

126. Hans v. Dietrich und Friedrich Cramer: Über Einschlußverbindungen, VII. Mittel.*): Zur Struktur der Jodketten in Kanal-Einschlußverbindungen

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 29. Januar 1954)

Die Struktur der hexagonalen α -Dextrin-Jod-Einschlußverbindung wird auf röntgenographischem Wege untersucht. Die Fourier-Analyse der eindimensionalen Schichtlinien ergibt das Vorliegen von linearen Jodketten, in denen die Jodatome einen Abstand von 3.06 Å haben. Die Kettenlänge der Jodketten beträgt etwa 15 Atome.

Zur Struktur der Jodketten in der Kanal-Einschlußverbindung α -Dextrin-Jod

Nach den bisherigen Untersuchungen an dieser Einschlußverbindung^{1,2)} stand fest, daß das Jod in geraden Ketten in das pseudohexagonale α -Dextrin-Wirtsgitter eingebaut ist**). Für die Identitätsperiode innerhalb einer solchen Jodkette ergab sich dabei $m \times 3.06$ Å, wobei für m der Wert 1 als wahrscheinlich angenommen wurde. Unter Zugrundelegung des sich für $m = 1$ ergebenden Modells, das in Abbild. 1e dargestellt ist, wurden auch noch Berechnungen der Lichtabsorption ausgeführt³⁾ mit dem interessanten Ergebnis, daß die Lichtabsorption von der Länge der Jodketten abhängig ist und daß das Absorptionsmaximum der blauen Jodaddukte nach dieser Rechnung auf eine durchschnittliche Länge der Jodketten von ungefähr 14 Jodatomen schließen läßt.

Im folgenden wird nun versucht, auf röntgenographischem Weg näheren Aufschluß über die Struktur und Länge der Jodketten zu erhalten. An Hand von Berechnungen der Röntgenstreuung werden zunächst die einfachsten in Frage kommenden Modelle der Jodketten (s. Abbild. 1a–e) diskutiert. Dasjenige Modell, das die beste Übereinstimmung mit dem Experiment liefert, wird dann den Berechnungen zugrunde gelegt, die zur Abschätzung der Kettenlänge notwendig sind.

Wenn man annimmt, daß sich die Jodmoleküle beim Aufbau der Einschlußverbindung nur lose aneinanderlagern, so daß sich Bindungsradius und van-der-Waals-Radius nur wenig ändern, so erfordert dies eine Identitätsperiode in Kettenrichtung von mindestens $2 \times 3.06 = 6.12$ Å. In diesem letzteren Fall erhält man dann eine ebene Zickzack-Kette von J_2 -Molekülen wie sie in Abbild. 1a dargestellt ist. Um der intermolekularen Wechselwirkung etwas Rechnung zu tragen, wurde für dieses Modell a eine kleine Vergrößerung des intramolekularen Abstands von 2.66 Å (im normalen J_2 -Molekül)

*) VI. Mittel.: F. Cramer, Chem. Ber. **80**, 1582 [1954].

***) Es existiert außerdem eine Modifikation in rhombischen Nadeln, die von W. J. James u. D. French, Iowa Acad. Sci. **59**, 197 [1952], untersucht wurde. Sie enthält, auch nach unseren Feststellungen, keine Jodketten.

1) F. Cramer, Chem. Ber. **84**, 855 [1951]; Naturwissenschaften **38**, 188 [1951].

2) C. D. West, J. chem. Physics **15**, 689 [1947]; **17**, 219 [1949]; **19**, 1432 [1951].

3) F. Cramer u. W. Herbst, Naturwissenschaften **39**, 256 [1952].

auf 2.70 Å und eine geringe Verkleinerung des intermolekularen Abstands von 4.30 Å auf 4.25 Å angenommen. Der „Bindungswinkel“ zwischen intra- und intermolekularer Bindung beträgt dann 117.7°.

Falls man eine lineare Anordnung der Jodatome annimmt, so müssen sich die Abstände – verglichen mit dem normalen J₂-Molekül – stark ändern, da sich dann die Gesamtlänge des Moleküls von 6.96 Å auf 6.12 Å verkleinert. Bei einer solchen linearen Struktur sind nun zwei Grenzfälle möglich, die in Abbild. 1 b und 1 e wiedergegeben sind. In Modell b ist der intramolekulare Abstand ganz der gleiche wie im J₂-Molekül, also 2.66 Å, während in Modell e intra- und intermolekulare Abstände vollständig angeglichen sind, so daß eine Atomkette mit gleichbleibendem Atomabstand von 3.06 Å entsteht.

Zwischen Modell b und Modell e werden noch die zwei in Abbild. 1 c und d wiedergegebenen Zwischenstufen diskutiert, bei denen also intra- und intermolekulare Abstände nur teilweise angeglichen sind. Bei Modell c wurde als intramolekularer Abstand 2.77 Å, bei Modell d 2.86 Å angenommen.

