

kaltem Äthylalkohol angerührte Kondensationsprodukt durch Filtration isolieren. Aus Äthylalkohol umkrystallisiert bildet es gelbe Nadeln vom Smp. 144—145°. Ausbeute 1,4 g.

3,627 mg Subst. gaben 0,249 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15,5°, 740 mm)  
C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 7,95 Gef. N 7,94%

Di-n-butyryl-di-p-äthoxy-anil.

In ganz entsprechender Arbeitsweise wurde ein Kondensationsprodukt aus Di-n-butyryl und p-Phenetidin erhalten in Form gelber Nadeln vom Smp. 104—105°. Aus der Mutterlauge lassen sich bei weiterem Stehenlassen bei 0° noch weitere Mengen der Verbindung isolieren. Ausbeute zirka 60% der Theorie.

3,624 mg Subst. gaben 0,244 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24,5°, 740 mm)  
C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 7,37 Gef. N 7,52%

Di-n-valeryl-di-p-äthoxy-anil.

Mit Di-n-valeryl und p-Phenetidin entstanden bei gleicher Versuchsanordnung gelbe Prismen, die aus Äthylalkohol umkrystallisiert einen Smp. von 101—102° zeigten.

4,747 mg Subst. gaben 0,278 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 738 mm)  
C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 6,84 Gef. N 6,67%

Di-n-caproyl-di-p-äthoxy-anil.

4,5 g Di-n-caproyl wurden auf 40° erwärmt und mit 6,7 g p-Phenetidin versetzt. Die Wasserabscheidung beginnt nach einer Minute. Lässt man das Gemisch bei 0° während 4 Wochen stehen, so tritt Abscheidung von Krystallen ein. Bei wiederholten Ansätzen kann die Abscheidung durch Impfkristalle in 2 Tagen erreicht werden. Beim Umkrystallisieren aus Äthylalkohol erhält man gelbe Nadeln vom Smp. 51—52°. Ausbeute 2,8 g.

3,708 mg Subst. gaben 0,196 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 744 mm)  
C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 6,43 Gef. N 6,15%

Die Mikroanalysen wurden teils in unserm Institut durch Frl. E. Beck ausgeführt, teils verdanken wir sie dem Analytischen Laboratorium der Ciba Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel).

Universität Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

## 120. Zur Krystallstruktur einiger Diphenyl-trichlor-äthanderivate

von H. Wild und E. Brandenberger.

(29. V. 46.)

In Zusammenhang mit der Krystallstruktur des p,p'-Dichlor-diphenyl-trichlor-äthans<sup>1)</sup> wurden die Strukturen einiger hierzu isomerer oder analoger Verbindungen untersucht. Da die Untersuchung nicht fortgesetzt werden kann, mögen unsere bisherigen Ergebnisse hier zusammengefasst mitgeteilt werden.

Die Krystalle wurden zum Teil durch langsames Abkühlen einer alkoholischen Lösung oder Verdunstenlassen einer methanolischen bzw. aceton-alkoholischen Lösung gewonnen. Für die makroskopi-

<sup>1)</sup> H. Wild und E. Brandenberger, Helv. **28**, 1692 (1945).

sche Vermessung der Krystalle stand ein zweikreisiges Goniometer zur Verfügung. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass alle untersuchten Krystallarten sich zweiachsig, und zwar optisch positiv verhalten, überdies alle durch grosse Doppelbrechung ausgezeichnet sind.

In der Regel enthält die Elementarzelle der interessierenden Verbindungen vier Molekel. Bei denjenigen, deren Symmetrie zufolge der Drehbarkeit einzelner Molekelteile eine Änderung erfährt, ist die Zahl der Molekel jedoch grösser (meist gleich 8). Da die allgemeine Punktlage in den Raumgruppen, welche für die meisten der hier untersuchten Krystallarten in Betracht fallen, nämlich in  $C_{2v}^5$  oder  $C_{2h}^5$ , die Zähligkeit vier aufweist, müssen sich dann die Molekelschwerpunkte auf zwei kristallographisch verschiedenwertige Lagen verteilen.

Alle hier untersuchten Verbindungen neigen zu Verwachsungen und Zwillingsbildungen. Bei den orthorhombisch krystallisierenden Substanzen konnte die Zwillingsnatur der gewöhnlichen Krystalle unmittelbar nachgewiesen werden. Bei den übrigen muss diese Frage weiteren Versuchen, wie Ätzversuchen, piezoelektrischer Prüfung usw., überlassen werden.

### Diphenyl-trichlor-äthan.

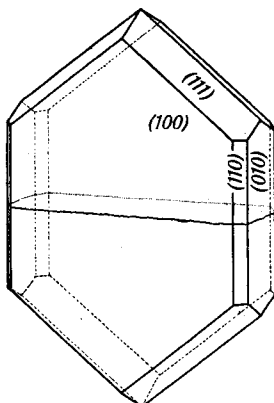
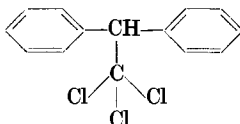


Fig. 1.



Fig. 2.  
Ätzfiguren auf (100).

Pseudo-hexagonale Blättchen der orthorhombisch hemimorphen Krystallklasse (Fig. 1). Die meisten Krystalle sind Zwillingsbildungen mit (001) als Zwillingsebene. (Vgl. die Ätzfiguren auf dem Pinakoid (100) der Fig. 2 von monosymmetrischem Charakter.)

Formen: Pinakoide  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ , Prisma  $\langle 110 \rangle$  und Pyramide  $\langle 111 \rangle$ .

Achsenverhältnis:  $a:b:c = 1,61_6:1:0,78_1$ . Optische Orientierung:  $n_x \parallel c$ ,  $n_\beta \parallel b$ ,  $n_y \parallel a$ .

