

Die Schmelzpunktalternanz der kurzkettigen *n*-Alkane: Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von Propan bei 30 K und von *n*-Butan bis *n*-Nonan bei 90 K**

Roland Boese,* Hans-Christoph Weiß und
Dieter Bläser

Professor Reiner Sustmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Es war wohl A. Baeyer, der 1877 als erster feststellte, daß der Anstieg der Schmelzpunkte der Fettsäuren mit zunehmender Kettenlänge nicht monoton ist wie deren Siedepunkte, sondern daß die Schmelzpunkte der Fettsäuren mit einer geraden Zahl von C-Atomen relativ höher liegen, als die derer mit einer ungeraden Zahl.^[1] Je größer die Kettenlänge, desto geringer sind die relativen Unterschiede. Daß dies auf nahezu^[2] alle α -substituierten und α,ω -disubstituierten *n*-Alkanderivate sowie auf die *n*-Alkane selbst zutrifft, wird heute in fast allen Standardlehrbüchern der Organischen Chemie erwähnt, wobei „Packungseffekte“ als Erklärung angeboten werden. Dies ist insofern berechtigt, als wohl alle physikalischen Eigenschaften, die mit der festen Phase im Zusammenhang stehen, wie Sublimationsenthalpien und Löslichkeiten, eine ähnliche Alternanz aufweisen, hingegen die Eigenschaften der flüssigen Phase mit zunehmender Kettenlänge monoton steigen.^[3]

Von den Verbindungen mit $n=6-24$ (n = Zahl der C-Atome) kristallisieren die geradzahligen Glieder der Reihe der *n*-Alkane bei tiefen Temperaturen in einer triklinen Raumgruppe und ab $n=26$ in einer monoklinen Raumgruppe. Für diese läßt sich eine orthorhombische Subzelle definieren,^[3a] wie sie auch als übergeordnete Zellen für Polyethylen^[4] und gemischte Paraffine^[5] gefunden werden. Die ungeradzahligen *n*-Alkane weisen ab $n=7$ ebenfalls eine trikline, geordnete Modifikation mit orthorhombischer Subzelle auf. Glaskristalline „Rotatorphasen“ mit hexagonaler Symmetrie finden sich unterhalb des Schmelzpunktes für die ungeradzahligen *n*-Alkane mit $n \geq 9$, wobei die Differenz zwischen Phasenumwandlung und Schmelzpunkt mit steigender Kettenlänge immer größer wird; ab $n=22$ existieren für die geradzahligen *n*-Alkane auch hexagonale Modifikationen.

Trotz des lange bekannten Phänomens gibt es nicht einmal für die kurzkettigen ($n < 10$) *n*-Alkane mit triklinem Kristallsystem ein einleuchtendes Erklärungsmuster für die Schmelzpunktalternanz. Kitaigorodski^[6] analysierte die Anordnungen von Schnitten durch die Längsachsen aliphatischer Ketten, wobei er zwischen denen mit trikliner, monokliner und hexagonaler Subzelle unterschied. Bei sehr langen Ketten

führt dies, wie bereits erwähnt, zu den realen Zellen. Weitere Betrachtungen bezogen sich auf parallel zueinander stehende, zylinderförmigen Einheiten, in denen die Molekülhauptachse mit einer Zylinderachse zusammenfällt. Diese Einheiten bilden Schichten, und die Anordnung der Schichten zueinander geben eine einleuchtende Erklärung für die Polymorphie der langkettigen Systeme. Die Frage, warum die kurzkettigen, triklinen *n*-Alkane die Schmelzpunktalternanz aufweisen, ist damit allerdings nicht geklärt. Dies ist offenbar nur möglich, wenn genaue Kristallstrukturuntersuchungen bei gleicher Temperatur vorliegen, um die subtilen Unterschiede herauszufinden, die möglicherweise in den Packungen vorhanden sind. Damit könnte die Dichte des Festkörpers mit den Schmelzpunkten korreliert werden, denn die Dichte steht über die Zahl der van-der-Waals-Kontakte mit den Gitterenergien im Zusammenhang. Diese sind ihrerseits mit den Sublimationsenthalpien korreliert, welche Auswirkungen auf die Schmelztemperatur haben. Leider stehen weder die experimentellen noch die durch Röntgenbeugungsexperimente ermittelten Dichten der kurzkettigen *n*-Alkane mit ausreichender Genauigkeit zur Verfügung.