Aus Röntgenaufnahmen, die mit stehendem Kristall⁴⁾ und mit (gefiltertem) Primärstrahl senkrecht zur Basis der pseudo-hexagonalen Drillinge gemacht wurden, gehen sofort die vorkommenden Achsenrichtungen der Jodketten

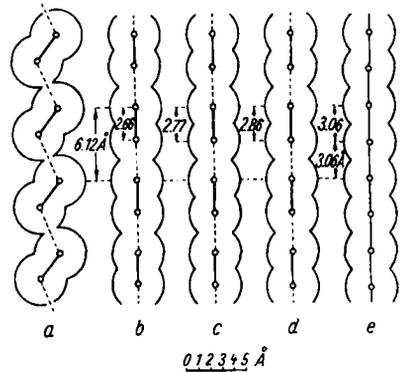


Abb. 1. Mögliche Modelle der Jodketten

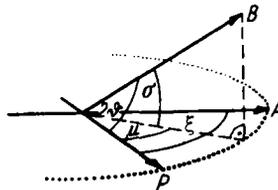


Abb. 2. Zur Definition der verwendeten Winkel A Achsenrichtung der betrachteten Jodketten, B gebeugter Strahl, P Primärstrahl

relativ zu den Kristallflächen hervor^{4a)}, so daß der Winkel ξ (Definition s. Abbild. 2) bei derartigen Aufnahmen immer beliebig eingestellt werden kann.

⁴⁾ W. Borchert, Heidelberger Beiträge zur Mineralogie u. Petrographie 3, 124 [1952].

^{4a)} Es treten in jedem Einzelkristall eines solchen Drillings drei um 60° gegeneinander geneigte Achsenrichtungen der Jodketten auf, wie man leicht erkennt, wenn man Aufnahmen von einem solchen Einzelkristall macht. Es ergeben sich dann die gleichen Diagramme wie sie ein ganzer Drillingskristall gibt, mit dem einzigen Unterschied, daß die Interferenzlinien einfach sind, während sie in Diagrammen eines ganzen Drillingskristalls doppelt erscheinen, da sich ja infolge der pseudo-hexagonalen Form dieser Kristalle die Achsenrichtungen der Jodketten nicht genau decken (s. Abbild. 3).

Tafel I. Zusammenstellung der bei verschiedenen Winkeln ξ für die Modelle a-e der Abbild. I berechneten Werte der Strukturparameter und Intensitäten und Vergleich mit den gefundenen Intensitäten

ξ	Grad	n	μ	Grad	σ	S					S ^a					I _{ber}					I _{exp.}			
						a	b	c	d	e	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e				
90.-	±1	14.56	0	14.56	0	46.64	29.69	14.68	10.13	—	2175	881	215.3	102.5	—	265.000	107.350	26.240	12.482	—	—			
						50.78	23.95	11.84	8.17	—	2578	573	140.—	66.7	—	33.410	7.425	1815	885	—	—	—	—	
						51.20	20.57	10.17	7.02	—	2620	423	103.4	49.2	—	14.595	2.356	576	283.2	—	—	—	—	—
						42.63	18.13	8.94	6.17	—	1817	328.3	79.85	38.0	—	6.851	1.057.3	253.9	122.5	—	—	—	—	—
±2	30.19	0	30.19	0	46.38	22.63	84.45	-86.48	-88.3	2149	3920	7130	7475	7797	55170	104.670	190.360	199.550	208.200	sehr stark				
					48.09	-53.92	-72.69	-74.44	-76.0	2310	2807	5283	5540	5776	21.625	27.210	48.500	51.850	54.070	54.070	mittel			
					45.49	-47.60	-64.18	-65.72	-67.1	2088	2265	4117	4318	4502	10.305	11.280	20.500	21.500	22.420	22.420	22.420	schwach		
					41.69	-42.67	-57.52	-58.92	-60.14	1737	1820	3308	3469	3617	5.523	5.790	10.523	11.030	11.503	11.503	11.503	11.503	sehr schwach	
±3	48.95	0	48.95	0	51.16	-59.91	-32.64	-22.86	—	2616	3588	1065	522.3	—	23.960	32840	9.757	4.784	—	—				
					34.62	-54.92	-29.93	-20.96	—	1198	3015	895	439	—	6.986	16.225	4.816	2.362	—	—	—	—		
					28.61	-50.68	-27.61	-19.33	—	818	2568	762	373.6	—	3.295	10.320	3.071	1.506	—	—	—	—		
					30.64	-47.06	-25.64	-17.95	—	939	2213	657	322	—	2.900	6.838	2.030	995	—	—	—	—		
85.-	2	14.79	0	14.79	0	29.68	14.66	14.66	10.12	—	879.5	214.9	102.3	—	—	103.450	25.280	12.040	—	—				
						29.71	14.69	10.14	—	—	882.5	215.8	102.7	—	—	109.800	26.675	12.703	—	—	—	—		
						31.16	0	-83.78	-85.78	-87.6	3982	7019	7953	7953	7675	—	96.400	175.100	183.450	191.500	191.500	191.500	stark	
						29.55	0	-63.00	-64.92	-68.8	3968	7211	7555	7555	7890	—	109.500	198.900	208.400	217.700	217.700	217.700	stark	
3	52.32	0	52.32	0	58.33	-31.77	-31.77	-22.25	—	3402	1009	486	—	—	28.790	7.947	3.898	—	—					
					61.02	-33.24	-23.27	—	—	3721	1105	541.5	—	—	37.650	11.175	5.477	—	—	—	—			
					22.24	52.91	58.57	63.8	—	494	2799	3428	3428	4070	—	1.952	11.060	13.547	16.080	16.080	16.080	sehr schwach / diffus		
					45.28	-61.03	-62.48	-63.9	—	2048	3722	3901	4070	—	8096	14.710	15.415	16.080	16.080	16.080	16.080	sehr schwach		
90.-	1	15.15	0	15.15	0	29.55	14.62	14.62	10.08	—	874	213.5	101.7	—	—	93.120	24.210	11.528	—	—				
						29.74	14.69	10.14	—	—	885	215.5	102.7	—	—	108.500	26.670	12.700	—	—	—	—		
						32.55	0	-81.45	-82.92	-84.80	3775	6660	7190	7500	7500	—	85.600	155.500	163.000	170.050	170.050	170.050	stark	
						29.31	0	-63.20	-65.21	-69.1	4000	7258	7605	7950	7950	—	114.790	208.100	218.000	228.000	228.000	228.000	stark	
3	58.08	0	58.08	0	55.75	-30.35	-30.35	-21.26	—	3112	920.5	451.5	—	—	19.325	5.716	2.722.5	—	—					
					61.20	-33.32	-23.34	—	—	3750	1110	544.8	—	—	35.460	11.430	5.608	—	—	—	—			
					23.13	54.97	60.84	66.28	—	556	3020	3700	4400	4400	—	2.489	14.860	17.180	20.430	20.430	20.430	schwach		
					47.01	-63.40	-64.91	-66.28	—	2210	4017	4212	4400	—	10.260	18.660	19.560	20.430	20.430	20.430	schwach			

