

aus Chloroform-Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 147° bildeten. Der Rückstand des Filtrats lieferte erst oberhalb 220° Badtemperatur bei 0.02 mm ein Sublimat, das aus der gleichen Substanz bestand. Aus Chloroform flache Nadeln vom Schmp. 148°, in Alkohol, Äther und Aceton wenig, in Chloroform leichter löslich.

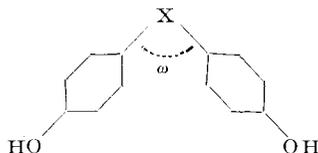
12.695 mg Sbst.: 33.4 mg CO<sub>2</sub>, 7.5 mg H<sub>2</sub>O. — 5.237 mg Sbst.: 4.17 mg BaSO<sub>4</sub>. — 6.5 mg Sbst. in 78.4 mg Campher: Δ = 5.3°.

C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 71.95, H 6.72, S 10.68, Mol.-Gew. 600.4.  
Gef. „ 71.76, „ 6.61, „ 10.94, „ „ 626.

### 151. Rudolf Kohlhaas und Arthur Lüttringhaus: Valenzwinkelstudien, III. Mittel.: Röntgenographische Ermittlung des Bindungswinkels am Schwefelatom in einem Diphenylsulfid-Derivat.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikal. Chemie u. Elektrochemie Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 21. März 1939.)

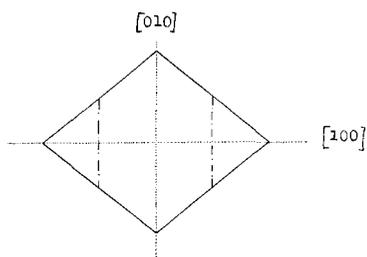
Die Frage nach der Raumbeanspruchung von Ionen, Atomen und Molekülen ist für viele Probleme physikalischer und chemischer Art, z. B. Phasenbeziehungen, Mischbarkeit, Adsorption, Substitution, Reaktionsweise usw. von Bedeutung. Durch Anwendung moderner Methoden zur Strukturbestimmung sind wir über den molekularen Raumbedarf, die Verteilung sowie die Art der Verknüpfung der Ionen und Atome in mancher Beziehung schon weitgehend, wenn auch nicht abschließend unterrichtet. Außer Kernabstand und Wirkungsradius interessiert den Chemiker auch die Richtung der Bindungen, der Valenzwinkel. Die experimentelle Bestimmung dieser Größen kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen, z. B. aus Röntgen- und Elektronen-Interferenzen, aus der Rotationsfeinstruktur im Ultrarot- und Raman-Spektrum. Der Bindungswinkel läßt sich ferner ermitteln aus dem elektrischen Moment, der Kerr-Konstante und der Depolarisation des Streulichtes. Neben diesen physikalischen Verfahren ist erstmalig von A. Lüttringhaus<sup>1)</sup> eine rein chemische Valenzwinkelbestimmung auf ringsynthetischem Wege herangezogen worden, und zwar bei Molekülen folgenden Bauprinzips:



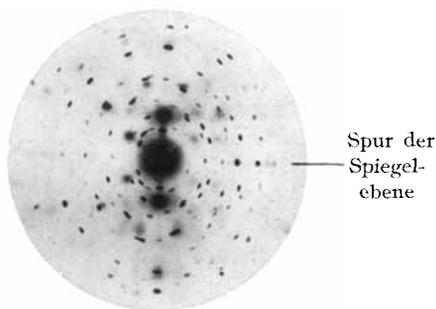
wobei als X beliebige zweiwertige Atome oder Pseudoatome fungieren können. Gelingt die Überbrückung des Abstandes zwischen den *p*-ständigen OH-Gruppen mit einer [CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-Kette, so ist die kleinste Zahl *n*, mit der ein Ringschluß unter möglichst günstig gewählten Bedingungen gerade noch möglich ist, jeweils ein angenähertes Maß für den betreffenden Valenzwinkel. Beim Dioxy-diphenylmethan beträgt *n* = 7<sup>1)</sup>, beim Dioxydiphenylsulfid *n* = 8 (vielleicht ist dabei nach den Ausbeutekurven auch der intramolekulare Ringschluß mit *n* = 7 noch erfolgversprechend; siehe vorstehende Arbeit), während beim Dioxydiphenyläther *n* nachgewiesenermaßen größer als 8 sein muß<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> A. 528, 211, 223 [1937]; B. 72, 887 [1939].