Die Kristallstrukturen einer geordneten und einer fehlgeordneten Modifikation des Ethans bei -188 bzw. -183°C sind mit ausreichender Genauigkeit beschrieben,^[7] von *n*-Butan mit einem Schmelzpunkt von -138.6°C gibt es drei Modifikationen, eine fehlgeordnete Hochtemperaturphase und zwei koexistierende Tieftemperaturphasen unterhalb -165.2°C , wie Neutronenbeugungsuntersuchungen an Pulvern bei -268 , -208 , -183 und -153°C ergeben haben.^[8] Von Propan sind uns keine Beugungsuntersuchungen am Festkörper bekannt, von *n*-Pantan^[9] gibt es keine Angaben zur Temperatur der Untersuchung, *n*-Hexan^[10] wurde bei -115°C , *n*-Heptan^[11] bei -173°C und *n*-Octan^[9, 12] bei ca. -60°C untersucht. Die Strukturbestimmungen für $n=5, 6, 8$ stammen von Weissenberg-Aufnahmen und für $n=7$ von einem Zweikreisdiffraktometer. Einkristalluntersuchungen an der geordneten Phase des *n*-Nonans gibt es offenbar wegen der unten beschriebenen experimentellen Schwierigkeiten bislang nicht. Aus den vorliegenden Untersuchungen ist nicht erkennbar, ob sich neben den Packungen vielleicht auch die Molekülstrukturen bezüglich der Torsionen um die C-C-Achsen unterscheiden.

Wir haben die Kristallstrukturen in der Reihe der *n*-Alkane von Propan bis *n*-Nonan mit Röntgenbeugung untersucht, wobei die gasförmigen Verbindungen zunächst in einer Hochvakuumlage durch Umkondensieren gereinigt und anschließend bei -196°C in eine angeklebte Lindemann-Kapillare gebracht wurden. Die zugeschmolzenen Kapillaren ließen sich mit einer transportablen Kühlapparatur^[13] auf das Diffraktometer überführen, wo die dort installierte, selbstkonstruierte Tieftemperaturanlage mit offenem Kaltgasstrom die weitere Kühlung übernahm. Die Einkristalle wurden nach der In-situ-Methode mit Hilfe einer rechnergesteuerten Anlage gezüchtet, wobei ein fokussierter CO₂-Laserstrahl entlang der Kapillare geführt wurde.^[14]

Propan hat einen Schmelzpunkt von -190°C und kristallisiert bei noch tieferen Temperaturen, weshalb als Kühlmittel flüssiges Helium eingesetzt werden mußte. Als Mantelstrom zur Vermeidung von Eis an der Kapillare wurde ebenfalls

[*] Prof. Dr. R. Boese, Dipl.-Chem. H.-C. Weiß, D. Bläser
Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen
Fax: (+49) 201-1832535
E-mail: boese@structchem.uni-essen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Autoren danken Herrn Bonk aus der hausinternen Glasbläserwerkstatt, durch dessen Einsatz und Fähigkeiten die Experimente vor allem mit flüssigem Helium zur Kristallisation von Propan möglich waren.

Helium verwendet, die Messung wurde bei -243°C durchgeführt.