*) 2 $2\theta = 71.70$

70. —	1	16.40	0	29.96	14.51	10.02	—	861	210.6	100.3	—	89310	20130	9592	—
	—1	-14.80	0	29.68	14.66	10.12	—	879	214.9	102.3	—	103400	25280	11920	—
	3	37.65	0	-58.04	-79.60	-81.47	-83.2	3483	6333	6920	6920	57580	104700	109700	114400 stark
	-2	-29.25	0	-63.17	-85.16	-87.15	-89.0	3988	7248	7890	7920	114400	204900	217600	227000 sehr stark
	-3	-44.34	0	-62.28	-83.92	-83.76	—	3877	1150	564	—	44360	13152	6453	—
	-4	-61.56	0	23.91	55.22	62.96	69.6	572	3048	3961	4705	3105	16550	21510	25550 schwach
	-5	-86.20	0	57.92	39.19	28.34	—	3355	1541	802.6	—	9900	4549	2368	—
	*) 2	2 ϕ = 61.56		-48.69	-65.61	-67.18	-68.6	2370	4300	4512	4705	12865	23350	24500	25550 schwach
60.19	1	18.66	0	28.90	14.29	9.86	—	835	204.2	97.2	—	61040	14926	7110	—
	-1	-15.58	0	28.50	14.59	10.07	—	870	212.7	101.3	—	92080	22500	10722	—
) 2	60.19	0	-49.19	-68.39	-67.86	-69.3	2418	4390	4605	4800	13855	25150	28210	27500 —)
	-2	-30.13	0	-62.72	-84.56	-86.57	-88.4	3932	7145	7490	7820	105500	191700	201000	209800 sehr stark
	-3	-44.72	0	-62.13	-83.84	-83.70	—	3860	1145	561.5	—	43470	12893	6321	—
	-4	-60.37	0	24.12	55.73	61.68	69.2	582	3102	3802	4785	3311	17653	21635	27230 schwach
	-5	-80.15	0	60.42	40.89	29.57	—	3650	1671	874	—	14890	6820	3503	—
	*) 2	2 ϕ = 60.37		-49.11	-68.19	-67.76	-69.2	2412	4376	4590	4785	13720	24900	26120	27230 schwach

*) Interferenz 2. Ordnung der Jodketten mit anderen Achsenrichtungen. Diese Interferenzlinien schneiden die Interferenzlinie 4. Ordnung der betrachteten Jodketten gerade an der Stelle $\sigma = 0^\circ$, so daß sie sich gut zum Vergleich der Intensitäten eignen. 2 ϕ = gesamter Ablenkungswinkel des gestreuten Strahls.
 **) Interferenz mit $n = 2$ mußte unter diesen Aufnahmebedingungen zum Punkt entartet sein. Dieser wird jedoch infolge Absorption innerhalb des Kristalls nicht beobachtet. Dies geht aus Aufnahmen von verschieden geformten Kristallen hervor, die alle einen Streifen minimaler Schwärzung um die Schnittlinie des Films mit der Basis der pseudohexagonalen Prismen zeigen. Auch die Interferenzlinien 2. Ordnung der Jodketten mit den beiden anderen Achsenrichtungen werden durch diesen Streifen unterbrochen.

Es wurde nun eine Serie von Aufnahmen mit verschiedenen Winkeln ξ ausgeführt, um Interferenzen möglichst vieler Ordnungen unter variierten Bedingungen untersuchen zu können. Eine dieser Aufnahmen (mit $\xi = 70^\circ$) zeigt Abbild. 3 (814).

Die aus den Aufnahmen entnommenen Intensitäten I_{exp} sind in der letzten Spalte der Tafel I angeführt und den nach einem vereinfachten Verfahren⁵⁾ für die Modelle a bis e berechneten Struktur Faktoren S , deren Quadraten S^2 sowie den daraus berechneten relativen Intensitäten I_{ber} gegenübergestellt. Die Ordnungszahlen n sind auf die Periode $2 \times 3.06 = 6.12 \text{ \AA}$ bezogen.

