheit eine Kopplung zwischen Kanal und Kette, eine 'Verankerung' der Kette zumindest mit periodisch wiederkehrenden Gliedern in bevorzugten Kanalstellen anzunehmen; es entsteht ein echtes dreidimensionales Gitter. Die Ketten streuen kohärent miteinander und mit dem Grundgitter.

In diesen speziellen Fällen ist das Verhältnis Kanalperiode: Kettenperiode = 2:1, da nur Intensitätsän-

derungen in den Schichtlinien gerader Ordnung auftreten.

Zu 4. — Das Einschlusstegitter trägt zu den Reflexintensitäten in allen Schichtlinien bei, das Periodenverhältnis ist also 1:1. Da sich aber die Einschlussmoleküle im allgemeinen der Raumgruppe des Grundgitters nicht einordnen können, so können 'Raumgruppenauslöschungen' aufgehoben werden: es treten Reflexe auf, die bei reiner Grundgitterstreuung verboten sind. Die Intensität dieser neuerscheinenden Reflexe kann nur vom Einschlusstegitter herrühren.

Zu 5. — Ausführliche Untersuchung folgt im nächsten Abschnitt § 5(c).

Zu 6 und 7. — In beiden Fällen liegt ein rationales Periodenverhältnis vor: ein ω , ω' -Dicyclohexylhexan- oder -heptan- oder -oktan-Molekül beansprucht $\frac{3}{2}$ Kanalperioden, während ein Dicyclohexyläthan- oder Benzylcyclohexylamin-Molekül eine Kanalperiode beansprucht. Es ist bemerkenswert, dass die Schichtlinien gerader Ordnung des Grundsystems die unter (4) aufgezählten Intensitätsänderungen aufweisen, ohne sonstige Auffälligkeiten zu enthalten. Diese Schichtlinien sind jedoch z.B. im ersten Fall auch 3. bzw. 6. Ordnung des 2. Systems, während die anderen Ordnungen nicht vorhanden sind oder z.T. kontinuierlich sind und überdies Überstrukturreflexe enthalten können. Diese Erscheinungen können folgendermassen gedeutet werden: in Kanälen, die bei echter hexagonaler Translation gleichwertig sind, können die Ketten um $\frac{1}{3}$ oder $\frac{2}{3}$ ihrer Periode, gleich $\frac{1}{2}$ der Kanalperiode, gegeneinander verschoben sein, da dann die endständigen Cyclohexylringe wiederum Zonen maximaler Attraktion antreffen. Bei einer sehr groben Mittelung über diese verschiedenen Stellungen würde das eingeschlossene Tegitter nur die halbe Kanaltranslation besitzen und somit in den Schichtlinien gerader Ordnung des Grundsystems die angegebenen Intensitätsänderungen verursachen. Eine Überstruktur des Einschlusstegitters ist hierbei durchaus möglich, evt. durch unmittelbare Kopplung der Ketten, evt. durch die Wahrscheinlichkeit, erst im doppelten Abstand der Horizontaltranslationen wieder genau gleichgelegene Ketten anzutreffen.

Das ganz entsprechende trifft für das Dicyclohexyläthan- bzw. Benzylcyclohexylamin-Addukt zu: hier müssen je zwei Hälften einer Kettenperiode gemittelt werden.

Jedoch hängt die Möglichkeit einer Überstruktur offenbar noch in bestimmter Weise von der Gestalt oder dem chemischen Charakter der Einschlussmoleküle ab, denn bei dem ganz analogen Addukt des Dicyclohexylmethans wird keine Überstruktur beobachtet.

Zu 8. — Beim Dicyclohexylhexan-Addukt ist die soeben (zu (6) und (7)) beschriebene Überstrukturbildung innerhalb des Einschlusstegitters offenbar so ausgeprägt, dass eine Verzerrung des gesamten Grundgitters die Folge ist.

Zu 9. — Vgl. § 6.

Zu 10. — Diese Erscheinung ist ein Beweis dafür, dass die spezifische Massenbelegung einer Kette im hohen Masse unabhängig ist von der Art des Einschlusses, was modellmässig sehr einleuchtend ist: die Einschlussmoleküle können eine gewisse 'Dicke' weder über- noch unterschreiten und sind in der Kette regelmässig aneinander gelegt, sodass gleich dicke, im Mittel mit gleicher Massendichte gefüllte Schläuche entstehen, die stets dasselbe zweidimensionale Gitter bilden. Dessen Äquatorreflexe haben stets dieselben Lagen und praktisch auch dieselben Intensitäten.

