

218. Die Krystalstruktur der kubischen Modifikation von organischen Verbindungen mit kugelförmigen Molekeln

von W. G. Perdok.

(20. VIII. 47.)

Die Bemerkung von *E. Brandenberger*¹⁾ über Krystallesymmetrie und Eigensymmetrie der Molekel zur Röntgenuntersuchung des Chinuclidins²⁾ durch *W. Nowacki* schneidet ein interessantes Problem an. Ich habe mich eingehend mit den physikalischen Eigenschaften kugelförmiger Molekel³⁾ beschäftigt und bin der Meinung, dass die Einwände *Brandenberger's* (obwohl von streng strukturtheoretischem Standpunkt aus vollkommen richtig) gegen die Strukturvorschläge *Nowacki's* allzu einseitig röntgenographisch sind, um die Folgerung „dass die von *W. Nowacki* beim Chinuclidin und bereits von manchem anderen Autoren bei andern Verbindungen früher angewandte Schlussweise nur eine unter mehreren, an sich zunächst völlig gleichberechtigten darstellt“, ganz zu rechtfertigen. Es darf nämlich nicht übersehen werden, dass bei dieser Klasse von Verbindungen eine Reihe weiterer Tatsachen ausser den blossen Befunden des Röntgeninterferenzversuchs an der Hochtemperatur-Modifikation für die Annahme einer Orientierungsfreiheit der Molekel sprechen. Weil der Röntgenbefund sehr oft keine eindeutigen Schlussfolgerungen erlaubt, sollte man die röntgenographische Untersuchung der Verbindungen durch eine allseitige physikalisch-chemische Untersuchung ergänzen, um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten. Die wichtigsten physikalischen Tatsachen, welche die Orientierungsfreiheit dieser Molekel wahrscheinlich machen, sind folgende:

1. Die Schmelzentropien sind sehr niedrig (5 cal/g per Mol) im Vergleich mit „normalen“ Verbindungen (10–15 cal/g per Mol), während die Entropien beim Übergang von der anisotropen in die kubische Phase die Grössenordnung 5–10 cal/g per Mol aufweisen⁴⁾. Die totale Entropie der Umwandlungen anisotrop-kubisch und kubisch-flüssig ist ebenso gross wie die Schmelzentropie „normaler“ Molekel und es liegt nahe, den Übergang anisotrop-kubisch als eine Transformation zu betrachten, bei der die kugelförmigen Molekel eine Orientierungsfreiheit bekommen, welche mit derjenigen in der flüssigen Phase vergleichbar ist.

2. Diese Ansicht wird durch elektrische Messungen an kugelförmigen, polaren Molekeln⁵⁾ wie CH_3CCl_3 und $\text{ClC}(\text{CH}_3)_3$ bestätigt. Es stellte sich heraus, dass die gewöhnlich plötzliche starke Vergrösserung der Dielektrizitätskonstante, wie z. B. beim Schmelzen des Nitrobenzols, bei diesen Molekeln nicht beim Schmelzpunkt, sondern beim Übergang zur kubischen Phase stattfindet. In dieser Phase können die Dipole der Molekeln sich offenbar fast ebenso leicht in der Feldrichtung einstellen wie in der Flüssigkeit.

3. Auch die Plastizität der kubischen Modifikation weist auf stark herabgesetzte zwischenmolekulare Kräfte hin. Krystalnadeln der tetragonalen Modifikation des $\text{C}(\text{SCH}_3)_4$ ⁶⁾ z. B. biegen sich unter ihrem eigenen Gewicht beim Erhitzen über den Übergangspunkt zur kubischen Phase um.

*Finbak*⁷⁾ hat mehrere Verbindungen des kugelförmigen Typus mittels Röntgenstrahlen untersucht und geschlossen, dass die Molekel in der kubischen Modifikation rotieren. Später hat *F. Zernike*⁸⁾ darauf hingewiesen, dass man in vielen Fällen, in denen man eine Rotation der Molekel annimmt, mit einer statistischen Verteilung der Molekel

¹⁾ *E. Brandenberger*, *Helv.* **30**, 493 (1947).

²⁾ *W. Nowacki*, *Helv.* **29**, 1798 (1946).

³⁾ *W. G. Perdok*, Diss. Groningen 1942.

⁴⁾ *J. Timmermans*, *J. Chim. phys.* **35**, 331 (1938).

⁵⁾ *A. Turkevich* und *Ch. P. Smyth*, *Am. Soc.* **62**, 2468 (1940).

⁶⁾ *W. G. Perdok* und *P. Terpstra*, *R.* **65**, 493 (1946).

⁷⁾ *Ch. Finbak*, *Arch. Math. Nat.* [B] **42**, Heft 1/2 (1938).

⁸⁾ *F. Zernike*, *Ned. Tijdschr. Nat.* **8**, 66 (1941).