Für Modell a wurde dabei angenommen, daß die Jodketten innerhalb der Kanäle des Wirtsgitters statistisch um ihre Längsachse gedreht vorkommen. Es könnte aber natürlich auch so sein, daß sich die Ebenen der Jodketten in eine bestimmte, vom Wirtsgitter vorgegebene Ebene einstellen. Da über die Lage einer solchen etwaigen Ebene von vornherein nichts ausgesagt werden kann, wurden die analogen Berechnungen wie oben für

⁵⁾ H. v. Dietrich, zur Veröffentlichung in Z. Elektrochem. Ber. dtsh. Bunsenges. physik. Chem. 58 [1954] vorgesehen.

Tafel 2. Zusammenstellung der bei verschiedenen Winkeln γ (= Drehung der Kettenebene) für Modell a der Abbild. 1 berechneten Werte für Strukturfaktor- und Intensitäten. Vergleich mit den gefundenen Intensitäten s. Tafel 1. $\xi = 90^\circ$.

γ	n	σ	S	S^2	I_{ber}	γ	S	S	I_{ber}
0	+ 1	0	46.80	2189	266700	10	48.43	2344	285600
		20	-48.65	2365	30650		-44.00	1936	25100
		30	-63.65	4050	22550		-59.98	3596	20030
		40	-60.22	3625	11673		-60.16	3617	11647
	+ 2	0	-49.02	2402	64130		-42.90	1840	49140
		20	-75.95	5765	53970		-75.70	5726	53600
		30	-58.56	3425	17055		-63.32	4009	19960
		40	-35.62	1268	4033		-45.13	2085	6473
	+ 3	0	-75.45	5690	52110		-75.36	5675	51960
		20	-44.70	1997	11646		-56.14	3150	18363
		30	-21.44	459	1850		-37.05	1372	5528
		40	-0.55	0.31	0.95		-19.69	387.4	1197
20	+ 1	0	50.00	2500	304600	30	51.47	2647	322550
		20	-36.87	1359	17610		-27.09	734	9515
		30	-53.42	2854	15895		-43.20	1866	10393
		40	-56.85	3230	10400		-48.27	2328	7497
	+ 2	0	-36.69	1345	35920		-30.66	939.5	25080
		20	-73.75	5435	50860		-69.33	4805	44980
		30	-66.60	4432	22070		-66.60	4432	22070
		40	-54.87	3009	9570		-59.85	3580	11385
	+ 3	0	-72.22	5215	47760		-66.66	4444	40700
		20	-64.72	4187	24410		-69.09	4770	27810
		30	-48.40	2341	9436		-60.58	3668	14780
		40	-37.96	1441	4453		-52.23	2726	8424
40	+ 1	0	52.75	2780	338700	50	53.88	2902	353550
		20	-14.50	210.3	2726		-0.52	0.27	3.47
		30	-28.75	826	4600		-10.84	117.4	654
		40	-33.28	1107	3564		-12.52	156.8	504.9
	+ 2	0	-25.06	628	16770		-20.15	406	10840
		20	-62.00	3841	35950		-51.73	2675	25040
		30	-61.87	3825	19050		-51.86	2689	13393
		40	-58.08	3371	10720		-48.16	2318	7375
	+ 3	0	-59.63	3554	32550		-52.17	2721	24920
		20	-68.60	4705	27430		-63.53	4035	23525
		30	-64.12	4110	16560		-60.96	3715	14970
		40	-59.20	3505	10830		-57.20	3270	10105
60	+ 1	0	54.79	3000	365500	70	55.43	3071	374200
		20	14.97	224	2903		30.62	937	12145
		30	9.42	88.7	494		29.43	865.5	4820
		40	11.30	127.6	411		33.82	1143	3680
	+ 2	0	-16.11	259.2	6921		-13.12	171.9	4590
		20	-38.91	1513	14160		-24.52	601	5625
		30	-36.91	1362	9140		-18.78	352.3	1755
		40	-30.79	947.4	3013		-8.91	79.35	252.3
	+ 3	0	-45.30	2051	18790		-39.83	1586	14526
		20	-54.84	3005	17523		-44.20	1963	11390
		30	-51.90	2692	10850		-39.07	1528	6152
		40	-46.98	2207	6820		-31.29	978	3022
80	+ 1	0	55.85	3119	380000	90	56.99	3132	381550
		20	45.10	2034	26360		57.54	3309	42890
		30	46.85	2194	12220		59.58	3550	19770
		40	50.70	2569	8272		59.38	3524	11347
	+ 2	0	-11.27	127	3391		-10.64	113.2	3022
		20	-9.73	94.65	898		4.48	20.10	188.13
		30	0.44	0.20	1.00		18.44	339.8	1692.4
		40	13.48	181.6	577.8		32.82	1076.5	3424