Röntgenographische Untersuchung:

Folgende Diagramme wurden hergestellt:

Drehkrystallaufnahmen um  $[010]$ ,  $[001]$  und  $[011]$ ;

Goniometerdiagramme der Reflexe  $(hk0)$ ,  $(h0l)$  und  $(h1l)$ ;

eine *Laue*-Aufnahme senkrecht zum Pinakoid  $(100)$ , die zwei zueinander senkrechte Symmetrieebenen zeigte.

Gitterkonstanten:  $a_0 = 16,56$  Å.E.

$b_0 = 10,34$  „

$c_0 = 8,04$  „, somit  $a_0:b_0:c_0 = 1,60:1:0,78$ .

Auslöschungen:  $(h0l)$  nur mit  $l = 2n$  und

$(0kl)$  nur mit  $k = 2n$  vorhanden, keine integralen Auslöschungen.

Wahrscheinliche Raumgruppe somit:  $C_{2v}^5$ —Pbc.

Beim Elementarvolumen  $1375$  Å.E.<sup>3</sup> und der

Dichte  $1,39$  berechnet sich entsprechend dem

Mol.-Gew.  $285,5$  die

Anzahl der Molekeln pro Elementarzelle zu  $z = 4,05$ , also gleich vier.

Das zunächst als wahrscheinlich erkannte Raumsystem erweist sich damit als das allein mögliche<sup>1)</sup>.

Eine *Patterson*-Analyse der Reflexe  $(hk0)$  auf  $(001)$  ergab das Bild der Fig. 3.

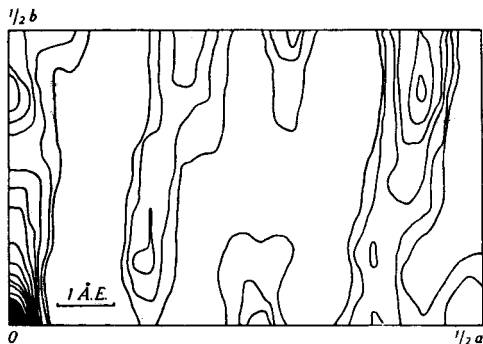


Fig. 3.

*Patterson*-Analyse auf  $(001)$ .

In Fig. 4 ist eine Projektion der 12 Chloratome der Elementarzelle auf  $(001)$  angegeben.

<sup>1)</sup> E. Brandenberger, Z. Kr. [A] **76**, 1 (1930).

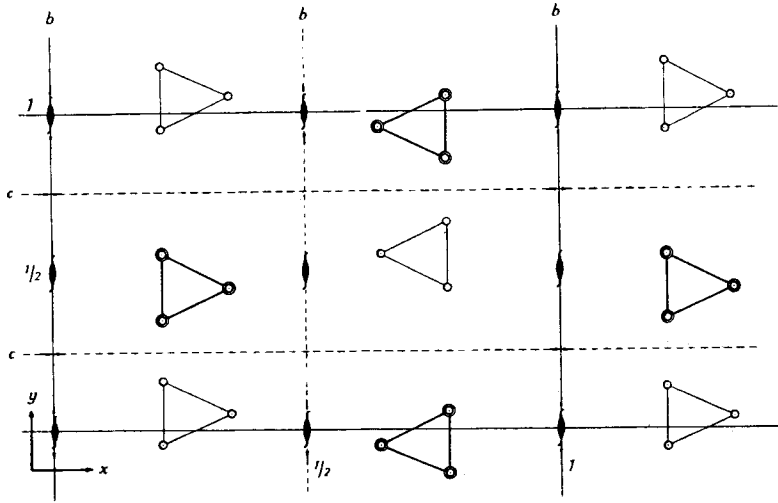


Fig. 4.  
Projektion der Cl-Atome auf (001).

p, p'-Ditolyl-trichlor-äthan.

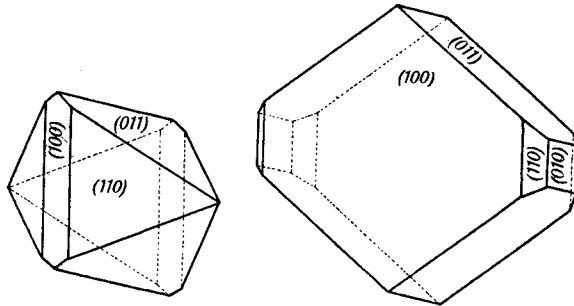
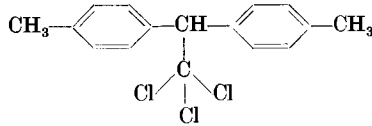


Fig. 5.

Pseudo-hexagonale Blättchen oder Prismen (Fig. 5 und Bild 1, Tafel I). Monokline Holoedrie. Formen: Pinakoide  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$ , Prismen  $\langle 011 \rangle$  und  $\langle 110 \rangle$ . Achsenverhältnis  $a : b : c = 1,91_9 : 1 : 0,79_3$ ,  $\beta = 80^\circ 13'$ ,  $n_\beta \parallel b$ .

Röntgenographische Untersuchung:

Drehkristallaufnahmen um  $[010]$  und  $[001]$ .

Goniometerdiagramme der Reflexe  $(h0l)$ ,  $(hk0)$  und  $(hkk)^1$ .

<sup>1)</sup> Drehachse  $[0\bar{1}1]$ , Äquatorreflektionen.

Eine *Laue*-Aufnahme senkrecht zu (100) zeigt eine vertikale Symmetrieebene.

Gitterkonstanten:  $a_0 = 19,55$  Å.E.

$b_0 = 10,10$  „

$c_0 = 8,02$  „, daher  $a_0:b_0:c_0 = 1,92:1:0,79$ .

Auslöschungen: (0k0) nur mit  $k = 2n$  und

(h0l) nur mit  $l = 2n$  vorhanden, keine integralen Auslöschungen, somit

wahrscheinliche Raumgruppe:  $C_{2h}^5 - - P^2_1/c$ .

Bei einem Elementarvolumen  $1544$  Å.E.<sup>3</sup>, einer

Dichte  $1,35$  und einem

Mol.-Gew.  $313,5$  ergibt sich die

Anzahl der Molekeln in der Elementarzelle zu  $z = 4,03$ ,

also gleich vier.