Das schnelle Abklingen der Tegitterstreuung lässt sich folgendermassen erklären: die Einschlussmoleküle sind innerhalb der Kette nur an Schwerpunkte gebunden, um die sie einerseits sehr verschieden angeordnet sein können, andererseits starke Temperaturbewegungen ausführen können, sodass ihr Strukturfaktor schnell auf Null absinkt; insbesondere bei Addukten mit irrationalem Periodenverhältnis ist für Beugungswinkel $2\theta > 20^\circ$ keine Einschlussstreuung mehr wahrzunehmen.

(c) Dicyclohexylparaffine

Weitere interessante Einblicke in die Einschlusstegitter erhält man durch die Untersuchung der ω , ω' -Dicyclohexylparaffin-Addukte.

Schlenk (1951) beschreibt das merkwürdige Verhalten dieser Addukte in Bezug auf die Molverhältnisse: das Molverhältnis steigt nicht mehr gleichmässig mit dem Längerwerden der Moleküle an, sondern beim Fortschreiten innerhalb der homologen Reihe sind die Molverhältnisse: 6:1 und 9:1 offensichtlich bevorzugt. Fig. 20 und Tabelle 1 zeigen den angegebenen Verlauf des Molverhältnisses. Die Erklärung dafür ist, wie Schlenk ausführt, dass die endständigen 'dicken' Zonen der Moleküle durch Verkürzung der zwischen geschalteten Paraffinketten die Zonen maximaler Attraktion des Kanals zu erreichen suchen, für die durch vorstehende Untersuchung (§ 4) die Schwefelzonen in Frage kommen dürften. Jedoch bleiben zwei Fragen offen: 1. Warum erfüllen diejenigen Moleküle, die durch Verkürzung der Paraffinketten eines der 'günstigen' Molverhältnisse nicht erreichen können, nicht

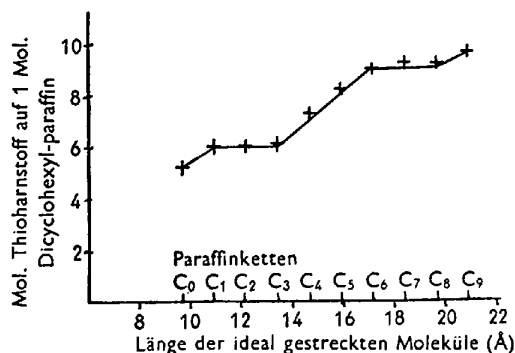


Fig. 20. Thioharnstoffaddukte mit ω , ω' -Dicyclohexylparaffinen; Abhängigkeit des Molverhältnisses von der Moleküllänge (nach Schlenk, 1951).

diejenige Kanalstrecke, die ihrer gestreckten Länge entspricht? 2. Warum nimmt die Verkürzungsfähigkeit mit wachsender Kettenlänge nicht zu?

Die röntgenographischen Untersuchungen dieser Adukte bestätigen zwar im wesentlichen die Schlenk'schen Ergebnisse, führen aber auch zu einigen Korrekturen, die darauf zurückzuführen sind, dass die chemisch gefundenen Molverhältnisse durch Gitterfehler, Leerstellen im Grundgitter oder in den Ketten merklich abweichen können von den röntgenographisch messbaren Periodenverhältnissen. Diese aber sind für die hier zu betrachtenden Probleme allein massgebend.

Trägt man unmittelbar die von einem Einschlussmolekül beanspruchte Kanalstrecke gegen die Zahl der Paraffinkettenglieder auf, so liegen die Punkte für das Dicyclohexyl, das Dicyclohexylbutan, -pentan, -heptan und -nonan fast genau auf einer geraden Linie (Fig. 21). Für diesen 'normalen' Verlauf ergibt sich eine Zunahme von $1,10 \text{ \AA}$ je C-Atom, das in die Moleküle neu eingebaut wird. Das ist erheblich weniger, als sich für ideal gestreckte Moleküle ergeben müsste, bei denen die Zunahme $\sim 1,26 \text{ \AA}$ je C-Atom beträgt. Es liegt also nahe, für die 'normale' Gestalt der eingeschlossenen Moleküle bereits eine verkürzte anzunehmen. So sei als Gegenstück zur ideal gestreckten Gestalt der Moleküle folgende erörtert (Fig. 22): jede zweite C-C-Bindung liege parallel der Hauptachse des Kanals, die Längenzunahme der Moleküle beträgt dann abwechselnd $(1,54 - 0,15) \text{ \AA} = 1,39 \text{ \AA}$ und $(0,51 + 0,15) \text{ \AA} = 0,66 \text{ \AA}$ für ein weiteres C-Atom in der Paraffinkette. (Die Projektion einer schräg liegenden C-C-Bindung auf die Hauptachse beträgt $\frac{1}{3} \times 1,54 \text{ \AA}$;