Fortsetzung von Tafel 2

γ	n	σ	S	S^2	I_{ber}	γ	S	S^2	I_{ber}
	+ 3	0	-36.33	1320	12090		-35.11	1233	11296
		20	-33.31	1110	6472		-23.54	554	3230
		30	-24.85	617	2486		-11.41	130.2	524.5
		40	-13.65	186.2	575.2		2.86	8.19	25.32
100	+ 1	0	55.85	3119	380000	110	55.43	3071	374200
		20	67.22	4518	58560		73.90	5458	70730
		30	66.81	4460	24840		68.80	4730	26340
		40	59.57	3547	11422		53.27	2836	9132
	+ 2	0	-11.27	127	3391		-13.12	171.9	4590
		20	17.04	290.1	2715		27.46	754	7057
		30	33.63	1130	5628		45.09	2032	10123
		40	46.82	2191	6970		55.22	3048	9695
	+ 3	0	-36.33	1320	12090		-39.83	1586	14526
		20	-15.93	253.6	1479		-11.04	121.9	710.7
		30	- 0.27	0.07	0.29		7.64	58.4	235.3
		40	16.16	261.2	807.2		25.57	653.5	2019
120	+ 1	0	54.79	3000	36550	130	53.88	2902	353550
		20	77.80	6050	78420		79.66	6345	82250
		30	66.84	4470	24890		62.80	3942	21950
		40	43.53	1894	6098		33.47	1120	3606
	+ 2	0	-16.11	259.2	6921		-20.15	406	10840
		20	35.30	1246	11665		40.80	1648	15427
		30	52.96	2804	13965		57.70	3326	18560
		40	59.06	3486	11087		60.10	3610	11480
	+ 3	0	-45.30	2051	19790		-52.17	2721	24920
		20	- 9.31	86.7	505.4		-10.81	116.7	680.4
		30	12.11	146.5	590.5		12.84	164.7	663.9
		40	31.00	961	2970		32.79	1075	3322
140	+ 1	0	52.75	2780	338700	150	51.47	2647	322550
		20	80.10	6418	83200		79.92	6387	82790
		30	58.32	3400	18940		54.93	3016	16800
		40	25.26	637.7	2053		20.39	416	1339.7
	+ 2	0	-25.06	628	18770		-30.66	939.5	25080
		20	43.55	1895	17740		44.11	1945	18205
		30	60.18	3620	18030		60.90	3707	18455
		40	60.03	3602	11455		59.91	3587	11405
	+ 3	0	-59.63	3554	32550		-66.66	4444	40700
		20	-15.38	236.5	1379.3		-22.86	522	3043
		30	10.12	102.4	412.6		3.74	14.01	56.45
		40	31.22	974.5	3011		28.01	676	2089
160	+ 1	0	50.00	2500	304600	170	48.43	2344	285600
		20	79.70	6350	82300		79.71	6350	82300
		30	53.41	2851	15877		54.22	2938	16360
		40	19.35	374.3	1205.5		22.38	500.5	1612
	+ 2	0	-36.69	1725	35920		-42.90	1840	49140
		20	42.46	1802	16870		38.38	1472	13780
		30	60.15	3618	18010		57.60	3316	16515
		40	60.08	3607	11470		59.39	3525	11210
	+ 3	0	-72.22	5215	47760		-75.36	5675	51960
		20	-32.49	1055	6151		-43.40	1882	10974
		30	- 5.94	35.31	142.3		-18.50	342.3	1379.5
		40	16.96	287	888.4		3.86	14.92	46.11
180	+ 1	0	46.80	2189	266700	190	45.13	2036	248100
		20	79.72	6350	82300		80.10	6418	83200
		30	57.78	3337	18585		61.35	3761	20940
		40	29.05	844	2717		38.42	1476	4763

Fortsetzung von Tafel 2

γ	n	σ	S	S^2	I_{ber}	γ	S	S^2	I_{ber}	
	+ 2	0	-49.02	2402	64130		-54.80	3003	80200	
		20	31.86	1014	9490		22.77	511.8	4790	
		30	52.72	2778	13840		44.79	2005	9987	
		40	58.40	3409	10840		53.55	2866	9112	
	+ 3	0	-75.45	5690	52110		-72.36	5233	47920	
		20	-53.10	2925	17055		-62.98	3964	23110	
		30	-32.66	1068	4295		-46.43	2155	8680	
		40	-12.43	154.3	476.9		-30.13	907.7	2805	
	200	+ 1	0	43.53	1893.	230600	210	41 99	1761	214550
			20	79.60	6335	82100		77.75	6040	78290
			30	65.73	4320	24055		69.52	4694	28140
			40	48.69	2369	7629		57.09	3258	10490
+ 2		0	-60.10	3610	96400		-64.70	4182	111680	
		20	11.30	127.6	1194.5		- 2.15	4.62	43.27	
		30	33.14	1098	5470		17.94	321.8	1602.5	
		40	43.81	1919	6105		28.30	800.5	2545	
+ 3		0	-66.44	4412	40410		-58.47	3418	31300	
		20	-68.38	4672	27240		-69.22	4790	27930	
		30	-57.50	3305	13320		-63.49	4080	16240	
		40	-46.13	2126	6571		-56.75	3219	9946	
220	+ 1	0	40.60	1647	200700	230	39.37	1550	188900	
		20	73.66	5423	70280		66.89	4473	57980	
		30	67.94	4613	25690		62.50	3905	21745	
		40	60.46	3652	11760		56.13	3149	10140	
	+ 2	0	-68.57	4700	125500		-71.66	5133	137050	
		20	-16.80	282.0	2639.5		-31.57	995.5	93.18	
		30	- 0.23	0.055	0.27		-19.41	376.3	1874.5	
		40	7.88	62.1	197.45		-14.80	218.8	896	
	+ 3	0	-49.50	2449	22430		-40.60	1648	15097	
		20	-65.21	4250	24780		-56.22	3160	18426	
		30	-63.01	3968	15990		-55.98	3133	12625	
		40	-59.32	3518	10870		-52.95	2802	8658	
240	+ 1	0	38.40	1474	179600	250	37.68	1419	172900	
		20	57.10	3260	42250		44.52	1982	25680	
		30	51.42	2642	14710		35.35	1249	6958	
		40	43.10	1856	5977		22.86	522.3	1681.5	
	+ 2	0	-74.00	5475	146200		-75.62	5718	152650	
		20	-45.35	2056	19247		-57.02	3251	30430	
		30	-37.59	1412	9476		-52.28	2732	13607	
		40	-35.88	1287	4093		-51.51	2652	8433	
	+ 3	0	-32.76	1073	9829		-28.66	710.5	6507	
		20	-45.60	2078	12120		-33.05	1092	6365	
		30	-43.68	1907	7685		-28.56	815	3284	
		40	-39.06	1526	4716		-20.95	438.7	1355.5	
260	+ 1	0	37.21	1384	168600	270	37.07	1374	167400	
		20	29.97	898	11637		14.38	206.8	2680	
		30	15.84	250.9	1397.3		- 4.51	20.36	113.4	
		40	- 0.80	0.65	2.08		-23.55	554.5	1785.5	
	+ 2	0	-78.56	5860	156450		-78.89	5910	157770	
		20	-65.87	4340	40620		-71.78	5150	48200	
		30	-62.13	3858	19210		-66.66	4442	22120	
		40	-59.29	3514	11172		-59.12	3494	11110	
	+ 3	0	-22.85	521.8	4779		-21.53	463	4240	
		20	-20.95	438.8	2558		-10.52	110.55	644.7	
		30	-13.00	169.	681.1		0.95	0.90	3.63	
		40	- 2.23	4.98	15.39		14.26	203.2	827.9	