n-Nonan geht etwa 3°C unterhalb des Schmelzpunktes von -48.4°C eine Fest-fest-Phasenumwandlung von der „Rotatorphase“ in die gewünschte, geordnete Tieftemperaturphase ein. Gezüchtete Einkristalle in der Rotatorphase zerfielen beim weiteren Abkühlen zu polykristallinem Material. Um direkt in der geordneten Phase zu kristallisieren und dadurch die Hochtemperaturphase zu umgehen, wurde eine ca. 40:60-Mischung von *n*-Pentan zu *n*-Nonan eingesetzt und bei -100°C kristallisiert. Eine derartige Strategie war auch beim Umgehen von plastischen Phasen erfolgreich gewesen.^[15] Ähnliche Versuche, *n*-Decan zu kristallisieren, scheiterten jedoch bislang. Bei der Strukturverfeinerung des *n*-Butans in der Hochtemperaturphase gelang es nicht, die Fehlordnung aufzulösen, woraus hohe anisotrope Versetzungsfaktoren und Restelektronendichte, zu kurze C-C-Bindungsabstände und ein relativ großer *R*-Wert resultierten.^[16] Versuche, einen brauchbaren Einkristall in einer geordneten Tieftemperaturphase durch längeres Tempern bei -183°C zu erhalten, führten nicht zum Erfolg. Alle weiteren Kristallstrukturuntersuchungen waren relativ einfach mit dem beschriebenen Verfahren^[14] durchzuführen.

Eine Übersicht über die Ergebnisse ist in Tabelle 1 zusammengestellt, Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen sind in Lit. [16] aufgeführt. Die Molekülstrukturen weisen innerhalb der Fehlergenauigkeit für alle *n*-Alkane eine planare Anordnung des Kohlenstoffgerüstes auf. Die mittleren $\text{C}(\text{H}_3)\text{-C}(\text{H}_2)$ - und $\text{C}(\text{H}_2)\text{-C}(\text{H}_2)$ -Abstände der untersuchten *n*-Alkane (mit Ausnahme des fehlgeordneten *n*-Butans) betragen beide $1.521(1)$ Å, die mittleren Winkel $\text{C}(\text{H}_3)\text{-C}(\text{H}_2)\text{-C}$ $112.8(1)$ und $\text{C}(\text{H}_2)\text{-C}(\text{H}_2)\text{-C}(\text{H}_2)$ $113.5(1)$; sie repräsentieren somit die röntgenographischen Standardwerte ungestörter *n*-Alkane.

Abbildung 1 zeigt die Schmelztemperaturen der *n*-Alkane und die röntgenographischen Dichten bei -183°C , wobei die des Propans von -243°C auf -183°C hochgerechnet wurde. Es zeigt sich, daß die röntgenographischen Dichten mit den Schmelztemperaturen korreliert sind, wobei für die Dichte des *n*-Butans die Zelldimensionen der geordneten Phase aus den Neutronenpulverdaten bei -183°C verwendet wurden, die Dichte des *n*-Butans in der fehlgeordneten Phase liegt erwartungsgemäß niedriger.^[16]

Erst ab *n*-Hexan weisen die Raumgruppen der *n*-Alkane eine Regelmäßigkeit auf, sie kristallisieren alle in der Raumgruppe $P\bar{1}$, wobei sich in den zentrosymmetrischen, gerad-

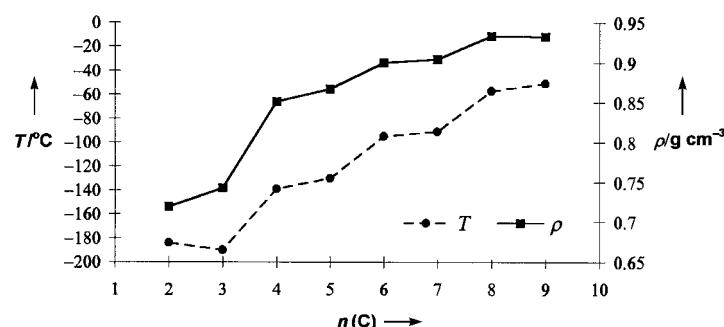


Abbildung 1. Verlauf der Schmelzpunkte [$T/\text{ }^{\circ}\text{C}$] und Dichten [$\rho/\text{g cm}^{-3}$] der *n*-Alkane mit steigender Zahl der C-Atome [$n(\text{C})$].