Aus diesem Befund wurde bereits früher<sup>1)</sup> geschlossen, daß der Valenzwinkel am Sauerstoff im vorliegenden Fall größer ist als die Winkel am Schwefel und der Methylengruppe, die selbst nicht sehr verschieden sein können. Durch Isomorphiebetrachtungen im Anschluß an Versuche über Mischbarkeit konnte Lüttringhaus diese Feststellungen noch stützen. Da aber direkte quantitative Angaben über die Winkelgröße mittels dieses Verfahrens, wie schon in der vorhergehenden Arbeit diskutiert wurde, keineswegs gemacht werden dürfen, wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, auf röntgenographischem Wege durch Auswertung relativer Intensitäten eine möglichst eingehende Strukturuntersuchung an einem der Systeme, und zwar dem besonders gut kristallisierten 4.4'-Dioxy-diphenylsulfid-dekamethylenäther durchzuführen. Wenn die erschöpfende Feststellung der Atomlagen wegen des komplizierten Baues des Moleküls und der zunächst noch nicht absolut vermessenen Intensitäten der Reflexe mit diesem ersten Ansatz auch noch nicht vollkommen erreicht werden konnte, so hat die Untersuchung doch einen wertvollen Einblick in die Molekülstruktur gegeben. Sie hat ferner vor allem die gerade für unsere Betrachtungen erwünschten Aufschlüsse über zum Teil noch nicht bekannte interatomare Abstände am Schwefel und dessen Valenzwinkel gegeben. Der Einsatz dieses röntgenographisch gefundenen Winkelwertes in die Ergebnisse der in der I. und II. Mitteilung beschriebenen Versuche<sup>1)</sup> über die relative Ringbildungstendenz hat die Möglichkeit gegeben, auf chemischem Wege auch quantitative Angaben über die Winkel am Kohlenstoff und Sauerstoff in analog gebauten Verbindungen zu erbringen.



Abbild. 1.  
Form der untersuchten Einzelkristalle.



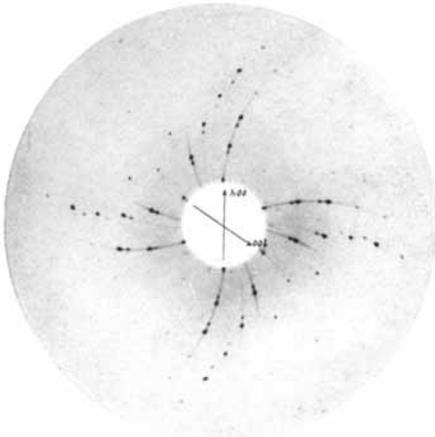
Abbild. 2. Laue-Aufnahme in Richtung der Blättchen-Normale.

Die Untersuchung wurde an dünnen, rautenförmigen Einkristallen, die aus Petroläther anfielen (Abbild. 1), durchgeführt. Außerdem standen zu Anfang auch Krystalle mit sechseckiger Grundfläche (Abbild. 1) zur Verfügung; diese waren aus einer verdünnteren Petrolätherlösung durch langsames Abdunsten erhalten und gaben die gleichen Röntgendiagramme wie die rautenförmigen. Verwendung fanden nur kleine Krystalle mit einem Gewicht  $< 0.1$  mg. Spaltbarkeit wurde nur in Richtung der Halbierenden des spitzen Rhombuswinkels  $[100]$  gefunden. Bei Versuchen in anderen Richtungen zerfielen die Krystalle meist in ziemlich feines Pulver. Zur Ermittlung der Symmetrie und der Abmessungen des Elementarkörpers wurden Laue-, Drehkristall- und Goniometeraufnahmen (Schiebold-Sauter) angefertigt. Z. B. zeigen Abbild. 2 Laue-Symmetrie in Richtung der Blättchennormale,

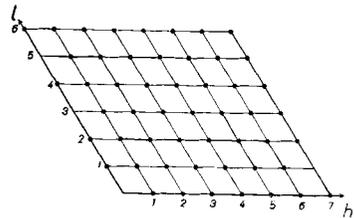
Abbild. 3 und 4 die Symmetrie in dazu senkrechten Richtungen in Form von Goniometeraufnahmen und deren Übertragungen in das reziproke Gitter. Krystallklasse ist somit  $2/m$  ( $C_{2h}$ ). Die systematische Auslöschung der  $(0k0)$

für ungerade  $k$  deutet auf die Raumgruppe  $P 2_1/m$  ( $C_{2h}^2$ ) hin; an ungeradzahligem Basis-Interferenzen konnte stets nur  $(001)$  beobachtet werden (Abbild. 3 und 4).

Von den  $(0kl)$  fehlen die mit nicht geradem  $k$  (Abbild. 4); diese Auslöschung tritt bei den

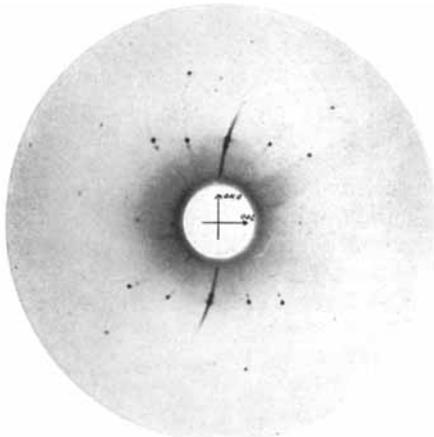


Abbild. 3a. Schiebold-Sauter-Aufnahme  $[010]_0$  Kupfer-K-Strahlung.