Damit erweist sich die zunächst nur wahrscheinliche Raumgruppe auch hier als das einzig mögliche Raumsystem<sup>1)</sup>.

3, 3', 4, 4'-Tetramethyldiphenyl-trichlor-äthan.

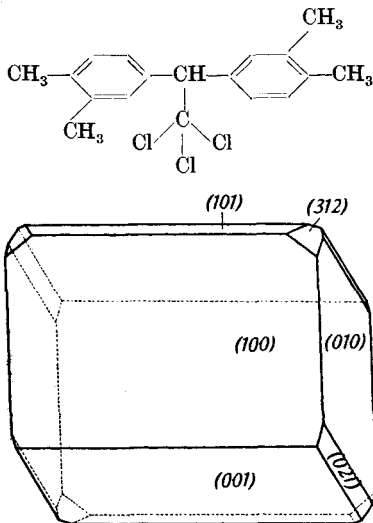


Fig. 6.

Monoklin holuedrische Prismen (Fig. 6). Formen:  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$ ,  $\langle 101 \rangle$ , Prismen  $\langle 021 \rangle$ ,  $\langle 312 \rangle$ .

Achsenverhältnis:  $a:b:c = 1,89_5 : 1 : 1,52_0$ ;  $\beta = 55^\circ 04'$ ,  $n_y \parallel b$ .

Röntgenographische Untersuchung:

Drehkristallaufnahmen um  $[010]$  und  $[001]$ .

Goniometerdiagramme der Reflexe (h0l) und (0kl).

Eine *Laue*-Aufnahme senkrecht zu (100) zeigte eine vertikale Symmetrieebene.

<sup>1)</sup> E. Brandenberger, l. c., speziell S. 79.

Gitterkonstanten:  $a_0 = 20,93 \text{ \AA.E.}$

$b_0 = 11,55 \text{ ,,}$

$c_0 = 17,60 \text{ ,,}$  also  $a_0:b_0:c_0 = 1,81:1:1,52.$

Auslöschungen: (0k0) nur mit  $k = 2n$  und

(h0l) nur mit  $l = 2n$  vorhanden, keine integralen Auslöschungen.

Wahrscheinliche Raumgruppe also wiederum:  $C_{2h}^5 - P^2/c.$

Aus dem Elementarvolumen  $3460 \text{ \AA.E.}^3$ , der

Dichte  $1,31$  und dem

Mol.-Gew.  $341,5$  ergibt sich die

Anzahl der Molekeln in der Elementarzelle zu  $z = 8,06$ , also gleich acht.

Eine Patterson-Analyse der Reflexe (h0l) auf (010) zeigt Fig. 7.

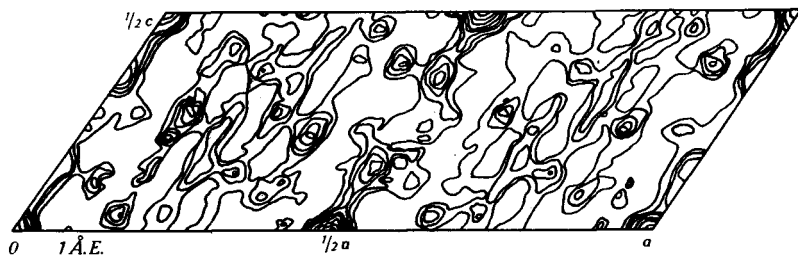


Fig. 7.

Patterson-Projektion auf (010).

Da in  $C_{2h}^5$  die allgemeine Punktlage vierzählig ist, indessen acht Molekel in der Einheit unterzubringen sind, müssen sich die Molekelschwerpunkte in zwei kristallographisch verschiedenwertigen Lagen befinden. Zudem ist eine vollkommen eindeutige Festlegung der Raumgruppe unter diesen Umständen nicht möglich.

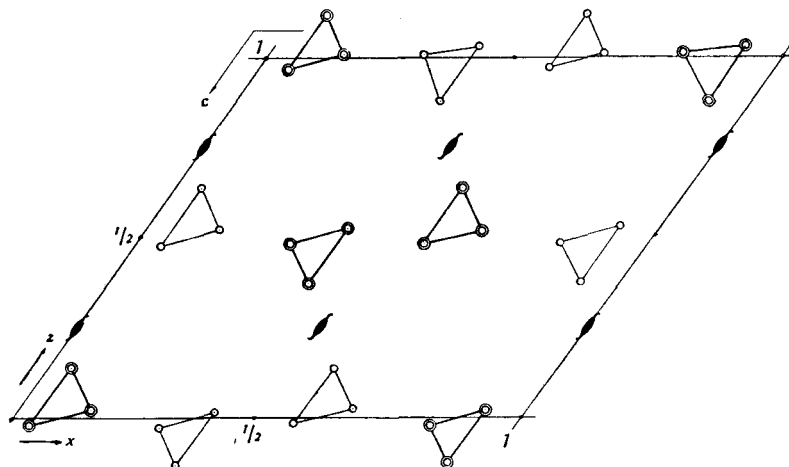


Fig. 8.

Projektion der Cl-Atome auf (010).

Die Verschiedenwertigkeit der Molekeln als Gitterbausteine ist im vorliegenden Fall insofern leicht zu begreifen, als die Drehbarkeit der Molekel um die Achsen der Phenylkerne die Symmetrie der Molekel ändern wird. Fig. 8 zeigt eine mögliche Anordnung der 24 Chloratome in der Elementarzelle, projiziert auf die Ebene (010).

2, 2', 4, 4'-Tetramethyldiphenyl-trichlor-äthan.