über eine Anzahl energetisch gleichwertiger Positionen auskommen kann und er konnte auf diese Weise die richtige Übergangsentropie für NH_4Cl berechnen. Bei organischen Verbindungen, und zwar beim $\text{C}(\text{SCH}_3)_4$ habe ich zeigen können, dass eine statistische Verteilung der Molekel an Stelle einer Rotation nicht nur zutrifft, sondern dass aus räumlichen Gründen eine Rotation völlig ausgeschlossen ist. Das $\text{C}(\text{SCH}_3)_4$ (Smp. = 65°C ; $S = 2,9$ cal/g per Mol) war ein besonders geeignetes Beispiel, weil es im Temperaturgebiet von 15 – 65° in drei Modifikationen vorkommt. Unterhalb 23°C ist das $\text{C}(\text{SCH}_3)_4$ tetragonal¹⁾ (P 42₁ c; Z = 2) und gibt „normale“ Röntgendiagramme, die eine einwandfreie Bestimmung der Krystallstruktur mittels *Fourier*-Synthesen gestatten; somit sind die Dimensionen und die Symmetrie der Molekel genau bekannt. Beim Erhitzen über 23°C wandelt sich der Krystall mit einem Entropieeffekt von 5 cal/g per Mol in eine zweite Modifikation um. Das Röntgendiagramm zeigt schon jetzt eine sehr viel geringere kohärente Streuung, das Pulverdiagramm lässt sich tetragonal (raumzentriert) indizieren und die Substanz ist ziemlich stark doppelbrechend. Beim Überschreiten des Übergangspunktes 45°C ($S = 5,7$ cal/g per Mol) verschwindet die Doppelbrechung; auch in Schichten von mehreren Millimetern Dicke bleiben die Krystalle völlig isotrop. Nach den bisherigen Erfahrungen kann dies nur bedeuten, dass die Molekel entweder vollständig ungeordnet (Flüssigkeit) oder in einem kubischen Gitter angeordnet sind. Obwohl man sich vorstellen könnte, dass durch sehr weitgehende Verzwilligung nach genau bestimmten Gesetzen ein optisch isotropes Verhalten bei nicht-kubischer Symmetrie der Elementarzelle gefunden werden könnte, ist eine derartige Deutung beim vorliegenden glatt-reversiblen Übergang sicher ausgeschlossen. Die wenigen Linien des Pulverdiagrammes dieser Phase stehen mit einem kubischen, raumzentrierten Gitter ($a = 8,15 \text{ \AA}$) im Einklang. Die Raumzentrierung ist schon „vorbereitet“ in der tetragonalen Modifikation unterhalb 23°C , die Molekel in der Ecke der Elementarzelle ist in Hinsicht auf die Molekel in der Mitte der Zelle nur sehr wenig gedreht. Es kann somit auf eine Elementarzelle mit kubischer Symmetrie geschlossen werden, die zwei identische Molekel enthält. Wie sich aus der Strukturbestimmung der tetragonalen Modifikation ergibt, kann die Molekel $\text{C}(\text{SCH}_3)_4$ keine 3-zählige Symmetrieachse besitzen, somit wäre die Anordnung der Molekel zu einem kubischen Gitter schwer verständlich. Nur die Kohlenstoffatome im Zentrum der Molekel können in einem kubischen Gitter angeordnet sein, die anderen Atome müssen eine Unordnung zeigen. Diese Unordnung kann nicht vollständig im Sinne einer isotropen Rotation der Molekeln bestehen, weil die ganze Struktur von einer Packung der Methylgruppen beherrscht wird. Die Unordnung beschränkt sich auf eine Anzahl definierter Lagen in Einklang mit einer kubischen Symmetrie.

Mit dem Obenstehenden hatte ich die Absicht zu zeigen, dass nicht alle Strukturen, auf welche die auch von *Nowacki* benutzte Schlussweise angewandt wurde, auf so wenigen experimentellen Grundlagen beruhen wie die des *Chinuclidins*; aus der Formulierung *Brandenberger's* könnte man dies aber leicht schliessen. Die Struktur der *Chinuclidins* würde noch besser gestützt sein, wenn die Symmetrie und die Dimensionen der Molekel aus der Strukturanalyse der bei niedrigerer Temperatur beständigen Modifikation bestimmt würden und auch die Grösse der Umwandlungs- bzw. Schmelzentropien. Es wird sich aber dabei sehr wahrscheinlich herausstellen, dass die von *Nowacki* vorgeschlagene Struktur die richtige ist.

Es ist sicher, dass die von *Brandenberger* angeführten Einwände bei diesen Strukturen immer in Erwägung gezogen werden müssen. Doch ist es fraglich, ob man die geringe, aus den Röntgendiagrammen erhaltliche Auskunft als eine Unvollkommenheit betrachten muss, die allerlei Auslegungen wie z. B. Pseudoperioden offen lässt. Vielmehr müsste man diese Tatsache als das Ergebnis einer defekten Struktur mit stark beweglichen Atomen ansehen, die einfach nicht mehr Auskunft geben kann, weil man kaum mehr von einer regelmässigen Atomordnung sprechen darf.

Ich bin Herrn Prof. Dr. E. *Brandenberger* und Herrn P.D. Dr. W. *Nowacki* für die Durchsicht des Manuskriptes und für ihre Bemerkungen zu Dank verpflichtet.

Krystallographisches Institut der Universität Groningen.

¹⁾ W. G. *Perdok* und P. *Terpstra*, R. 62, 687 (1943).