zahligen *n*-Alkanen jeweils ein Molekül in der Elementarzelle befindet, die C_2 -symmetrischen, ungeradzahligen *n*-Alkane weisen zwei Moleküle in der Zelle auf (Tabelle 1). Die *a*- und *b*-Achsen bleiben mit zunehmender Kettenlänge nahezu gleich, sie sind sogar für die ungeradzahligen *n*-Alkane etwas kürzer als für die geradzahligen, was gegen den Trend spricht, daß die ungeradzahligen *n*-Alkane eine geringere Dichte aufweisen als die geradzahligen. Dieser Effekt wird jedoch durch die deutlichen Unterschiede bei den *c*-Achsen hervorgerufen, welche die geringen Unterschiede bei den anderen beiden Achsen überkompensieren. Exemplarisch sind in Abbildung 2a und 2b die Packungen von *n*-Hexan und *n*-Heptan mit Blick entlang der *a*-Achse dargestellt. Es wird deutlich, daß die CH_2 -Gruppen in die Lücken der benachbarten Ketten greifen, wodurch ein Versatz entlang der *c*-Achse existiert. Die Projektion entlang der Hauptachse der Moleküle (hier nicht dargestellt) zeigt, wie die Ketten der geradzahligen und ungeradzahligen Homologen in den triklinen Zellen nebeneinander angeordnet sind und daß diese sich nicht prinzipiell unterscheiden.

Die *c*-Achse, welche offenbar die Unterschiede in den Zellvolumina und den Dichten hervorruft (Tabelle 1), verläuft in der Vorzugsrichtung entlang der Hauptachse der Moleküle (Abbildung 2a und b); somit sind die Unterschiede in den Packungen (geradzahlig/ungeradzahlig) in dieser Richtung zu suchen. Folglich spielt die Art und Weise, wie die Moleküle nebeneinander gepackt sind, für die Packungsdichte beim Vergleich geradzahliger/ungeradzahliger *n*-Alkane keine Rolle. Die Länge der Moleküle steigt mit jeder CH_2 -Gruppe entlang der Hauptachse um jeweils den gleichen Betrag von 1.268 Å. Somit müssen die intermolekularen Abstände zwischen den Endgruppen, d. h. den CH_3 -Gruppen,

Tabelle 1. Kristallographische Daten der untersuchten Verbindungen.

Zahl der C-Atome	Raumgruppe	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	<i>V</i> [Å ³]	<i>Z</i>	<i>T</i> [°C]	ρ [g cm ⁻³]
2 ^[a]	$P2_1/n$	4.226(3)	5.623(4)	5.845(4)	90	90.41(6)	90	139	2	-188	0.719
3	$P2_1/n$	4.1480(14)	12.612(5)	6.977(3)	90	91.28(3)	90	364.9(2)	4	-243	0.743 ^[b]
4	$P2_1/c$	5.7027(15)	5.5247(15)	8.389(2)	90	115.22(2)	90	239.11(10)	2	-183	0.816
5	$Pbcn$	4.1357(8)	9.025(3)	14.815(5)	90	90	90	553.0(2)	4	-183	0.867
6	$P\bar{1}$	4.1309(7)	4.6963(10)	8.5392(17)	83.398(17)	87.265(15)	75.172(15)	159.05(5)	1	-183	0.900
7	$P\bar{1}$	4.116(2)	4.686(3)	20.348(13)	78.11(5)	81.79(5)	74.25(4)	368.0(4)	2	-183	0.904
8	$P\bar{1}$	4.1230(9)	4.6860(13)	10.974(3)	85.063(22)	83.72(3)	75.10(2)	203.30(9)	1	-183	0.933
9	$P\bar{1}$	4.1180(12)	4.6739(17)	24.693(9)	86.27(3)	87.80(3)	74.52(3)	457.0(3)	1	-183	0.932

[a] Daten für die geordnete Phase aus Lit. [7]. [b] Dichte auf -183°C extrapoliert.