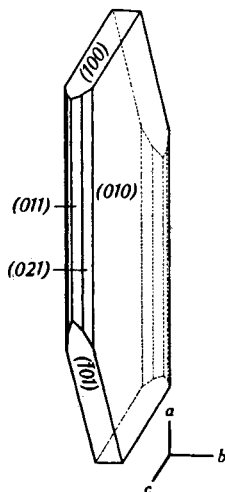
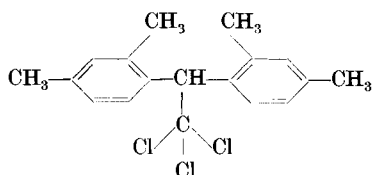


Fig. 9.

Monoklin holoedrische Blättchen (Fig. 9). Formen: Pinakoide  $\langle 010 \rangle$ ,  $\langle 101 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$ , Prismen  $\langle 011 \rangle$ ,  $\langle 021 \rangle$ . Achsenverhältnis:  $a:b:c = 2,05_2:1:1,19_5$  bei  $\beta = 112^\circ 46'$ ,  $n_x \parallel b$ .

Röntgenographische Untersuchung:

Drehkrystallaufnahmen um  $[100]$  und  $[010]$ .

Goniometerdiagramme der Reflexe  $(hk0)$ ,  $(0kl)$  und  $(1kl)$ .

Eine *Laue*-Aufnahme senkrecht zu  $(010)$  zeigte digyrische Symmetrie.

Gitterkonstanten:  $a_0 = 23,55$  Å.E.

$b_0 = 11,77$  „

$c_0 = 14,08$  „  $a_0:b_0:c_0 = 2,00:1:1,20$ .

Auslöschungen:  $(0k0)$  nur mit  $k = 2n$  und

$(h0l)$  nur mit  $l = 2n$  vorhanden, keine integralen Auslöschungen.

Wahrscheinliche Raumgruppe demnach:  $C_{2h}^5 - - P_{21}^2/c$ .

Aus dem Elementarvolumen  $3600$  Å.E.<sup>3</sup>, der

Dichte  $1,25$  und dem

Mol.-Gew.  $341,5$  berechnet sich die

Anzahl der Molekeln pro Elementarzelle zu  $z = 7,99$ , also gleich acht.





Aus dem Elementarvolumen 1768 Å.E.<sup>3</sup>, der  
 Dichte 1,27 und dem  
 Mol.-Gew. 341,5 folgt als  
 Anzahl der Molekeln pro Elementarzelle  $z = 3,98$ , also gleich  
 vier.

Die Raumgruppe darf in diesem Falle daher wieder als eindeutig  
 bestimmt gelten.

*p, p'*-Dianisyl-trichlor-äthan.

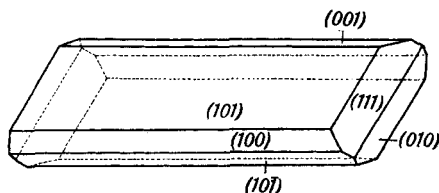
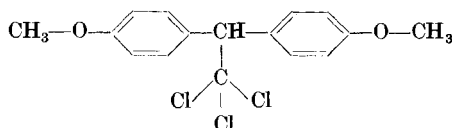


Fig. 12.

Nadeln oder Tafeln (Fig. 12). Triklone Holoedrie. Formen:  
 Pinakoide  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$ ,  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 101 \rangle$ ,  $\langle \bar{1}01 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ .

$$a:b:c = 1,91_6:1:1,78_8.$$

$$\alpha = 84^\circ 38'$$

$$\beta = 94^\circ 58'$$

$$\gamma = 67^\circ 29'.$$

Röntgenographische Untersuchungen:

Drehkrystallaufnahmen um  $[010]$  und um  $[100]$ .

Goniometerdiagramme der Reflexe  $(h0l)$  und  $(0kl)$ .

Eine *Laue*-Aufnahme senkrecht zu  $(100)$  zeigte eine vertikale  
 Pseudosymmetrieebene.

Gitterkonstanten:  $a_0 = 12,20$  Å.E.

$$b_0 = 6,41 \text{ ,,}$$

$$c_0 = 11,18 \text{ ,,} \quad a_0:b_0:c_0 = 1,90:1:1,74.$$

Auslöschungen: Es wurden keine Auslöschungen gefunden.

Raumgruppe:  $C_1^1 - - P\bar{1}$ .

Mit dem Elementarvolumen 800 Å.E.<sup>3</sup>, der

Dichte 1,39 und dem

Mol.-Gew. 345,5 wird die

Anzahl der Molekeln pro Elementarzelle  $z = 1,98$ , also  
 gleich zwei.

Tafel I.

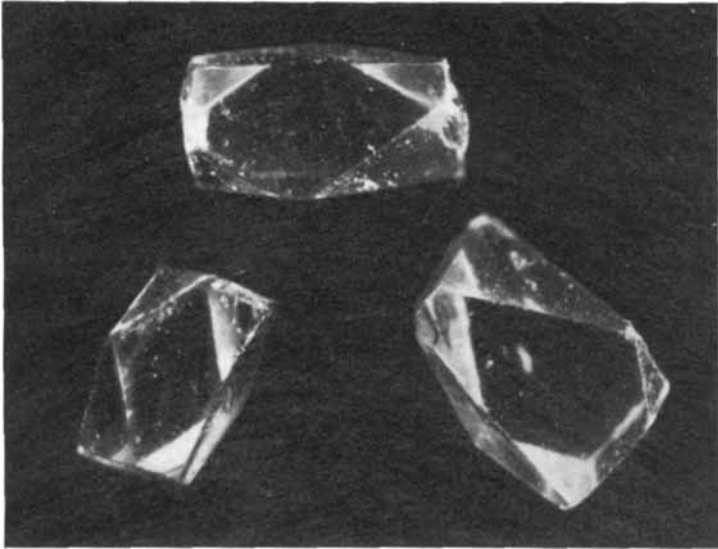


Bild 1.

Photo: Jecker

Mikrophotographie von p,p'-Ditolyl-trichlor-äthan-krystallen.