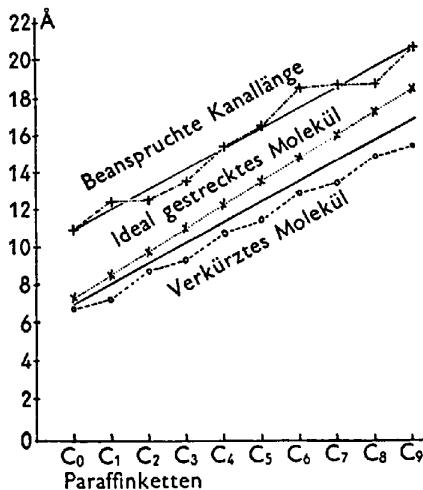


Fig. 21. Vergleich der röntgenographisch gemessenen Kanallänge, die ein Dicyclohexylparaffinmolekül beansprucht, mit der geometrisch berechneten Länge für die in Fig. 22 dargestellten Molekülgestalten. Die beanspruchten Kanallängen sind nahezu proportional den Periodenverhältnissen (vgl. Tabelle 1). Die Gerade zwischen den Linien für 'ideal gestrecktes Molekül' und 'verkürztes Molekül' läuft parallel der normalen Anstiegsgeraden der gemessenen Werte. Der Abstand dieser Parallelen in vertikaler Richtung beträgt etwa 4 \AA .

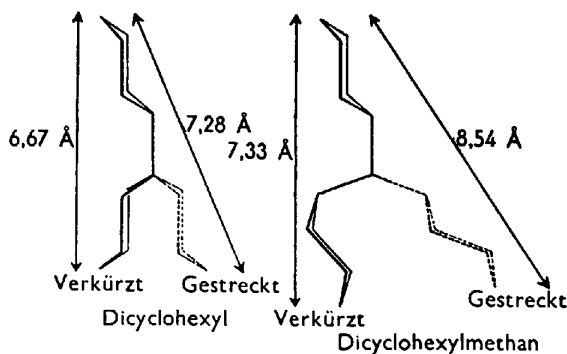


Fig. 22. Moleküllänge in Abhängigkeit von der Molekülgestalt.

Die mit durchgezogenen Linien gezeichneten Stellungen sind die im Text besprochenen verkürzten, aus denen man durch Drehungen um C-C-Bindungen die ideal gestreckten, mit unterbrochenen Linien gezeichneten Moleküle erhält.

Vgl. dazu Tabelle 2. Man sieht, dass im ideal gestreckten Zustand die endständigen Ringe nur dann parallel stehen können, wenn die Paraffinkette geradzahlig ist.

wegen der etwas verschiedenen Neigungen der Cyclohexylringe kommt zur Längenänderung der Paraffinkette jeweils der Betrag $\pm 0,15 \text{ \AA}$ hinzu.) Für zwei neu eingebaute C-Atome beträgt also die Zunahme $2,05 \text{ \AA}$; dieser Wert ist wiederum kleiner als der beobachtete Wert $2 \times 1,10 \text{ \AA} = 2,20 \text{ \AA}$. Überdies besitzen die geradzahigen und ungeradzahigen Paraffine zwei verschiedene, parallellaufende Anstiegsgeraden. In den röntgenographischen Befunden ist davon aber nichts zu bemerken. Beachtet man, dass im Fall ideal gestreckter Moleküle die sicher sehr starken Temperaturbewegungen stets eine Verkürzung zur Folge haben, im soeben beschriebenen Fall aber mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit eine Verlängerung, so wird es verständlich, dass die wahre Anstiegslinie zwischen den beiden erörterten Fällen liegt und die Verschiedenheit zwischen geradzahigen und ungeradzahigen Paraffinen verloren geht. Fig. 22 und Tabelle 2 geben die Zahlenwerte für die Moleküllängen dieser Modelle, wobei die Längen zwischen den Schwerpunkten der äussersten C-Atome ohne Berücksichtigung der Radien der CH_2 -Gruppen berechnet worden sind. Der Vergleich mit den gemessenen Kanalstrecken ergibt, dass die äussersten C-Atomschwerpunkte zweier Moleküle den durchaus vernünftigen Abstand von etwa 4 \AA voneinander haben.