Fortsetzung von Tafel 2

Y		S	S ²	I _{ber}	Y	S	S ²	I _{ber}	
28								172900	
								2058	
								8506	
							2846	9165	
			-76.56	5880	156450		-75.62	5718	152650
			-74.93	5610	52500		-75.98	5765	53960
			-66.53	4424	22030		-63.19	3991	19877
			-52.81	2788	8865		-43.18	1863	5927
	+3	0	-22.85	521.8	4779				6507
		20	-2.61	6.79			2.38		32.94
	30	12.08	145.9			19.76		1572.2	
	40	26.89	722.7			35.43		3879	
30	+1	0		179600	310	39.37		188900	
		20				-37.12		17865	
		40		10998				18890	
								11760	
	+2	0	-74.00	5475				137050	
		20	-75.70	5726				52450	
		30	-58.38	3406				14395	
		40	-33.13	1097.5				1971	
	+3	0	-32.76	1073	9829			15097	
		20	4.12	16.97				39.59	
		30	24.00	575.7	2320			2455	
		40	40.20	1616				5381	
	32		40.80						214550
				1960					30850
				3985					23510
				3560					11070
		+2	0						111680
			20		5505				51300
		30						12140	
		40	-19.67	387				1085.5	
+3		0						31300	
		20						558.8	
		30						1031.5	
		40						3966	
34				230600				248100	
				33740			2596	33650	
				24070			4270	23777	
			-58.36	10960			-59.12	11250	
	+2	0	-60.10	3610	96400		-54.30	3003	
		20	-74.50	5550	51950		-75.30	5663	
		30	-50.56	2556	12730		-53.80	2902	
		40	-20.67	427	1357.5		-26.75	715.3	
	+3	0	-66.44	4412	40410		-72.36	5233	
		20	-20.05	402	2344		-32.14	1032	
		30	6.45	41.65	167.8		-6.35		
		40	27.63	763	2358		15.22		
									6016
									162.25
									715.9

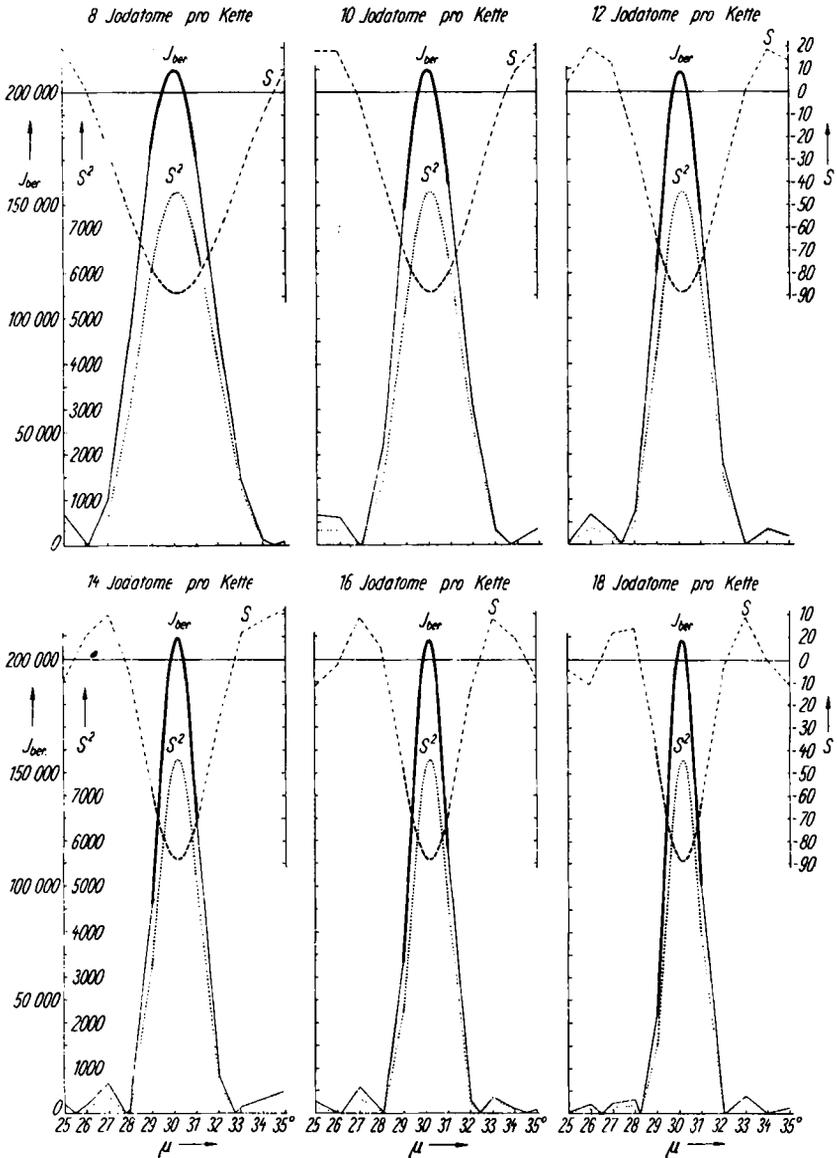
36 verschiedene Lagen der Jodketten durchgeführt. Zwei aufeinanderfolgende Lagen unterscheiden sich dabei nur durch eine Drehung der Ketten-Ebene um die Kettenlängsachse um 10°. Die Ergebnisse sind in Tafel 2 zusammengefaßt. Der Winkel γ bezieht sich auf die erwähnte Drehung der Ketten-Ebene.