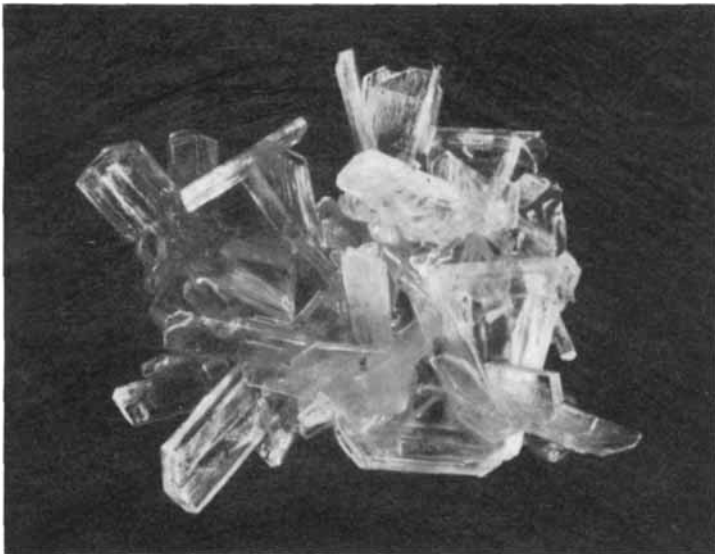


Bild 2.

Photo: Jecker

Mikrophotographie von o,o'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan-krystallen.

Tafel II.

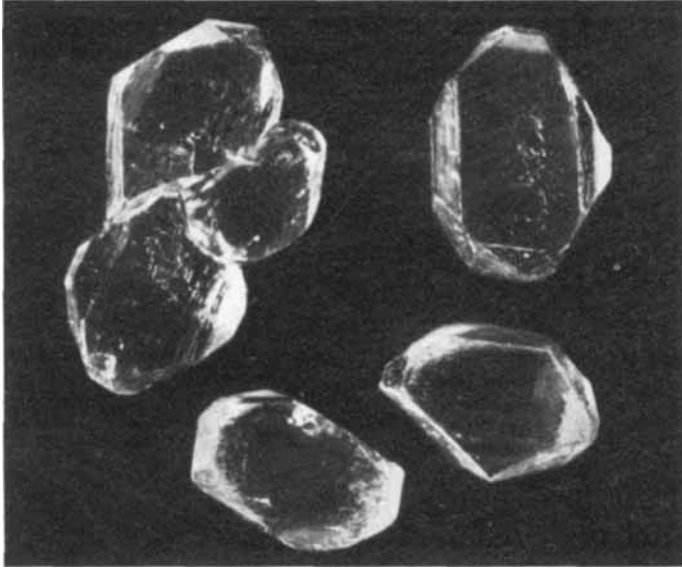


Bild 3.

Photo: Jecker

Mikrophotographie von o,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan-krystallen.

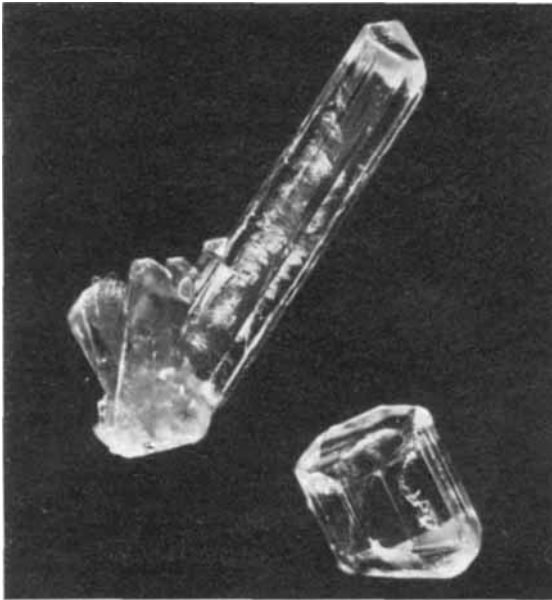


Bild 4.

Photo: Jecker

Mikrophotographie von p,p'-Dibromdiphenyl-trichlor-äthan-krystallen.

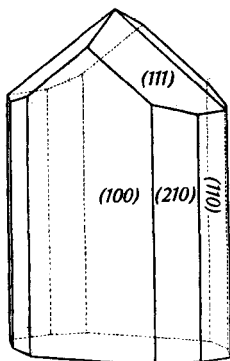
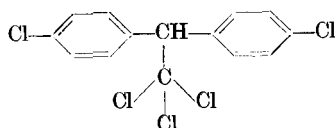
p, p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan<sup>1)</sup>.

Fig. 13.



Fig. 14.

Ätzfiguren auf (100).

Piezoelektrische Versuche<sup>2)</sup> nach der Methode von *Giebe* und *Scheibe* bestätigten eindeutig das Vorhandensein einer polaren Achse. In Fig. 14 ist eine Mikrophotographie der Ätzfiguren am Pinakoid (100) reproduziert. Damit lässt sich diese Verbindung eindeutig der Krystallklasse  $C_{2v}$  zuordnen.

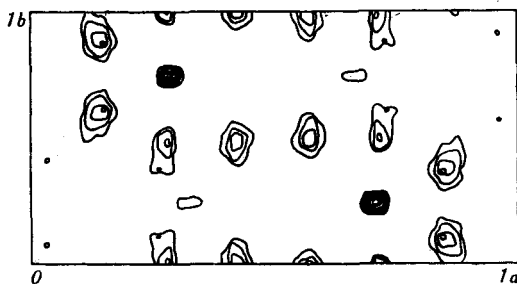


Fig. 15.

Fourier-Analyse, Projektion auf (001).

<sup>1)</sup> *H. Wild* und *E. Brandenberger*, *Helv.* **28**, 1692 (1945), Fig. 3. Vgl. auch *J. Fankuchen*, *M. Schneider* und *J. Singer*, *Sci.* **103**, 25 (1946). Die Gitterkonstanten und die Raumgruppe, die diese Autoren finden, stimmen sehr gut mit unseren Werten überein. Ihre Werte sind  $a_0 = 19,14 \pm 0,08$  Å.E.;  $b_0 = 9,96 \pm 0,04$  Å.E. und  $c_0 = 7,85 \pm 0,4$  Å.E.; R.G.: Pbc oder Pbc m; Dichte 1,556;  $z = 4$ .