Mit diesen Annahmen kommt die Unstetigkeit der Molverhältnisse bzw. der Moleküllängen nicht allein durch Stauchung der Moleküle zustande, sondern beim Dicyclohexylmethan und -hexan strecken sich die Moleküle, beim Dicyclohexyläthan und -oktan stauchen sich die Moleküle. (Dicyclohexyl- = Dch-) Beim Dch-hexan und -oktan sind die Effekte in der Tat grösser als beim Dch-methan und -äthan; Dch-heptan liegt zufällig auf der normalen Anstiegsgeraden, sodass weder Stauchung noch Streckung notwendig ist, um die Endringe in die günstigen Kanalzonen zu bringen. Dicyclohexyl, Dch-butan, -pentan und -nonan, für die

Tabelle 2. *Moleküllängen der organischen Komponenten*

In Spalte 1 stehen die kristallographisch gefundenen Kettenperioden c' = beanspruchte Kanallänge, in Spalte 2 und 3 die geometrisch berechneten Längen der ideal gestreckten bzw. verkürzten Moleküle (gemessen zwischen den Schwerpunkten der äussersten C-Atome), in Spalte 4 die c -Translationen, in Spalte 5 die Moleküldeformationen (+ = Streckung, - = Stauchung), in Spalte 6 die a -Translationen, in Spalte 7 die Raumerfüllungen der Grundgitterkanäle, charakterisiert durch 'C-Atome pro Kanalperiode'.

Organische Komponente	Messungen in Ångström Einheiten.						
	1	2	3	4	5	6	7
Dicyclohexyl	10,9	6,67	7,28	12,48	0,00	15,92	13,72
Dicyclohexylmethan	12,4	7,33	8,54	12,40	+0,40	15,84	13,00
Dicyclohexyläthan	12,5	8,72	9,80	12,50	-0,60	15,77	14,00
Dicyclohexylpropan	13,5	9,38	11,06	12,55	-0,68	15,90	13,91
Dicyclohexylbutan	15,4	10,77	12,32	12,53	+0,02	15,81	13,02
Dicyclohexylpentan	16,4	11,43	13,48	12,52	+0,06	15,82	12,94
Dicyclohexylhexan*	18,6	12,82	14,84	14,44	+1,07	15,71	12,12
Dicyclohexylheptan	18,7	13,48	16,10	12,52	+0,12	15,74	12,70
Dicyclohexyloktan	18,8	14,87	17,36	12,58	-0,95	15,79	13,40
Dicyclohexylnonan	20,8	15,53	18,62	12,51	-0,02	15,79	12,59

* Die Verdopplung der a -Translation wurde nicht berücksichtigt.

sowohl die Streckung als auch die Stauchung zu gross würden, um ihre Endgruppen in die Zonen maximaler Attraktion bringen zu können, behalten ihre normale Länge bei. Als einzige Ausnahme bleibt Dch-propan. Die Annahme, dass es sich hier um einen Kompromiss der beiden Prinzipien: normale Molekülgestalt einerseits und Vorzugsstellung im Kanal andererseits handelt, wird bestärkt durch die Tatsache, dass einerseits das 2. Schichtliniensystem mit allerdings nur sehr schwacher Intensität zu beobachten ist — aus der das angegebene Periodenverhältnis errechnet wurde — andererseits aber auch Reflexintensitäten in der 2. und 4. Schichtlinie in demselben Sinn verändert sind, wie dies beim Dch-methan und -äthan der Fall ist (§ 5(a, 5)). Nimmt man an, dass ein Teil aller Moleküle noch gestaucht ist, ein anderer Teil dagegen normale Moleküllänge besitzt, wobei die Teilmengen in einem thermodynamischen Gleichgewicht stehen, so können die Reflexintensitäten verändert werden, wie auch die 'mittlere' Moleküllänge das beobachtete 2. Schichtliniensystem verursachen kann.

Diese Ausführungen über das Zustandekommen der Anomalien erhalten eine ausgezeichnete Stütze durch die Messung der Gitterkonstanten. Da die eingeschlossenen Moleküle bestrebt sind, ihre normale Länge einzunehmen, so setzen sie einer Streckung oder Stauchung Widerstand entgegen, was sich in einer Stauchung bzw. Streckung des Kanals bemerkbar macht. Tabelle 2 und Fig. 23 zeigen deutlich die Wechselbeziehung zwischen Molekülstreckung und Kanalstauchung und umgekehrt. Auch die c -Translation des Dch-propan-Addukts ist merklich vergrössert, was für die obige Annahme spricht, dass ein Teil dieser Moleküle ebenfalls gestaucht ist.