Bei großer Kettenlänge würden die beiden Typen von Grenzformeln praktisch äquivalent. In diesem Fall wäre also ein ganz gleichbleibender Atomabstand innerhalb der Kette zu erwarten, was dem Modell in *Abbild. 1e* entspricht. Bei kleinerer Kettenlänge, wo die Äquivalenz der Systeme *i* und *k* nicht mehr gewährleistet ist, müßte der Bindungscharakter innerhalb der Kette alternieren, was natürlich auch ein Alternieren der entsprechenden Atomabstände zur Folge hätte. Da die Resonanzenergie der Ketten pro Mol J_2 (die bei Äquivalenz von *i* und *k* ihr Maximum erreicht) dann aber mit sinkender Kettenlänge sehr schnell abnehmen muß, läßt sich vorhersehen, daß eine Mindestlänge der Jodketten existieren muß, unterhalb welcher die Kettenmodifikation des Jods instabil ist. Es erscheint aber nach diesen Betrachtungen ebenso verständlich, daß die Wirtsubstanz, die ja für die Ausbildung der Kettenmodifikation des Jods notwendig ist, durch Polarisations- und andere Wechselwirkungseffekte⁷⁾ einen entscheidenden Einfluß auf das Gewicht der erwähnten Grenzformeln haben muß, so daß wenigstens die Mindestlänge der Ketten von der Wirtsubstanz abhängen dürfte.

Eine Abschätzung der (evtl. durchschnittlichen) Länge der Jodketten auf Grund der Röntgenaufnahmen läßt sich relativ leicht durchführen, wenn man nach dem gleichen vereinfachten Fourier-Synthese-Verfahren, das oben benutzt wurde, den Intensitätsverlauf beim senkrechten Schnitt durch eine der kontinuierlichen Interferenzlinien für verschiedene Kettenlängen berechnet und mit der entsprechenden Aufnahme vergleicht. Das Verfahren wurde auf die Stelle $\sigma = 0^\circ$ der Linie mit $n = 2$ im Diagramm mit $\xi = 90^\circ$ angewendet. Da die beobachteten Linien ziemlich scharf sind, wurden die betreffenden Kurven nur bis zu $\pm 1^\circ$ Abweichung vom exakten Schichtlinienwinkel genau bestimmt, im weiteren Bereich bis zu $\pm 5^\circ$ Abweichung dagegen nur in Intervallen von 1° berechnet, so daß dort der genaue Verlauf nicht ermittelt wurde (schwächer gezeichnete gerade Verbindungslinien in *Abbild. 4*). Allen Rechnungen wurde das ja sehr wahrscheinlich zutreffende Kettenmodell in *Abbild. 1e* zugrunde gelegt. Die Rechenergebnisse zeigt *Abbild. 4*.

Um die experimentellen Daten zu erhalten, wurden Aufnahmen mit sehr verschiedenen Belichtungszeiten gemacht. *Abbild. 5* zeigt zwei Photometerkurven von derartigen Aufnahmen. Eine quantitative Intensitätsauswertung war uns aus apparativen Gründen nicht möglich, weshalb keine Halbwertsbreite der Schichtlinien ermittelt werden konnte. Man sieht aber schon aus *Abbild. 5*, daß die Gesamtschichtlinienbreite ziemlich unabhängig von der Belichtungsdauer der Aufnahme ist; andererseits ist aus *Abbild. 4* zu ersehen, daß die Nebenmaxima links und rechts vom Hauptmaximum der Intensität einer Schichtlinie wohl kaum einen merklichen Effekt hervorrufen dürften. Man wird also jedenfalls keinen zu großen Fehler begehen, wenn man die aus den Aufnahmen entnehmbare Gesamtschichtlinienbreite mit der Breite des Hauptmaximums der theoretischen Kurven vergleicht. Eine Korrektur für Kristalldicke, Divergenz der Strahlung, Absorption usw. wurde näherungsweise durchgeführt, indem einfach von der jeweils gemessenen Ge-