<sup>2)</sup> Wir danken Hrn. Dr. *Baldinger* (Univ. Basel) für die Ausführung der piezoelektrischen Versuche.

Im weiteren wurde, gestützt auf die Reflexe (hk0), eine *Fourier*-Analyse auf die Ebene (001) ausgeführt (Fig. 15). Da als kurzwelligste Strahlung einzig die  $\text{Cu}_K$ -Strahlung zur Verfügung stand, haften dieser Analyse naturgemäss sehr starke Abbrucheffekte an, welche die Positionen der Kohlenstoffatome vollständig überdecken. Es sind deshalb in Fig. 15 nur die höchsten Maxima eingezeichnet, die unsern Strukturvorschlag<sup>1)</sup> bestätigen. Das grösste Maximum liegt beim Chloratom 5, indem hier in der Projektion zwei Chloratome aufeinanderfallen. In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur steht auch die Spaltbarkeit der Krystalle, in der Tat sind (010) und (100) Ebenen guter Spaltbarkeit.

*o, o'*-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan<sup>2)</sup>.

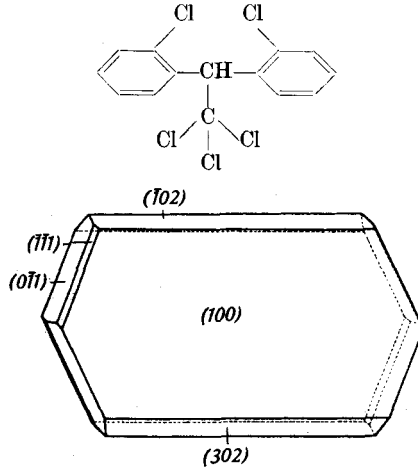


Fig. 16.

Dünne Blättchen. Monokline Holoedrie (Fig. 16 und Bild 2).  
 Formen: Pinakoide  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle \bar{1}02 \rangle$ ,  $\langle 302 \rangle$ , Prismen  $\langle 011 \rangle$ ,  $\langle \bar{1}11 \rangle$ .  
 Achsenverhältnis  $a:b:c = 3,84_9:1:2,23_8$ ,  $\beta = 78^\circ 46'$ ,  $n_y \parallel b$ .

Röntgenographische Untersuchung:

Drehkrystallaufnahmen um  $[010]$  und um  $[001]$ ,

Goniometerdiagramme der Reflexe (hk0), (h0l) und (h1l).

Eine *Laue*-Aufnahme senkrecht zu (100) zeigte eine vertikale Symmetrieebene.

Gitterkonstanten:  $a_0 = 27,74$  Å.E.

$b_0 = 7,07$  „

$c_0 = 15,78$  „ also  $a_0:b_0:c_0 = 3,92:1:2,23$ .

Auslöschungen: (0k0) nur mit  $k = 2n$  und

(h0l) nur mit  $l = 2n$  vorhanden, keine integralen Auslöschungen.

Raumgruppe:  $C_{2h}^5$  -----  $P^2_1/c$ .

Aus dem Elementarvolumen  $3038$  Å.E.<sup>3</sup>, der

Dichte  $1,54$  und dem

Mol.-Gew.  $354,5$  ergibt sich als

Anzahl der Molekeln pro Elementarzelle  $z = 8$ .

<sup>1)</sup> Helv. **28**, 1696 (1945).

<sup>2)</sup> K. Gätzi, Helv. **29**, 1159 (1943).

## o, p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan.

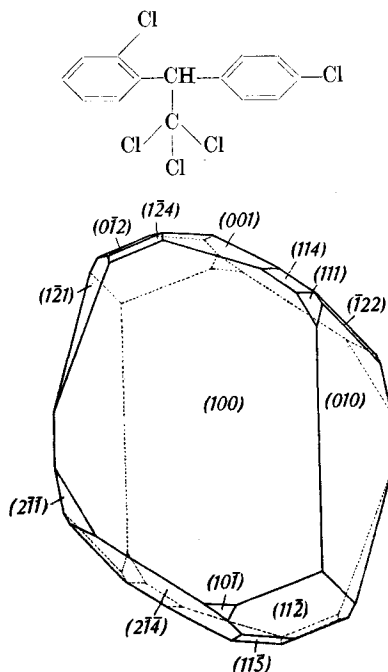


Fig. 17.

Tafelförmige Krystalle. Triklone Holoedrie (Fig. 17 und Bild 3, Tafel II). Formen: Pinakoide  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$ ,  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle \bar{1}01 \rangle$ ,  $\langle \bar{0}12 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 11\bar{2} \rangle$ ,  $\langle 114 \rangle$ ,  $\langle \bar{2}14 \rangle$ ,  $\langle \bar{2}11 \rangle$ ,  $\langle 1\bar{2}4 \rangle$ ,  $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ ,  $\langle 1\bar{2}2 \rangle$ ,  $\langle 11\bar{3} \rangle$ .

$$a:b:c = 0,88_2:1:1,31_4$$

$$\alpha = 104^\circ 18'$$

$$\beta = 95^\circ 48'$$

$$\gamma = 99^\circ 45'$$

Röntgenographische Untersuchung:

Drehkrystallaufnahmen um  $[001]$ .

Goniometerdiagramm der Reflexe  $(hk0)$ .

Gitterkonstanten:  $a_0 = 25,8 \text{ \AA.E.}$

$$b_0 = 15,2 \text{ ,,}$$

$$c_0 = 19,55 \text{ ,,} \quad \text{somit } a_0:b_0:c_0 \approx 1,70:1:1,29 = 2a:b:c.$$

Es wurden keine systematischen Auslöschungen festgestellt.