Die a -Translationen zeigen eine ähnliche Abhängigkeit; jedoch ist anzunehmen, dass sie von der Kraftwechselwirkung zwischen Grundgitter und deformiertem Molekül erheblich weniger beeinflusst werden als die c -Translationen, dagegen dürften für sie die spezifischen Raumerfüllungen sehr massgebend sein. Der Vergleich in Tabelle 2 und Fig. 24 zwischen der Rau-

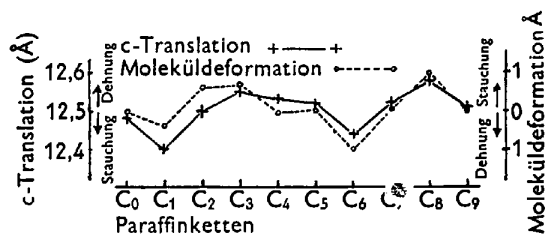


Fig. 23. Vergleich der gemessenen c -Translationen mit den Deformationen (Streckung oder Stauchung) der Dicyclohexylparaffinmoleküle.

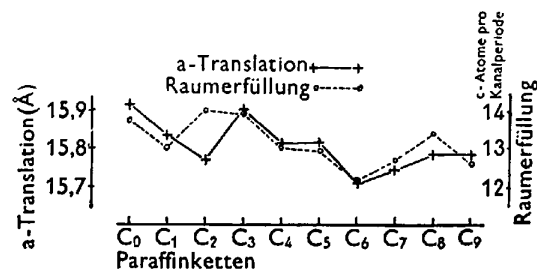


Fig. 24. Vergleich der gemessenen a -Translationen mit den spezifischen Raumerfüllungen, charakterisiert durch 'C-Atome pro Kanalperiode', bei Dicyclohexylparaffin-Addukten. Für das Dicyclohexylhexan-Addukt ist die halbe a -Translation angegeben.

erfüllung, charakterisiert durch die Anzahl der C-Atome in einer Kanalperiode, und der a -Translation des Gitters bestätigt diese Ansicht. Die einzige Ausnahme beim Dch-äthan-Addukt kann evt. so gedeutet werden, dass die Einschlussmoleküle eine besonders günstige, raumsparende Stellung innerhalb des Kanals einnehmen, was aus dem Auftreten von Überstrukturreflexen bei diesem Addukt ebenfalls vermutet werden kann (siehe zu (6) u. (7)).

6. Diffuse Streuung

Laue-Aufnahmen der Addukt Kristalle zeigen ganz überraschende Erscheinungen, die offenbar weit über

den Rahmen spezieller röntgenographischer Erscheinungen bei Kanaleinschlussverbindungen hinausgehen und sicherlich nicht von der Art des Einschlusses abhängen, denn sämtliche Dch-paraffin-Addukte zeigen die Erscheinungen in völlig gleicher Weise. Ursprünglich wurden Laue-Aufnahmen in der Absicht gemacht, die kontinuierlichen Schichtlinien des 2. Systems zu studieren. Fig. 25 zeigt z.B. eine Laue-Aufnahme des Dicyclohexyl-Addukts; Einstrahlung etwa senkrecht zur Hauptachse und zur zweizähligen Achse, auf der die kontinuierlichen Schichtlinien wiederum deutlich sichtbar sind. Da die Hauptachse senkrecht zur Filmzylinderachse justiert war, erscheinen sie als Schichtlinien 2. Art. Diese Aufnahme zeigt aber eine Reihe weiterer kontinuierlicher Linien, die nicht mehr von dem Einschlusstegger herrühren. Erheblich auffälliger wird die Erscheinung auf Aufnahmen, bei denen die Einstrahlung in Richtung der Hauptachse liegt. Fig. 26 zeigt eine solche Aufnahme vom Dicyclohexyl-Addukt, die als auffälligstes Merkmal eine Verdopplung des trigonalen Reflexsystems zu einem scheinbar hexagonalen aufweist. Dieses muss auf mikrokristalline Zwillingbildung zurückgeführt werden (bei allen anderen Dch-paraffin-Addukten ist dies nicht der Fall!). Die dadurch hervorgerufene Symmetrie der Aufnahme gestattet ein leichtes Ausmessen der kontinuierlichen Linien im Äquator, die mit wachsenden Reflexionswinkeln den Charakter von Debye-Linien bekommen. Bei der Annahme, dass diese Linien im wesentlichen durch die Eigenstrahlung hervorgerufen werden, ergibt sich eine Periode der Hauptachse von 12,5 Å, also genau die Periode des Grundgitters. Das besagt also, dass auch alle Ebenen, die im reziproken Gitter des Grundgitters senkrecht zur Hauptachse stehen, kontinuierlich mit Streumasse belegt sind. Die entsprechende Aufnahme vom Dch-heptan-Addukt zeigt Fig. 27. Dass diese Striche tatsächlich nur auf Eigenstrahlung der Röhre zurückzuführen sind, erweist eine Aufnahme desselben Addukts mit monochromatischer Strahlung (Fig. 28), bei der nur noch die Interferenzen erscheinen, deren Punkte im reziproken Gitter sehr nahe der Ewald'schen Ausbreitungskugel liegen. Die Striche jedoch bleiben vollständig erhalten, sie lassen ausserdem deutlich eine Struktur erkennen, deren Ursache durch die folgende Schwenkaufnahme aufgedeckt wird (Fig. 29). Der Kristall wurde von der Stellung bei der vorigen Aufnahme ausgehend um etwa 15° in einer Richtung geschwenkt, Strahlung monochromatisch. Es ergibt sich, dass — soweit bisher festgestellt wurde — ein Punkt im reziproken Gitter mit seinen Nachbarpunkten der gleichen Ebene senkrecht zur Hauptachse durch 'streuende Stäbe' verbunden ist, überdies aber auch die gesamte Ebene in einer gewissen Dicke kontinuierlich und mehr oder weniger dicht mit Streumasse belegt ist.