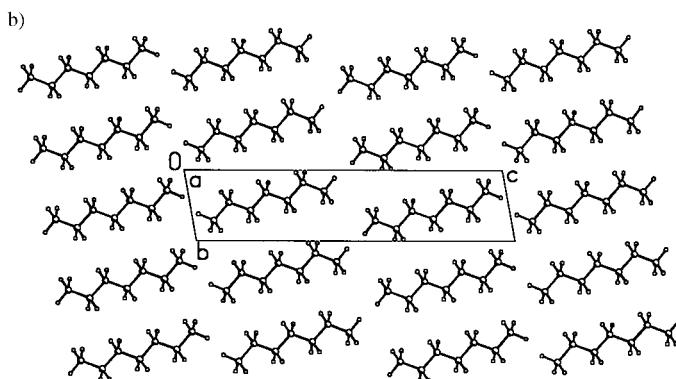
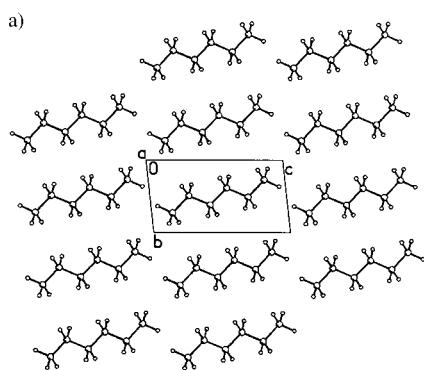


Abbildung 2. Packung von *n*-Hexan (a) und von *n*-Heptan (b) mit Blick entlang der *a*-Achse.

für die Dichtealternanzen verantwortlich sein. Die entscheidende Frage ist nun, warum können sich die Endgruppen der geradzahligen und ungeradzahligen *n*-Alkane nicht auf den gleichen Abstand nähern?

Eine vereinfachte, geometrische Beschreibung in ebener Betrachtungsweise (Abbildung 3) macht die Ursachen deutlich: Die Form eines geradzahligen *n*-Alkans (C_i -Symmetrie) lässt sich zweidimensional in der Ebene der Kohlenstoffatome als Parallelogramm umschreiben, die eines ungeradzahligen *n*-Alkans (C_2 -Symmetrie) als Trapez (Abbildung 3a). Wollte man die Parallelogramme dicht packen, so ergibt sich ein Muster, wie in Abbildung 3b gezeigt ist; analog lassen sich jedoch auch die Trapeze packen (Abbildung 3c). Vergrößert sich die Hauptachse der Moleküle um ein Inkrement von 1.268 Å, wie dies beim Übergang von *n*-Heptan zu *n*-Octan der Fall ist, so sollte, wie in Abbildung 3c gezeigt ist, sich die Fläche (im dreidimensionalen Fall das Volumen) zu diesem Betrag proportional vergrößern. Bei dieser Art der Packung wäre eine monoton steigende Dichte zu erwarten, denn ein Parallelogramm und ein Trapez haben bei gleicher Länge der Mittellinie und gleicher Höhe die gleiche Fläche.

Die endständigen, gegenüberstehenden Methylgruppen versuchen aber, zueinander „auf Lücke“ zu stehen, um somit den kürzesten Abstand zu erhalten, wie dies auch in Abbildung 2a und b deutlich wird. Dazu ist es erforderlich, die Schichten der Parallelogramme gegeneinander zu verschieben (Abbildung 3d, links), und diese Anordnung wird auch für die geradzahligen *n*-Alkane gefunden. Eine ähnliche