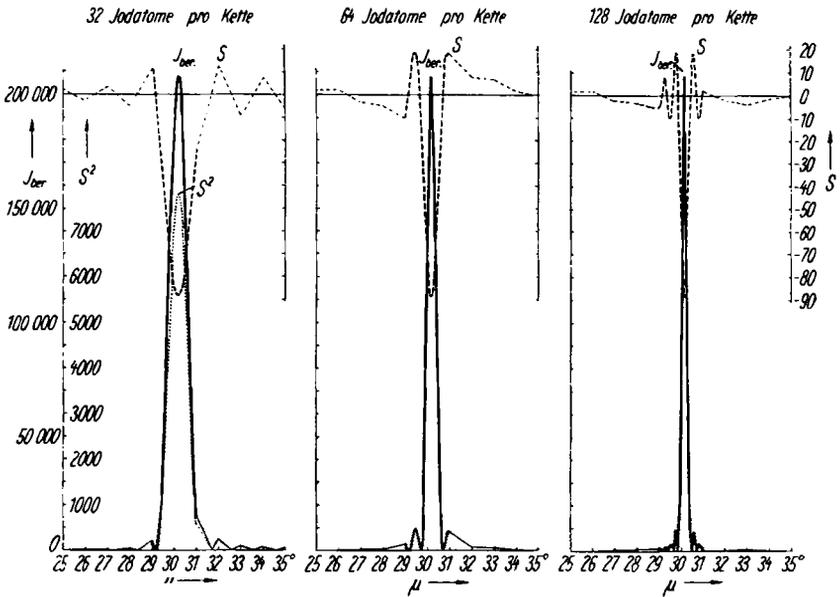
⁷⁾ R. S. Stein u. R. E. Rundle, *J. chem. Physics* **16**, 195 [1948].



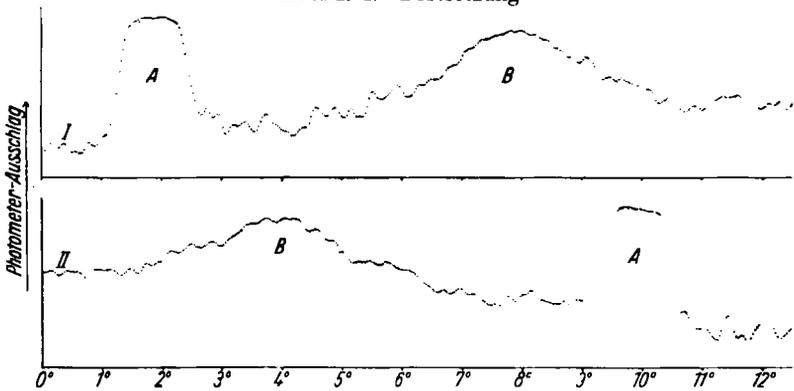
Abbild. 4. Strukturfaktor und Intensität beim Schnitt durch eine kontinuierliche Schichtlinse ($\xi = 90^\circ$, $\sigma = 0^\circ$, $n = 2$) für verschiedene Kettenlängen

samtschichtlinienbreite die Breite der (immer weit schärferen) benachbarten Laue-Reflexe ähnlicher Intensität abgezogen wurde. Auf diese Art ergaben sich für die korrigierte Schichtlinienbreite $\Delta\mu$ experimentelle Werte von etwa $3-4^\circ$, im Mittel etwa 3.5° .

Aus den Kurven der Abbild. 4 wurden nun die Breiten der Hauptmaxima von I_{ber} für die verschiedenen Jodatomenketten-Längen abgegriffen und in



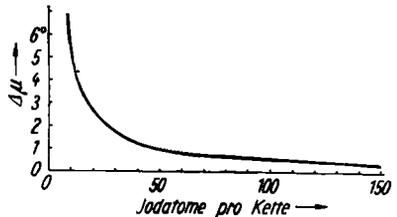
Abbild. 4. Fortsetzung



Abbild. 5. Photometer-Kurven beim Schnitt durch je eine kontinuierliche Schichtlinie (B) und je einen Laue-Reflex (A) Kurve I: Aufnahme mit 13 Stdn. Belichtungszeit; Kurve II: Aufnahme mit 22 Stdn. Belichtungszeit

Abbild. 6 gegen die entsprechenden Jodatomezahlen aufgetragen. Um dabei noch die unteren, flacheren Teile der Hauptmaxima auszuschalten, wurden die Breiten jeweils bei $I_{ber} = 10000$ gemessen.

Für den experimentellen Wert $\Delta\mu = 3.5^\circ$ liefert die Abbild. 6 eine Kettenlänge von ca. 15 Jodatomen. Man kommt also jedenfalls zu ganz ähnlichen Werten wie sie von Cramer und Herbst³⁾ bereits aus der Lage des Absorptionsmaximums der blauen Jodaddukte berechnet wurden.



Abbild. 6. Abhängigkeit der berechneten Schichtlinienbreite $\Delta\mu$ von der Länge der Jodketten ($\xi = 90^\circ, \sigma = 0^\circ, n = 2$)