Ähnliche Beobachtungen machten Lonsdale & Smith (1942) bei Laue-Aufnahmen des Benzils — bemerkenswerterweise ebenfalls ein hexagonaler Kristall.

Die hier mitgeteilten Erscheinungen stehen zweifellos im Zusammenhang mit den dort vorliegenden Problemen (Temperatureffekte, Unordnung), dagegen sicherlich nicht mehr mit den speziellen Problemen der Kanaleinschlussverbindungen, sodass eine Weiterverfolgung dieser Erscheinungen den Rahmen dieser Arbeit bei weitem überschreiten würde.

7. Zusammenfassung

Es werden die Parameter der Grundstruktur hexagonaler Thioharnstoffeinschlussverbindungen berechnet und Vorzugslagen für die Cyclohexanmoleküle innerhalb der Kanäle bestimmt. Zahlreiche röntgenographische Erscheinungen, die charakteristisch für die Kanaleinschlussverbindungen des Thioharnstoffs sind, werden beschrieben und z.T. gedeutet. Es wird angenommen, dass die Kohlenstoffketten der Dicyclohexylparaffine in diesen Addukten normalerweise bereits eine verkürzte Stellung gegenüber der ideal gestreckten haben, sodass die endständigen Cyclohexylringe sowohl durch Dehnung als auch durch Stauchung der Ketten die bevorzugten Kanalzonen erreichen können. Die beim Dicyclohexylhexan-Addukt auftretende Überstruktur des Grundgitters wird zu erklären versucht als Verzerrung des Grundgitters, verursacht durch besonders bevorzugte Stellungen der eingeschlossenen Moleküle. Das Dicyclohexyl-Addukt zeigt als einziger Vertreter der homologen Reihe mikrokristalline Zwillingbildung.

Besonders auffällige Erscheinungen diffuser Streuung werden mitgeteilt.

Herrn Professor Dr C. Hermann und Herrn Professor Dr M. Renninger sei an dieser Stelle herzlichst gedankt für die zahlreichen Anregungen und Förderungen, die sie mir bei dieser Arbeit zuteil werden liessen; ebenso danke ich der Direktion der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, durch deren Unterstützung mir diese Arbeit ermöglicht wurde. Herr Professor Dr H. Winkler und Herr Dr H. Jagodzinski*, Mineralogisches Institut der Universität Marburg, stellten mir freundlicherweise viele Apparaturen (Photometer, Kameras etc.) zur Verfügung.

Anmerkung bei der Korrektur, 16. Oktober 1953. — Inzwischen hat Smith (1952) Interferenzerscheinungen bei Harnstoff addukten beschrieben und Effekte gefunden, die unseren Ergebnissen am Thioharnstoff sehr verwandt sind. Bei ihm ergeben sich aus dem Abstand der kontinuierlichen Schichtlinien genau die Längen der ideal gestreckten eingeschlossenen Moleküle. Doch findet er bei Hexadekan als Einschluss auch eine geringe Stauchung auf die doppelte Kanalänge (von 22,84 auf 22,02 Å), was sich zugleich im Auftreten von diskreten Reflexen mit halbzahligem *l*-Index an Stelle der kontinuierlichen Schichtlinien äussert.

* Jetzt Würzburg.