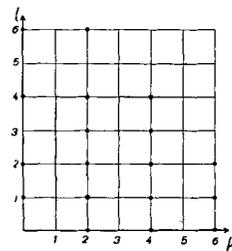


Abbild. 3b.

anderen  $(hkl)$  nicht auf. Durch den Bau des Moleküls bzw. durch die Moleküllagen sind diese Auslöschungen noch zu erklären. Als charakteristische Größen für die Elementarzelle gelten die folgenden Werte:



Abbild. 4a. Schiebold-Sauter-Aufnahme  $[100]_0$  Kupfer-K-Strahlung.



Abbild. 4b.

$$\left. \begin{array}{l} a = 11.99 \text{ \AA} \\ b = 9.644 \text{ \AA} \\ c = 10.93 \text{ \AA} \\ \beta = 56.96^\circ \end{array} \right\} \pm 0.2 \%$$

$$\begin{aligned} d_{20^\circ} &= 1.094 \pm 1\% (*) \\ z &= 1.96 \approx 2 \text{ Moleküle.} \end{aligned}$$

\*) Schwebemethode.

Zur Unterbringung der beiden Moleküle wird somit in  $P 2_1/m$  eine zweizählige Lage verlangt, wobei noch der Befund der Spaltungsversuche und die hohe Intensität der  $(020)$ -Interferenz, die etwa  $2^{1/2}$ -mal so stark ist wie die

nächst stärkste von [100] berücksichtigt werden müssen. Das führt auf die Lagen  $(x^{1/4}z)$  und  $(x^{3/4}z)$  mit der Punktsymmetrie  $C_s$ ; hierdurch treten zusätzliche Auslöschungen nicht auf.

Zur weiteren Strukturaufklärung wurde die Fourier-Analyse nach A. L. Patterson<sup>2)</sup> benützt, welche ohne Voraussetzungen arbeitet und in dieser Beziehung der von W. H. Bragg<sup>3)</sup> eingeführten Fourier-Analyse zur Bestimmung von Krystallstrukturen überlegen ist. Das Prinzip der Patterson-Analyse soll im folgenden kurz beschrieben werden. In der Braggschen Methode wird die räumliche Elektronendichte der die Röntgenstrahlen streuenden Elektronen der einzelnen Atome wegen des räumlich periodischen Krystallbaues dargestellt durch eine dreifachperiodische Fourier-Reihe, deren Koeffizienten aus den Intensitäten der Interferenzen bis auf das Vorzeichen zu ermitteln sind. Auf diese Weise erhält man direkt aus der Lage der Häufungsstellen der Elektronendichte im Raum die jeweiligen Atomkoordinaten  $(x, y, z)$ . Zur Verminderung der Rechenarbeit und der Schwierigkeit der Intensitätsbestimmung für alle  $(hkl)$  wird statt der dreieine zweidimensionale Reihenentwicklung vorgezogen, wobei dann die Elektronendichte auf eine Ebene projiziert erscheint. Projektionen nach mehreren Richtungen gestatten dann die einwandfreie Ermittlung der Atomkoordinaten  $(x, y, z)$ . Für Oxalsäure-Dihydrat (monokline Symmetrie) z. B. lautet der mathematische Ausdruck für die Projektion der Elektronendichte längs der  $y$ -Achse auf die  $(x-z)$ -Ebene<sup>4)</sup>:

$$\rho(x, z) = \frac{1}{a \cdot c \cdot \sin \beta} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{z=-\infty}^{+\infty} F(h0l) \cos 2\pi \cdot \left( \frac{hx}{a} + \frac{lz}{c} \right),$$

worin  $F(h0l)$  noch aus der gemessenen Intensität  $J$  mit Hilfe der Beziehung

$$J(h0l)_{\text{gem.}} = K \cdot F^2(h0l)$$

zu ermitteln ist und  $K$  jeweils eine aus mehreren Faktoren bestehende Zahl ist. Die Vorzeichenbestimmung von  $F(h0l)$  muß nun aus einer angenommenen, wahrscheinlichen Struktur erfolgen. Die Genauigkeit des Endergebnisses wird aber durch diese Annahme nicht beeinträchtigt. Abbild. 5 stellt das Elektronendichte-Diagramm für Oxalsäure-Dihydrat nach J. M. Robertson und J. Woodward<sup>5)</sup> dar.