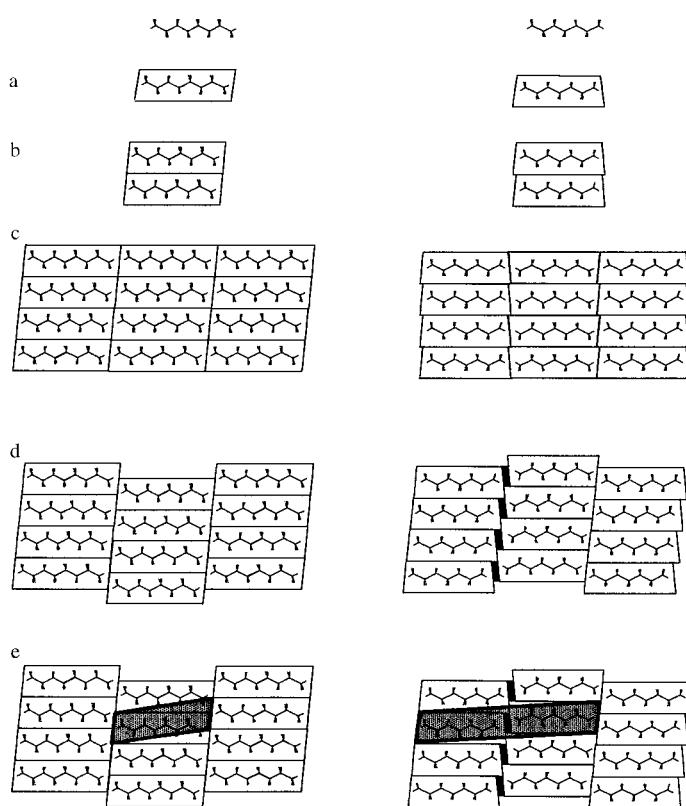


Abbildung 3. a)–e) Schematische Darstellung der Packung geradzahliger (links) und ungeradzahliger *n*-Alkane (rechts) in zweidimensionaler Projektion. Einzelheiten siehe Text.

Verschiebung ist im Trapezmuster jedoch nur auf einer Seite möglich, auf der anderen Seite ergeben sich größere Abstände, und die Methylgruppen stehen auch nicht gegenüber (Abbildung 3d, rechts). Die dadurch entstehenden Lücken (schwarz gekennzeichnet) sind wesentlich größer als die zwischen der rechten und der mittleren Schicht. Die triklinen Zellen sind in der zweidimensionalen Projektion in Abbildung 3e eingezeichnet.

Somit haben die geradzahligen *n*-Alkane an beiden Enden optimale intermolekulare Kontakte, die ungeradzahligen aber nur an einem Ende – am anderen Ende sind die Abstände jeweils größer. Dies führt zu einer weniger dichten Packung bei den ungeradzahligen Alkanen und folglich, wie oben ausgeführt, zu den jeweils niedrigeren Schmelztemperaturen.

In dieser Beschreibung wurde die dritte Dimension außer acht gelassen, tatsächlich sind die Parallelogramme bzw. Trapeze in der Höhe gegeneinander versetzt. Der Versatz ist jedoch bei beiden Reihen geradzahliger/ungeradzahliger *n*-Alkane ähnlich groß, was die Vereinfachung in der zweidimensionalen Darstellung erlaubt.

In Tabelle 2 sind die Abstände der endständigen C-Atome zwischen den Schichten aufgeführt, die bei den geradzahligen *n*-Alkanen wegen der Zentrosymmetrie auf beiden Seiten gleich sind. Bei den ungeradzahligen *n*-Alkanen gibt es unterschiedliche Abstände: Einer entspricht dem der geradzahligen, auf der anderen Seite, wo die Lücken entstehen, ist der Abstand jeweils größer.

Damit sind die Schmelzpunktalternanzen der *n*-Alkane ab Hexan auf einfache und geometrische Weise durch die

Tabelle 2. Intermolekulare Abstände zwischen den terminalen C-Atomen benachbarter Schichten.

Zahl der C-Atome	Abstand 1 [Å]	Abstand 2 [Å]
6	3.623	3.623
7	3.605	3.734
8	3.617	3.617
9	3.606	3.737

schwachen intermolekularen Wechselwirkungen von Methylgruppen erklärt, nicht jedoch die der kürzeren *n*-Alkane und auch noch nicht die der α -substituierten und α,ω -disubstituierten *n*-Alkanderivate, welche zum Teil Abweichungen vom Alternanzmuster aufweisen.^[2] Hierzu sind weitere Strukturuntersuchungen und Packungsberechnungen erforderlich,^[17] an denen wir zur Zeit arbeiten.