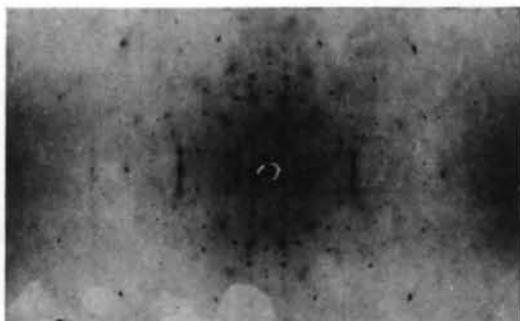


Fig. 25. Laue-Aufnahme des Dicyclohexyl-Addukts. Primärstrahl nahezu senkrecht zur Hauptachse und zur zweizähligen Achse, Hauptachse senkrecht zur Kameraachse justiert. Belichtungszeit c. 3 Stdn.

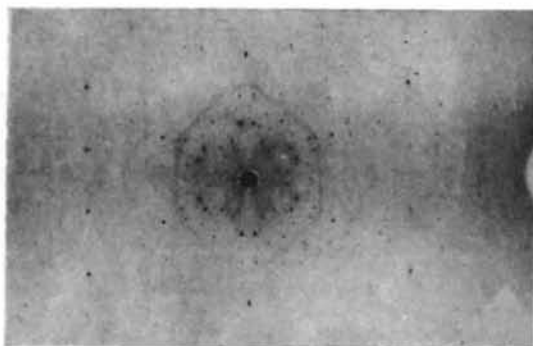


Fig. 26.

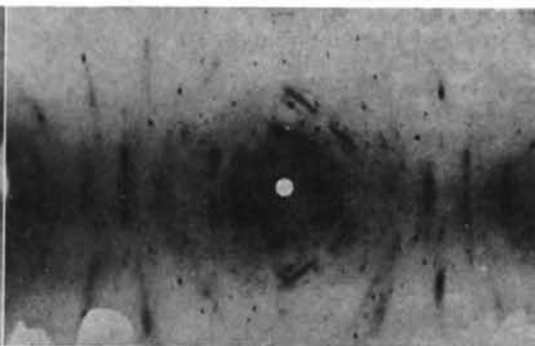


Fig. 27.

Fig. 26. Laue-Aufnahme des Dicyclohexyl-Addukts. Primärstrahl nahezu in Richtung der Hauptachse. Das scheinbar hexagonale Bild besteht aus zwei trigonalen, was auf mikrokristalline Zwillingsbildung bei diesem Addukt schliessen lässt. Belichtungszeit c. 3 Stdn.

Fig. 27. Laue-Aufnahme des Dicyclohexylheptan-Addukts. Primärstrahl nahezu in Richtung der Hauptachse. Belichtungszeit c. 2 Stdn.

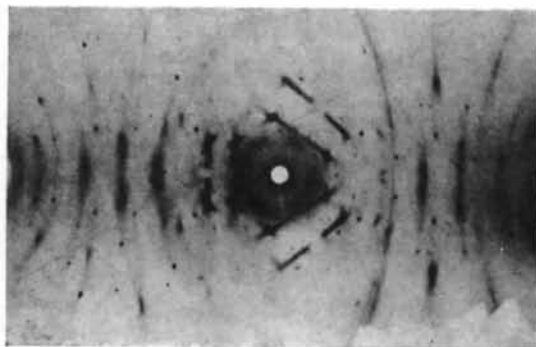


Fig. 28.

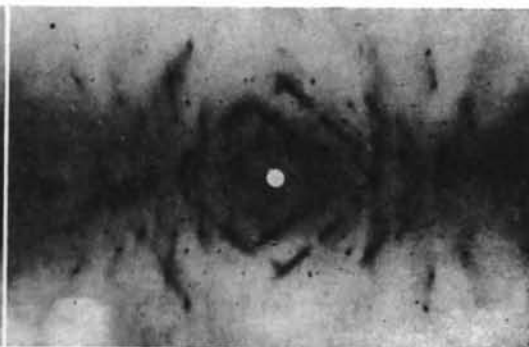


Fig. 29.

Fig. 28. Aufnahme des Dicyclohexylheptan-Addukts bei stehendem Kristall mit monochromatischer Strahlung. Primärstrahl nahezu in Richtung der Hauptachse. Belichtungszeit c. 70 Stdn.

Fig. 29. Schwenkaufnahme des Dicyclohexylheptan-Addukts mit monochromatischer Strahlung. Schwenkbereich von 0° bis 15° gegen die Hauptachse. Belichtungszeit 7 Tage.