Patterson verwendet bei seiner Fourier-Analyse als Koeffizienten der Reihe nicht die  $F$ -Werte, sondern direkt die  $F^2$ -Werte, womit augenscheinlich die Mühe der Vorzeichenbestimmung entfällt. Man erhält dann zwar ähnliche Diagramme wie in Abbild. 5 abgebildet, aber deren Interpretation ist anders. Die Maximalwerte in der Patterson-Projektion stellen nicht mehr Zentren großer Elektronendichten dar, sondern sie entsprechen in ihrer Entfernung vom Nullpunkt dem Betrage und der Richtung nach (aber nicht nach der Lage!) interatomaren Ab-

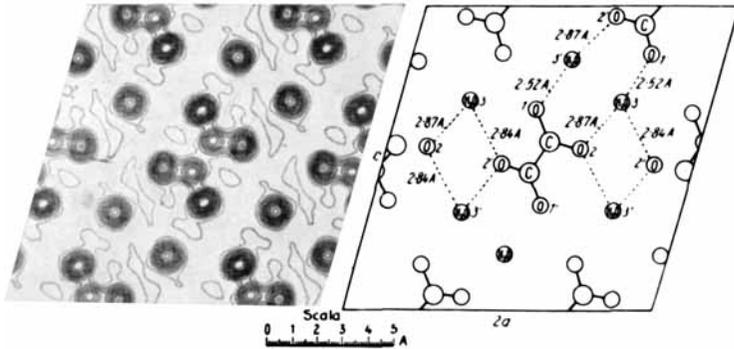
<sup>2)</sup> Physic. Rev. **46**, 372 [1934]; Ztschr. Kristallogr. **90**, 543 u. 517 [1935].

<sup>3)</sup> Philos. Transact. Roy. Soc. London, A. **215**, 253 [1915]; The crystalline state, Vol. I, 221 [1933].

<sup>4)</sup> In der allgemeinen Formel treten außer den  $\cos$ - noch  $\sin$ -Glieder auf, die in diesem Fall wegen des Vorhandenseins von Symmetriezentren in der Struktur wegfallen.

<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London **1936** II, 1817.

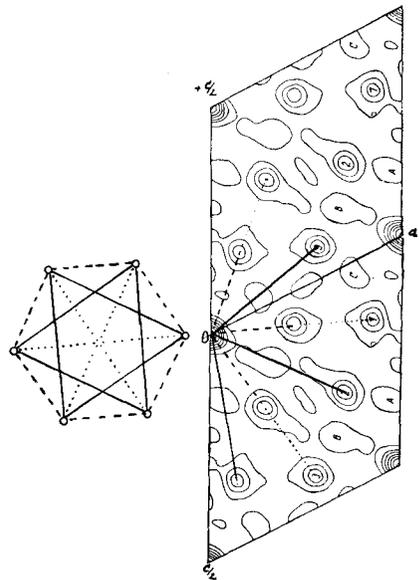
ständen. Bei Verwendung der Theorie der Ebenengruppen können dann außerdem die entsprechenden Atomkoordinaten (entsprechend den Atomlagen) bestimmt werden. Da die Höhe der Maxima dem Produkt der Ordnungszahlen der Atome, die der Vektor verbindet, und der Häufigkeit im Auftreten dieses



Abbild. 5. Elektronendichte-Projektion von Oxalsäure-Dihydrat auf die  $(x-z)$ -Ebene nach Robertson und Woodward (s. Anm. 4). Die  $x$ - und  $z$ -Koordinaten sind dem Diagramm direkt zu entnehmen. Im rechten Teil sind die den Maximalwerten des Diagramms entsprechenden Atome schematisch eingezeichnet.

Vektors proportional ist, werden bei vielen Atomen im Molekül nur die Abstände zwischen den schweren Atomen aufgelöst, während die anderen unterdrückt werden; dadurch ist der Anwendung dieser Methode zwar eine gewisse Grenze gesetzt, sie bietet aber gerade dadurch vielfach besonders klare Übersichten über die Abstände und relativen Richtungen hervorgehobener Atome im Molekül. Abbild. 6 zeigt an dem auf Patterson<sup>2)</sup> zurückgehenden Beispiel des Hexachlorbenzols die Zuordnung der zu den größten Maximalwerten gehörenden Vektoren zu den Chlorabständen nach Maßgabe der entsprechenden Richtungen und Häufigkeit. Für die niederen Maxima folgt die Zuordnung zu den Kohlenstoffatomen entsprechend. Aus dem Diagramm sind dann die direkten  $(x, z)$ -Koordinaten der Chlor- und Kohlenstoff-Atome noch leicht ableitbar.

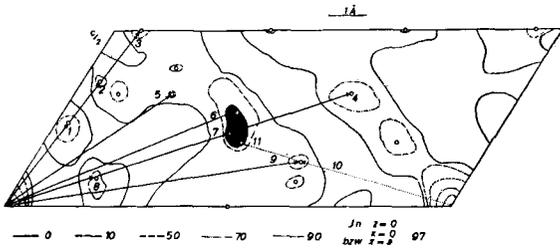
Die Patterson-Analyse ist bei der Bestimmung anorganischer Strukturen schon mehrfach mit Erfolg verwendet



Abbild. 6. Patterson-Projektion von Hexachlorbenzol (s. Anm. 2). Schematische Zuordnung der höchsten Maxima zu den Chlorabständen; die Chloratome links sind als Kreise, die Kohlenstoffatome nicht eingezeichnet.

worden<sup>6)</sup>; auch bei organischen Strukturen hat sie bereits interessante Ergebnisse gezeitigt, z. B. beim Insulin<sup>7)</sup> und 1.8-Dimethyl-picen  $C_{24}H_{18}$ <sup>8)</sup>.