Raumgruppe:  $C_1^1 - - P \bar{1}$ .

Aus dem Elementarvolumen  $7205 \text{ \AA.E.}^3$ , der

Dichte  $1,58$  und dem

Mol.-Gew.  $354,5$  wird die

Anzahl der Molekeln in der Elementarzelle  $z = 19,45$ , also  
vermutlich gleich zwanzig.

## p, p'-Dichlordiphenyl-dichlor-äthan.

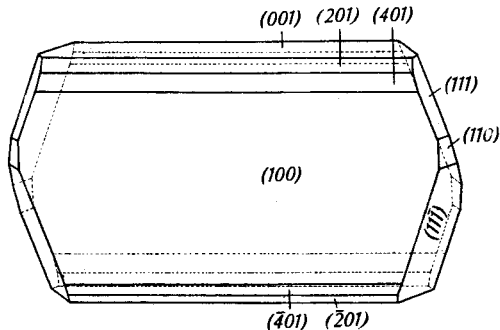
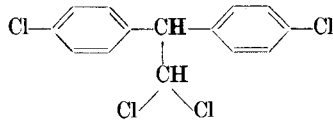


Fig. 18.

Tafelige Krystalle (Fig. 18). Monokline Holoedrie. Formen: Pinakoide  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 401 \rangle$ ,  $\langle 201 \rangle$ ,  $\langle \bar{2}01 \rangle$ ,  $\langle \bar{4}01 \rangle$ ,  $\langle 001 \rangle$ , Prismen  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle \bar{1}11 \rangle$ .

$$a:b:c = 2,59_8:1:1,23_2, \beta = 105^\circ 13', n_y \parallel b.$$

## Röntgenographische Untersuchung:

Drehkrystallaufnahmen um  $[010]$  und um  $[001]$ .

Goniometerdiagramme der Reflexe  $(hk0)$ ,  $(h0l)$  und  $(h1l)$ .

Eine *Laue*-Aufnahme senkrecht zu  $(100)$  zeigte eine vertikale Symmetrieebene.

Gitterkonstanten:  $a_0 = 19,92 \text{ \AA.E.}$

$b_0 = 7,78 \text{ ,,}$

$c_0 = 18,86 \text{ ,,}$   $a_0:b_0:c_0 = 2,56:1:2,43 = a:b:2c.$

Auslöschungen:  $(0k0)$  nur mit  $k=2n$  und

$(h0l)$  nur mit  $l=2n$  vorhanden, keine integralen Auslöschungen.

Wahrscheinliche Raumgruppe somit:  $C_{2h}^5$  ----  $P^2_1/c.$

Aus dem Elementarvolumen  $2820 \text{ A.E.}^3$ , der

Dichte 1,48 und dem

Mol.-Gew. 319,9 wird die

Anzahl der Molekeln pro Elementarzelle  $z = 8.$

## p, p'-Dichlordiphenyl-dichlor-äthylen.

Nadeln, monokline Holoedrie (Fig. 19). Formen: Pinakoid  $\langle 010 \rangle$ , Prismen  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 120 \rangle$ ,  $\langle 021 \rangle$ ,  $\langle 031 \rangle$ ,  $\langle \bar{1}21 \rangle$ ,  $\langle \bar{1}11 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 131 \rangle$ .

$$a:b:c = 0,26_0:1:0,25_4, \beta = 114^\circ 38', n_y \parallel b.$$

## Röntgenographische Untersuchung:

Drehkrystallaufnahmen um  $[001]$  und  $[\bar{1}01]$ .

Goniometerdiagramme der Reflexe  $(hk0)$ ,  $(hk1)$  und  $(hkh)$ .

Eine *Laue*-Aufnahme senkrecht zu (010) zeigte digyrische Symmetrie.

Gitterkonstanten:  $a_0 = 9,27$  Å.E.

$b_0 = 37,08$  „

$c_0 = 9,32$  „, somit  $a_0:b_0:c_0 = 0,25:1:0,25$ .

Auslöschungen: (0k0) nur mit  $k = 2n$  und

(h0l) nur mit  $l = 2n$  vorhanden, keine integralen Auslöschungen.

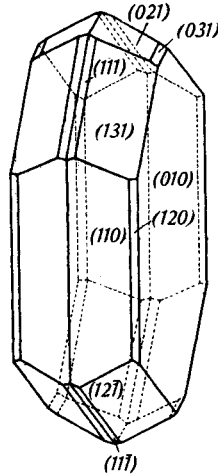
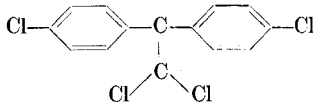


Fig. 19.

Wahrscheinliche Raumgruppe demnach:  $C_{2h}^5$  ---  $P_{21}^2/c$ .

Beim Elementarvolumen  $2910$  Å.E.<sup>3</sup> und der

Dichte  $1,45$  berechnet sich entsprechend dem

Mol.-Gew.  $317,9$  die

Anzahl der Molekel pro Elementarzelle  $z = 8$ .

*p, p'*-Dibromdiphenyl-trichlor-äthan.

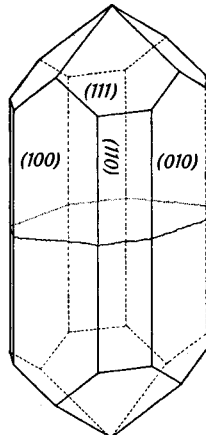
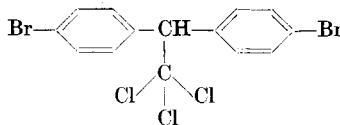


Fig. 20.