Schrifttum

- ANGLA, B. (1947). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **224**, 402.
 BENGEL, M. F. & SCHLENK, W. (1949). *Experientia*, **5**, 200.
 LONSDALE, K. & SMITH, H. (1942). *Proc. Roy. Soc. A*, **179**, 8.
 REDLICH, O., GABLE, C. M., BEASON, L. R. & MILLAR, R. W. (1950). *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 4161.
 SCHLENK, W. (1949). *Liebigs Ann.* **565**, 204.
 SCHLENK, W. (1951). *Liebigs Ann.* **573**, 142.
 SMITH, A. E. (1950). *J. Chem. Phys.* **18**, 150.
 SMITH, A. E. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 224.
Strukturbericht (1923-1932). **2**, 805.

Acta Cryst. (1954). **7**, 15

Enregistrement Continu par Diffraction Électronique, de Transformations Chimiques ou Physiques et Applications

PAR JEAN-JACQUES TRILLAT ET NOBORU TAKAHASHI

Laboratoire de Rayons X du C.N.R.S., Bellevue (Seine et Oise), France

(Reçu le 6 avril 1953, revu le 20 juillet 1953)

Modifications are described in electron diffraction apparatus which make it possible to obtain a continuous photographic record of structural changes taking place as a function of time, temperature or other factors. The technique opens up a wide field of investigation, particularly in the study of structural changes, diffusion of metals, alloy formation and chemical reactions.

On sait que les diagrammes de diffraction électronique, obtenus par transmission ou par réflexion, sont généralement d'une grande intensité et qu'ils peuvent être enregistrés par l'émulsion photographique en des temps extrêmement courts, souvent inférieurs à 1 seconde. Cette propriété, qui n'existe pas pour les rayons X, peut être mise à profit pour suivre d'une façon quasi-continue les transformations d'une substance disposée dans le diffractographe électronique et soumise dans l'appareil à des actions diverses (temps, température, action propre des électrons, etc.). Plusieurs exemples en ont été donnés dans nos travaux récents (transformation de BrAg en Ag (Trillat, 1952, 1953); cémentation du fer (Trillat & Oketani, 1952); évolution des alliages Al-Cu (Trillat & Takahashi, 1952, 1953)) ainsi que dans les travaux de Goldsztaub & Michel (1951) sur les alliages, de Lecuir (1952a, b) sur la déshydratation, de Conjeaud (1952) sur le passage de l'état amorphe à l'état cristallin, de Gulbransen (1948) sur l'oxydation de divers métaux, etc.

Mais dans toutes ces recherches, les diagrammes sont obtenus isolément; ils ne permettent pas de suivre d'une façon continue les diverses transformations.

Dès 1935, nous avons dans ce but utilisé pour l'enregistrement un film photographique que l'on déplaçait pendant la pose dans un plan perpendiculaire au faisceau d'électrons. Boettcher a montré que les résultats sont considérablement améliorés en masquant le film par une plaque métallique munie d'une fente fine passant par le point d'impact du faisceau électronique non diffracté, et en l'entraînant à l'aide d'un moteur électrique muni d'un réducteur permettant d'obtenir la vitesse de déplacement la plus favorable

(quelques centimètres/minute par exemple). Cet auteur a appliqué cette méthode à l'étude de l'évolution de couches minces métalliques. (Ces travaux ont fait l'objet de communications orales du Colloque de Chimie-Physique à Berlin (Boettcher & Thun, 1952a, b).)

Considérons ce qui se passe lorsqu'un diagramme composé d'anneaux de Debye-Scherrer tombe sur ce dispositif. Il est évident que, dans ces conditions, l'émulsion photographique ne reçoit que les électrons passant à travers la fente et localisés le long des petits arcs dont la longueur est égale à l'ouverture de celle-ci (Fig. 1). Par suite du déplacement du film, ces arcs s'enregistrent sous forme de lignes parallèles, dont la finesse est fonction de la largeur de la fente et dont les intensités restent dans le même rapport que pour le

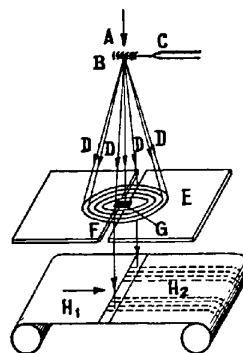


Fig. 1. Schéma de la méthode d'enregistrement continu. A: faisceau électronique primaire; B: support chauffant avec la préparation; C: thermocouple; D,D: faisceaux électroniques diffractés; E: plaque métallique; F: fente réglable; G: masque du faisceau direct; H₁: film vierge; H₂: film impressionné.