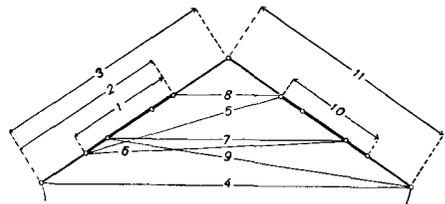
Trotz der Vielzahl interatomarer Abstände im 4,4'-Dioxy-diphenylsulfid-dekamethylenäther wurde wegen des Hervortretens einiger weniger, besonders ausgezeichnete Atome im Molekül die Patterson-Analyse angewendet; bei dieser darf im vorliegenden Falle wegen der Moleküllagen mit der Punktsymmetrie  $C_s$  die verhältnismäßig einfache Untersuchung mit



Abbild. 7. Patterson-Projektion der Ebenen (h0l) auf die Ebene (010).

relativen Intensitäten als erfolgversprechend angesehen werden. Als Koeffizienten der Patterson-Reihe dienen in dieser Untersuchung die Größe Intensität/Lorentz-Faktor<sup>9)</sup>; eine Absorptionskorrektur wurde nicht angebracht. Die Intensitäten wurden visuell geschätzt bei Verwendung eines Schwärzungskeils mit 22 Schwärzungsstufen. Hierzu verwendet wurden die Goniometeraufnahmen und die Intensitäten der Reflexe auf gleichen Filmabstand bezogen. Als Vergleich dienten die photometrierten Drehkrystallaufnahmen und ferner die Intensität der  $\beta$ -Interferenzen, die zur Intensität der  $\alpha$ -Werte im bekannten Verhältnis steht.

Abbild. 7 stellt die Patterson-Projektion von [010] dar; die Null-Gebiete enthalten noch negative Werte. Das schwarz gezeichnete Gebiet konnte bei Verwendung geschätzter Intensitätswerte nicht besser aufgelöst werden. Für die Auswertung wurde die Annahme gemacht, daß hier mehrere Maximalwerte eng beieinander liegen. Die Höhe der Maximalwerte schwankt in allen Fällen nur wenig um den Betrag 15, so daß es nicht möglich ist, aus einer Stufung der Höhen allein auf entsprechende interatomare Abstände zu schließen (z. B. auf die Abstände der schwereren Atome als Kohlenstoff, S—S, S—O, O—O), wodurch die Auswertung dieser an sich schon komplizierten Projektion er-



Abbild. 8. Vektor-Schema.

<sup>6)</sup> z. B.: J. Fankuchen, Ztschr. Kristallogr. **94**, 212 [1936]; P. Kokkoros, Ztschr. Kristallogr. **96**, 417 [1937]; **99**, 38 [1938]; T. F. Gaskell, Ztschr. Kristallogr. **96**, 203 [1937]; Ssu-Mien Fang, Ztschr. Kristallogr. **99**, 1 [1938]; A. F. Wells, Ztschr. Kristallogr. **99**, 367 [1938]; D. Harker, Journ. chem. Physics **4**, 381 [1936]; H. Brasseur u. L. Pauling, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2886 [1938].

<sup>7)</sup> D. Crowfoot, Procecd. Roy. Soc. London A **164**, 580 [1938]; D. M. Wrinch, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2005, 2247 u. 3099 [1938]. Siehe auch die Diskussion in Nature **143**, 73—76 [1939]. <sup>8)</sup> G. Giacomello, Ztschr. Kristallogr. **99**, 89 [1938].

<sup>9)</sup>  $\left( \text{Lorentz-Faktor} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \right)$ .

schwert ist; sie wird indessen durch folgende Tatsache möglich: die Vektoren 1, 2, 3 und 8, 7, 4 sind jeweils gleichgerichtet, was nicht ohne weiteres zufällig sein kann. Beachtet man ferner die in der anderen Halbebene liegenden und hier nur gestrichelten Vektoren 10 und 11 (der dem Vektor 2 entsprechende fehlt hier), so kann ihre Zusammensetzung entsprechend dem Schema der Abbild. 8 erfolgen, in welches dann noch die übrigen bezifferten Vektoren hineinpassen. Die in der Projektion noch vorhandenen nicht bezifferten Vektoren lassen sich zwanglos — allerdings nicht eindeutig — in die Methylenkette einordnen oder als Vektoren zwischen Atomen benachbarter Moleküle deuten. Das Fehlen weiterer Maxima, die zu erwarten wären, ist mit sehr großer Wahrscheinlichkeit in der Verwendung geschätzter Intensitäten und in einem möglicherweise zu zeitigen Abbrechen der Fourier-Reihen zu suchen.