Eingegangen am 29. September 1998 [Z12467]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 988–992

Stichwörter: Alkane • Festkörperstrukturen • Packungseffekte • Schmelzpunktalternanz

- [1] A. Baeyer schrieb in den *Ber. Chem. Ges.* **1877**, *10*, 1286: „Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass ausnahmslos ein Glied mit einer unpaaren Anzahl von Kohlenstoffatomen einen niedrigeren Schmelzpunkt hat, als das um ein Kohlenstoffatom reichere, während doch in beiden Reihen die Schmelzpunkte der mit Ausnahme der ersten Glieder steigen. [...] Ob diesen Regelmässigkeiten ein allgemeineres Gesetz zu Grunde liegt, würde sich zunächst wohl am leichtesten durch das Studium der Schmelzpunkte der Amide und Anilide von normalen Fettsäuren ermitteln lassen, und es wäre daher sehr zu wünschen, dass Fachgenossen, welchen das nöthige Material zu gebote steht, unsere Kenntnisse in dieser Richtung erweitern wollten. Ein Gesetz, welches so lauten würde, dass in homologen Reihen von Verbindungen gleicher Constitution der Schmelzpunkt bei unpaarer Kohlenstoffzahl verhältnissmässig niedriger ist als bei paarer, würde unzweifelhaft für die Molekularphysik ein erhebliches Interesse haben und zu Untersuchungen auffordern, ob die Krystallform, Löslichkeit u.s.w. ebenfalls in Beziehung zu der Natur der Zahl steht, welche die Anzahl der Kohlenstoffatome ausdrückt.“
- [2] Ausnahmen bilden die 1-Chlor-, 1-Brom- und 1-Sulfanylalkane, die eine inverse Alternanz aufweisen, sowie *n*-Alkanderivate mit großen terminalen Substituenten wie $(C_6H_5)(CH_3)(HCl^-)N^+$, $(H_{27}C_{13})_2(OH)C$ oder $(C_{10}H_7)(H)(HBr)N^+$ tragen.
- [3] a) A. I. Kitaigorodski, *Molekülkristalle*, Akademie Verlag, Berlin, **1979**; b) F. L. Breusch, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1969**, *19*, 119.
- [4] C. W. Bunn, *Trans Farady Soc.* **1939**, *35*, 482.
- [5] K. B. Wainschtein, S. G. Pinsker, zitiert nach Lit. [3a], Zitat 41.
- [6] A. I. Kitaigorodski, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 802.
- [7] a) G. J. H. van Nes, A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 1947; b) J. P. Amoureaux, F. Foulon, M. Muller, M. Bee, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1986**, *42*, 78.
- [8] K. Refson, G. S. Pawley, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1986**, *42*, 402.
- [9] H. Mathisen, N. Norman, B. F. Pedersen, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 127.
- [10] N. Norman, H. Mathisen, *Acta Chem. Scand.* **1961**, *15*, 1755.
- [11] A. M. Merle, M. Lamotte, S. Risemberg, C. Hauw, J. Gaultier, J. P. Grivet, *Chem. Phys.* **1977**, *22*, 207.
- [12] N. Norman, H. Mathisen, *Acta Chem. Scand.* **1961**, *15*, 1747.
- [13] R. Boese, D. Bläser, N. Niederprüm, T. Miebach in *Organic Crystal Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: J. Garbarczyk, D. W. Jones) Oxford University Press, Oxford, **1991**, S. 109.
- [14] a) R. Boese, M. Nussbaumer in *Organic Crystal Chemistry*, Vol. 7 (Hrsg. D. W. Jones, A. Katrusiak), Oxford University Press, Oxford,

1994, S. 20–37; b) V. R. Thalladi, H.-C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, A. Nangia, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8702.