Pseudohexagonale Nadeln (Fig. 20 und Bild 4, Taf. II). Orthorhombische Hemimorphie. Formen: Pinakoide  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$ , Prismen  $\langle 110 \rangle$  und seltener  $\langle 210 \rangle$ , Pyramide  $\langle 111 \rangle$ .

$$a:b:c = 1,95_{36}:1:0,79_{60}. \quad n_{\gamma} \parallel b, n_{\beta} \parallel c, n_{\alpha} \parallel a.$$

Sämtliche Krystalle sind nach  $[001]$  verzwilligt und täuschen somit die orthorhombische Holoedrie vor. Die Verwachsungszone ist meistens durch eine milchige Trübung der sonst glasklaren Krystalle gekennzeichnet. Ätzfiguren an  $(100)$  oder  $(010)$  zeigen jedoch deutlich die Hemimorphie der Krystalle. Fig. 21: Ätzfiguren auf  $(100)$ . Fig. 22: Ätzfiguren an der Verwachsungszone der Prismenfläche  $(110)$ , welche eine horizontale Symmetrieebene vortäuschen.



Fig. 21.



Fig. 22.

### Röntgenographische Untersuchung:

Drehkrystallaufnahmen um  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ .

Goniometerdiagramme der Reflexe  $(h0l)$ ,  $(hk0)$  und  $(hk1)$ .

Eine *Laue*-Aufnahme senkrecht zu  $(100)$  zeigte zwei zueinander senkrechte Symmetrieebenen,

eine *Laue*-Aufnahme senkrecht zu  $(110)$  eine horizontale Spiegelebene.

Gitterkonstanten:  $a_0 = 19,60$  Å.E.

$b_0 = 9,99$  „

$c_0 = 7,92$  „  $a_0:b_0:c_0 = 1,96:1:0,79$ .

Auslöschungen:  $(h0l)$  nur mit  $l = 2n$  und

$(0kl)$  nur mit  $k = 2n$  vorhanden.

Keine integralen Auslöschungen, also

Raumgruppe:  $C_{2v}^5$  ----- Pbc.

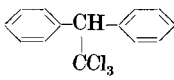
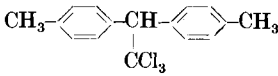
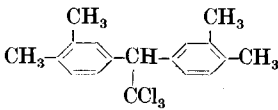
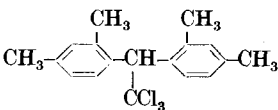
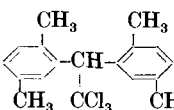
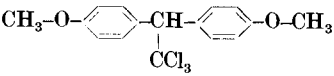
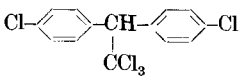
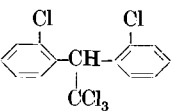
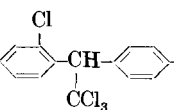
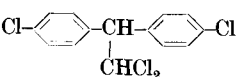
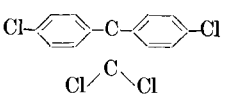
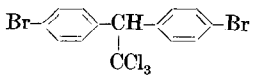
Beim Elementarvolumen  $1552$  Å.E.<sup>3</sup> und der

Dichte  $1,89$  berechnet sich entsprechend dem

Mol.-Gew.  $443,3$  die

Zahl der Molekeln pro Elementarzelle  $z = 4,02$ , also gleich vier.

R.G. also eindeutig.

	$a_0$ Å.E.	$b_0$ Å.E.	$c_0$ Å.E.	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	R.G.	z
	16,56	10,34	8,04	90°	90°	90°	Pbc	4
	19,08	10,10	8,02	90°	80°13'	90°	P <sup>2</sup> <sub>1/c</sub>	4
	20,93	11,55	17,60	90°	55°04'	90°	P <sup>2</sup> <sub>1/c</sub>	8
	23,55	11,77	14,08	90°	112°46'	90°	P <sup>2</sup> <sub>1/e</sub>	8
	20,87	10,82	8,67	90°	115°15'	90°	P <sup>2</sup> <sub>1/a</sub>	4
	12,20	6,41	11,18	84°58'	94°58'	67°29'	P $\bar{1}$	2
	19,20	10,00	7,84	90°	90°	90°	Pbc	4
	27,74	7,07	15,78	90°	78°46'	90°	P <sup>2</sup> <sub>1/c</sub>	8
	25,8	15,2	19,55	104°18'	95°48'	99°45'	P $\bar{1}$	20
	19,92	7,78	18,86	90°	105°47'	90°	P <sup>2</sup> <sub>1/c</sub>	8
	9,27	37,08	9,32	90°	114°38'	90°	P <sup>2</sup> <sub>1/c</sub>	8
	19,60	9,99	7,92	90°	90°	90°	Pbc	4

Die grosse Ähnlichkeit der Gitterkonstanten und die Übereinstimmung in der Raumgruppe dieser Krystallart mit dem *p,p'*-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan machen für die Koordinaten der Chlor- und Bromatome ähnliche Werte wahrscheinlich. Eine *Patterson*-Analyse der Reflexe (*hk0*) auf (001) bestätigte diese Vermutung (Fig. 23), indem die Koordinaten der Chloratome des *p,p'*-Dichlordiphenyl-trichlor-äthans für die Brom- und Chloratome des *p,p'*-Dibromdiphenyl-trichlor-äthans übernommen werden können. Letzterer Verbindung lässt sich somit die Anordnung der Fig. 3 aus unserer frühern Arbeit<sup>1)</sup> zuordnen, und es würden demnach die Bromatome die Plätze der Atome 1 und 2 erhalten.



Fig. 23.  
*Patterson*-Analyse auf (001).

Die krystalstrukturellen Kennzeichen der vorstehend untersuchten Verbindungen sind in der Tabelle auf S. 1039 zusammengefasst.

Den HH. *E. Leuzinger* und *A. Keller* danken wir für ihre Mitarbeit bei den ausgeführten Versuchen und Berechnungen.

Aus den Wissenschaftlichen Laboratorien der *J. R. Geigy AG.*, Basel,  
und dem  
Laboratorium für Techn. Röntgenographie und  
Feinstrukturuntersuchung an der *E. M. P. A.*  
und am  
Mineralog. Institut der *E. T. H.*, Zürich.

<sup>1)</sup> *Helv.* **28**, 1696 (1945).