Aus den Abmessungen der interatomaren Abstände im Schema geht hervor, daß dem Molekül die Eigensymmetrie  $C_2$  zukommt. Dieser Schluß gilt zunächst nur innerhalb der methodischen Genauigkeit; er wird aber später durch die Patterson-Projektion von [100] bestätigt (s. u.). Für die Ebene der Benzolringe folgt damit eine zur (x-z)-Ebene orthogonale Lage; die Möglichkeit, daß die Benzolringe direkt in der (x—z)-Ebene liegen, muß schon aus rein sterischen Gründen ausscheiden (s. auch A. H. Stuart<sup>10</sup>). Wenn also zunächst von der genauen Lage der Dekamethylenkette abgesehen wird, die auch glücklicherweise für unsere Fragestellung keine Rolle spielt, kann der Bau des Molekülrumpfes durch die Abstände zwischen dem Schwefel- und den Sauerstoff-Atomen als bestimmt angesehen werden. Die folgende Zusammenstellung enthält für die Vektoren 1—4 eine nähere zahlenmäßige Kennzeichnung.

	Länge in Å	Neigung gegen a-Achse
1	2.76	51.2°
2	4.15	51.3°
3	5.86	50.7°
4	9.74	17.3°

Vektor 1 entspricht dem Durchmesser des Benzolringes ( $\pm 0.06$  Å), für den am Durol<sup>11</sup>) der Wert 2.76 Å, am Resorcin<sup>12</sup>) 2.78 Å und am Anthracen und Naphthalin<sup>13</sup>) 2.82 Å gefunden wurden. Aus 1.2 ergibt sich der Abstand  $C_{\text{arom}}-\text{O}$  zu  $1.39 \pm 0.03$  Å, während am Resorcin von Robertson<sup>12</sup>) 1.36 Å für  $C_{\text{arom}}-\text{OH}$  ermittelt wurde. Die Übereinstimmung in beiden Fällen ist sehr gut. Aus 1, 2, 3 folgt der bislang noch nicht bekannte Abstand  $C_{\text{arom}}-\text{S}$  mit  $1.71 \pm 0.04$  Å; der Abstand  $C_{\text{aliph}}-\text{S}$  ist erwartungsgemäß größer (nach Elektronenbeugungs-Untersuchungen); D. P. Stevenson und J. Y. Beach<sup>14</sup>) finden  $1.78 \text{ Å} \pm 0.03$  am Dimethyldisulfid, L. O. Brockway und A. O. Jenkins<sup>15</sup>)  $1.82 \text{ Å} \pm 0.03$  am Dimethylsulfid. Für den Valenzwinkel am Schwefel ergibt sich aus der Richtung und der Länge der Vektoren 3 und 4 (s. Abbild. 7 und 8) und obige Zusammenstellung)  $112.4 \pm 1.5^\circ$ . Vektor 4 entspricht dem Abstand O—O, der somit mit der a-Achse einen Winkel von  $17.3^\circ$  bildet.

<sup>10</sup>) Molekülstruktur, Berlin 1934, und Ztschr. physik. Chem. B **36**, 155 [1937].

<sup>11</sup>) B. W. Robinson, Proceed. Roy. Soc. London A **141**, 594 [1933]; A **142**, 659 [1933].

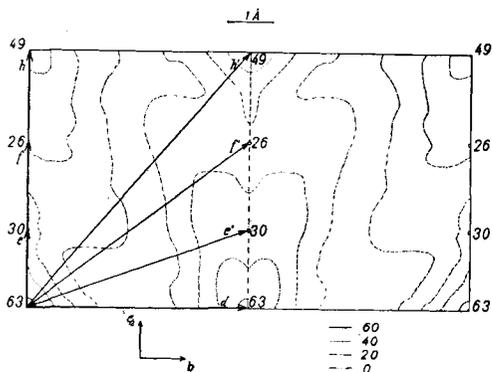
<sup>12</sup>) J. H. Robertson, Proceed. Roy. Soc. London A **157**, 79 [1936].

<sup>13</sup>) J. M. Robertson, Proceed. Roy. Soc. London A **142**, 333 [1933]; A **146**, 674 [1934].

<sup>14</sup>) Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2872 [1938].

<sup>15</sup>) Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2036 [1936].

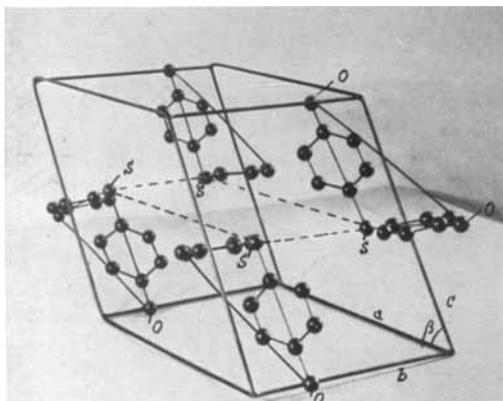
Um noch zu prüfen, ob die Moleküle tatsächlich in der (x—z)-Ebene liegen, wurde die Patterson-Projektion von [100] ausgerechnet. Nach dem Bau und der Lage des Moleküls zu urteilen, ist schon im voraus mit einer gewissen Komplikation dadurch zu rechnen, daß sich sehr viele interatomare Abstände wegen ihrer Lage in der Projektion überdecken und somit die Identifizierung der Maxima erschweren; andererseits werden die Maximalwerte längs bestimmter Linien, deren Abstand voneinander  $b/2$  sein muß, liegen müssen. Diesen Erwartungen entspricht die Projektion (Abbild. 9) tatsächlich und bestätigt somit die bislang abgeleiteten Ergebnisse. Die Maxima liegen längs der z-Richtung auf Parallelen mit dem Abstand  $b/2$ .