- [15] J. Benet-Buchholz, T. Haumann, R. Boese, *Chem. Commun.* **1998**, 2003.
- [16] Kristallstrukturanalysen: Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Vierkreisdiffraktometer Nicolet R3, Strukturlösung durch Direkte Methoden (Siemens-SHELXTL-Plus, Version 5.03). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop gegen F^2 verfeinert. Die Wasserstoffatopositionen wurden der Differenz-Fourier-Karte entnommen und frei und isotrop verfeinert. Mit Ausnahme von Propan, das bei -243°C vermessen wurde, wurden alle anderen Messungen bei -183°C durchgeführt. Mittlere C-C-Abstände [\AA] und C-C-C-Winkel [$^\circ$] der vermessenen *n*-Alkane außer *n*-Butan: $C(H_3)-C(H_2)$ 1.521(1), $C(H_2)-C(H_2)$ 1.521(1), $C(H_3)-C(H_2)-C(H_2)$ 112.8(1), $C(H_2)-C(H_2)-C(H_2)$ 113.5(1); für das fehlgeordnete *n*-Butan $C(H_3)-C(H_2)$ 1.517(4), $C(H_2)-C(H_2)$ 1.470(7), $C(H_3)-C(H_2)-C(H_2)$ 113.6(4). a) Propan: Züchtungstemperatur -243°C , Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $2\Theta_{\max} = 60^\circ$, Reflexe gemessen: 1420, unabhängig: 971, davon 794 mit $I > 2\sigma(I)$, 60 Parameter, $R1 = 0.0468$, $wR2 = 0.1206$, Restelektronendichte $+0.34/-0.14 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$ (CCDC-103186); b) *n*-Butan: Züchtungstemperatur -158°C , Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $2\Theta_{\max} = 60^\circ$, Reflexe gemessen: 2358, unabhängig: 693, davon 556 mit $I > 2\sigma(I)$, 19 Parameter, $R1 = 0.1922$, $wR2 = 0.5413$, Restelektronendichte $+1.03/-0.26 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$ (CCDC-103187); c) *n*-Pentan: Züchtungstemperatur -158°C , Raumgruppe $Pbcn$ (Nr. 60), $2\Theta_{\max} = 60^\circ$, Reflexe gemessen: 1774, unabhängig: 804, davon 644 mit $I > 2\sigma(I)$, 48 Parameter, $R1 = 0.0402$, $wR2 = 0.1238$, Restelektronendichte $+0.38/-0.10 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$ (CCDC-103188); d) *n*-Hexan: Züchtungstemperatur: -113°C , Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $2\Theta_{\max} = 60^\circ$, Reflexe gemessen: 1400, unabhängig: 920, davon 789 mit $I > 2\sigma(I)$, 56 Parameter, $R1 = 0.0342$, $wR2 = 0.1076$, Restelektronendichte $+0.33/-0.15 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$ (CCDC-103189); e) *n*-Heptan: Züchtungstemperatur: -110°C , Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $2\Theta_{\max} = 60^\circ$, Reflexe gemessen: 1750, unabhängig: 1674, davon 1388 mit $I > 2\sigma(I)$, 128 Parameter, $R1 = 0.0499$, $wR2 = 0.3756$, Restelektronendichte $+0.39/-0.19 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$ (CCDC-103190); f) *n*-Octan: Züchtungstemperatur: -78°C , Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $2\Theta_{\max} = 60^\circ$, Reflexe gemessen: 1356, unabhängig: 1187, davon 991 mit $I > 2\sigma(I)$ 73 Parameter, $R1 = 0.0386$, $wR2 = 0.1285$, Restelektronendichte $+0.48/-0.15 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$ (CCDC-103191); g) *n*-Nonan: Züchtungstemperatur: -98°C , Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $2\Theta_{\max} = 55^\circ$, Reflexe gemessen: 3288, unabhängig: 2089, davon 1396 mit $I > 2\sigma(I)$, 162 Parameter, $R1 = 0.0468$, $wR2 = 0.1549$, Restelektronendichte $+0.31/-0.15 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$ (CCDC-103192). – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-103186–CCDC-103192“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [17] Die berechneten Gitterenergien [kcal mol^{-1}], zur Vergleichbarkeit umgerechnet pro Molekül, ergeben die gleichen Alternanzen wie die Schmelzpunkte: Propan: -7.504 , *n*-Butan: -8.814 , *n*-Pentan: -11.922 , *n*-Hexan: -14.783 , *n*-Heptan: -16.690 , *n*-Octan: -19.657 , *n*-Nonan: -21.260 . Zur Berechnung wurde das Programm Cerius² (Version 3.5) verwendet. Die experimentellen Koordinaten dienten als Startparameter, und die elektrostatischen Potentiale wurden den AM1-Hamiltonian in MOPAC6 entnommen. Das „Crystal-Packer“-Modul wurde mit den implementierten Dreiding-II-Kraftfeld zur Minimierung der Kristallstrukturen verwendet, um die Gitterenergien zu erhalten.