Abbild. 9. Patterson-Projektion der Ebenen (0kl) auf die Ebene (100).

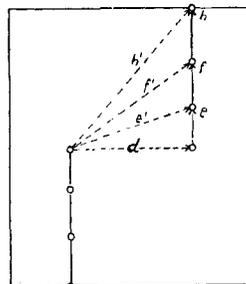
Längs dieser Geraden wird das Null-Niveau nirgends erreicht. Das ziemlich breite Nullgebiet selbst enthält kaum und dann nur ganz nahe bei Null gelegene negative Werte. Der Vektor  $d$  entspricht dem Abstand der Molekülebenen (und auch

Abbild. 10. Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle mit eingezeichneter Zwischen-ebene. Die Dekamethylenkette ist durch einen Draht ersetzt.



Abbild. 10. Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle mit eingezeichneter Zwischen-ebene. Die Dekamethylenkette ist durch einen Draht ersetzt.

S = Schwefel- } Atome.  
O = Sauerstoff- }



Abbild. 11.

dem Abstand der Spiegelebenen); die Vektoren  $e, e'$  usw. sind erwartungsgemäß komplexer Natur; d. h. die zu ihnen gehörenden Maximalwerte sind zwar reell, sind aber durch die vielen nicht sehr verschiedenen, sich in der Projektion überdeckenden interatomaren

Abstände nicht eindeutig bestimmten interatomaren Abständen zuzuordnen. Die aus den beiden Projektionen resultierende wahrscheinlichste Moleküllage in der Elementarzelle ist in Abbild. 10 dargestellt; in Abbild. 11 ist eine entsprechende Projektion auf (100) mit eingezeichneten interatomaren Abständen zu finden. Nach dem Schema der Abbild. 11 wären  $e, f, g$  der Reihe

nach aufzufassen als Projektionen z. B. des Abstandes  $C_{arom}-S$ , von Abständen in der Methylenkette und der im nicht auflösbaren Gebiet von Abbild. 7 endenden Vektoren; diese Zuordnung ist indes zunächst nur möglich und nicht zwingend. Trotz dieser Unsicherheit, die sich auch durch eine genaue Intensitätsmessung kaum beheben läßt, ist eine zuverlässige Folgerung möglich; denn in der in Abbild. 9 wiedergegebenen Projektion ist die Bestätigung der vorher abgeleiteten Aussagen zu erblicken.

Das in Abbild. 10 gezeichnete Modell gestattet auch die Erklärung der auf S. 899 erwähnten speziellen Auslöschungen. Durch die eingezeichnete Zwischen-Netzebene, in welcher die stark streuenden Schwefelatome liegen, kommt die Schwächung der ungeraden (001) zustande. Da die beiden in der Elementarzelle vorhandenen Moleküle zueinander zentro-symmetrisch liegen, kommt hierdurch die Schwächung der (hkl) für ungerade  $k$  zustande, was indessen wegen des komplizierten Molekülbaues nur für  $h=0$  beobachtet ist.

Aus Abbild. 10 geht ferner hervor, daß das Gitter des 4,4'-Dioxy-diphenylsulfid-dekamethylenäthers den typischen Bau eines Schichtengitters hat. Schon die ausgezeichnete blättchenförmige Gestalt der Einkristalle weist auf Molekülschichten senkrecht zur Blättchenebene hin. Wegen des Vorhandenseins der Dekamethylenkette kommt der Schichtencharakter in dieser Richtung undeutlicher zum Ausdruck. Die einzelnen Molekülschichten treten jedoch mit großer Deutlichkeit parallel zur ( $x-z$ )-Ebene hervor. Infolge des großen Abstandes der Schichten sind die zwischen ihnen vorhandenen, den Zusammenhalt bewirkenden Dispersionskräfte nur gering; die Spaltbarkeit der Krystalle längs dieser Schichten muß somit auffällig sein, wie auch durch entsprechende Versuche sichergestellt ist (s. S. 898).

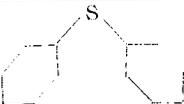
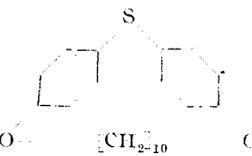
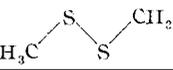
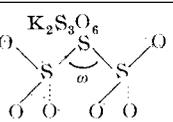
#### Zusammenfassung und Schluß.

Die folgende Tafel enthält eine Zusammenstellung der bisher bekannten Valenzwinkel am Schwefelatom.

Zunächst ist die nahe Übereinstimmung der durch ganz verschiedene Verfahren an so ähnlichen Molekülen, wie Diphenylsulfid und 4,4'-Dioxydiphenylsulfid-dekamethyläther bestimmten Winkelwerte auffallend, deren absolute Größe somit außer Zweifel steht. Da sich die Messungen von Sutton und Hampson auf gelöste Moleküle, unsere dagegen auf Moleküle im Krystallverband beziehen, muß geschlossen werden, daß in diesen Fällen jedenfalls eine Abweichung in der Größe der Valenzwinkel für Moleküle in verschiedenen Aggregatzuständen, die nach H. A. Stuart<sup>10)</sup> bis zu  $10^\circ$  betragen kann, als innerhalb der methodischen Fehlergrenze betrachtet werden muß. Die in der Tafel erkennbare Inkonzanz des Schwefelvalenzwinkels hängt somit in der Hauptsache von der Art des jeweiligen Substituenten ab und ist im Anschluß an die Hinweise Stuarts<sup>10)</sup> folgendermaßen deutbar:

Nach der von Slater und Pauling<sup>10)</sup> entwickelten wellenmechanischen Theorie der chemischen Bindung beträgt der Valenzwinkel am Schwefel  $90^\circ$  bei Annahme von keinerlei Anziehungs- oder Abstoßungskräften zwischen den Substituenten; diese befinden sich also in Lagen minimaler potentieller Energie. Wenn nun doch größere Winkel als  $90^\circ$  experimentell sichergestellt sind, so kann diese Winkelspreizung am zwanglosesten dadurch erklärt werden, daß der Abstand der Substituenten kleiner ist, als dem Minimum der potentiellen Energie entspricht, und somit die Abstoßungskräfte wirksam werden. Der  $90^\circ$ -Winkel wird dann solange vergrößert, bis die Abstoßungskräfte durch die entgegenwirkenden Biegungskräfte kompensiert werden. Wegen der

verschiedenen Wirkungsradien der jeweiligen Substituenten ist somit klar, daß konstante Valenzwinkel auch gar nicht zu erwarten sind. Der Unterschied in der Winkelgröße für Schwefelwasserstoff und für das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Molekül ist somit hauptsächlich auf die verschiedenen Wirkungsradien der Substituenten zurückzuführen.

Molekül	Valenzwinkel	Bestimmungsmethode
	$113^{\circ} \pm 3^{\circ}$	Elektr. Moment <sup>16)</sup> ; Sutton u. Hampson <sup>17)</sup>
	$112.4^{\circ} \pm 1.5^{\circ}$	Röntgen-Interferenzen; Kohlhaas u. Lüttringhaus
	$92^{\circ} 20'$ $92^{\circ}$	Ultrarot- } Spektrum; Cross <sup>18)</sup> s. Raman- } K. W. F. Kohlrausch <sup>19)</sup>
	$103^{\circ} \pm 2^{\circ}$	Elektronen-Interferenzen; Stevenson u. Beach <sup>14)</sup>
	zwischen $100^{\circ}$ und $110^{\circ}$	Elektronen-Interferenzen; Brockway u. Jenkins <sup>15)</sup>
	$107^{\circ} \pm 3^{\circ}$	Elektronen-Interferenzen; Stevenson u. Beach <sup>14)</sup>
Rhombischer Schwefel (S <sub>8</sub> )	$105^{\circ}$	Röntgen-Interferenzen; B. E. Warren u. J. T. Burwell <sup>20)</sup>
	$103^{\circ}$	Röntgen-Interferenzen; W. H. Zachariasen <sup>21)</sup>

Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, daß die röntgenographische Untersuchung über die Struktur des 4,4'-Dioxy-diphenylsulfid-dekamethylenäthers zu bemerkenswerten Ergebnissen über den Bau des Moleküls geführt und neue Aufschlüsse über Valenzwinkel und Atomabstände an homöopolar gebundenem Schwefelatom gegeben hat. Wenn auch die vollkommene Struktur des kompliziert gebauten Moleküls infolge der Unbestimmtheit der Lage der Dekamethylen-Kette noch nicht bekannt ist, so können die mitgeteilten Ergebnisse innerhalb der durch die Verwendung geschätzter Intensitäten bedingten Fehlergrenze doch als sicher angesehen werden. Eine weitere Bearbeitung der angeschnittenen Fragen behalten wir uns vor.

<sup>16)</sup> Ältere Angaben sind nach diesem Ergebnis überholt und nicht mehr mit aufgeführt. <sup>17)</sup> L. E. Sutton u. L. O. Hampson, Trans. Faraday Soc. **31**, 945 [1935].

<sup>18)</sup> H. Spomer, Molekülspektren, Berlin 1936.

<sup>19)</sup> Smekal-Raman-Effekt, Ergänzungsband, Berlin 1938.

<sup>20)</sup> Journ. chem. Physics **3**, 6 [1935].

<sup>21)</sup> Journ. chem. Physics **2**, 109 [1934].