

— nur unter anderen Ursachen — als Folge ungenügender und zeitweilig verbesserter Kontakte aufzufassen wäre. Der erwähnte Temperatureinfluß würde dann auf eine Veränderung der Schmelzschicht zurückzuführen sein.

9. Optimale Empfindlichkeit

Da wir eingehendere energetische Bestimmungen der mittels des Rausch-Effekts mit unseren Anordnungen erzielbaren Höchstempfindlichkeit des Strahlennachweises noch nicht durchgeführt haben, beschränken wir uns gegenwärtig auf erste vorläufige Angaben. Mit einer 10^3 -fachen Verstärkung wird bei 100 Volt Spannung am Einschlitzz-Kondensator die Rausch-Spannung noch gut meßbar, wenn unsere Osramlampe in 1 m Abstand mit nur 0,35 Watt Belastung durch UG 6 hindurch mit

einer kurzbrennweitigen Zylinderlinse auf die nur ein einziges Kriställchen enthaltende Zelle abgebildet wird. Da das Glühfadenbild in diesem Fall 16 mm^2 hat und die Kristallfläche etwa $0,04 \text{ mm}^2$ beträgt, so erhält die letztere von der Gesamtstrahlung der Lampe aus rein geometrischen Gründen maximal $0,8 \cdot 10^{-7}$ Watt. Da hiervon nur ein sehr kleiner Bruchteil im kurzwelligen Ultrarot liegt, für das allein die Zelle empfindlich ist, handelt es sich also für diesen begrenzten Strahlenbereich um noch weit geringere nachweisbare Energiebeträge. Es wäre außerdem auch leicht ein wesentlich größerer Verstärkungsgrad anwendbar. Ersetzt man die Lampe unter den gleichen geometrischen Verhältnissen durch einen zylindrischen geschwärzten Eisenstab, so wird der Rausch-Effekt noch bei einer Temperatur desselben von 280° mit dem Einkorn-Kondensator beobachtbar.

Der Valenzwinkel des Sauerstoffatoms im Diphenyläther

Von KARL PLIETH

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. 2a, 409—410 [1947]; eingegangen am 6. April 1947)

Einkristalle des *p.p'*-Diod-diphenyläthers werden röntgenographisch untersucht und die Elementarzelle, die Raumgruppe und die Jodlagen bestimmt. Aus den Punktlagen wird der Valenzwinkel zu $123 \pm 2^\circ$ errechnet. Auf die Unterschiede zu den bereits vorliegenden Werten im dampfförmigen und flüssigen Zustand wird kurz eingegangen.

Der Valenzwinkel im Diphenyläther ist bereits nach verschiedenen Methoden bestimmt worden. Die hierbei erhaltenen Werte sind in der folgenden Zusammenstellung aufgeführt:

Moleküle in Dampfform,

aus Dipolmomenten¹ $124 \pm 5^\circ$

aus Elektroneninterferenzen² $118 \pm 3^\circ$

Moleküle in Lösung,

aus Dipolmomenten^{3,4} $128 \pm 4^\circ$; ältere Best. $142^\circ \pm 8^\circ$

aus Ringschlußverfahren⁵ . . $129 \pm 4^\circ$.

In der vorliegenden Arbeit soll der Winkel im festen Zustand ermittelt werden. Es ist zu erwarten,

daß der Wert dem im gasförmigen Zustand recht nahekommen wird.

Der *p.p'*-Diod-diphenyläther⁶ wurde aus Di-oxan umkristallisiert. Aus Drehkristall- und Weissenberg-Röntgengoniometer-Aufnahmen⁷ wurde das vollständige reziproke Gitter erhalten. Die Abmessungen der Elementarzelle (als innenzentriertes Gitter) sind folgende: $a = 5,84 \text{ \AA}$; $b = 28,14 \text{ \AA}$; $c = 9,84 \text{ \AA}$; $\beta = 52^\circ$; $V = 1274 \text{ \AA}^3$; Dichte (nach der Schwebemethode) bei 15° C $\rho = 2,16$.

Inhalt der Zelle $Z = 4$ Moleküle.

Röntgenographische Dichte: $\rho' = 2,187$.

Laue-Symmetrie: $C_{2h} - 2/m$.

¹ Coop u. Sutton, J. chem. Soc. [London] 1938, 1869.

² Maxwell, Hendricks u. Mosley, J. chem. Physics 3, 699 [1935].

³ Hampson u. Sutton, Trans. Faraday Soc. 31, 945 [1935].

⁴ Hampson, Farmer u. Sutton, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 143, 147 [1934].

⁵ Lüttringhaus u. Kohlhaas, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 907 [1939].

⁶ Von Hrn. Prof. Lüttringhaus hergestellt und dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

⁷ Die ersten Aufnahmen fertigte Hr. Dr. H.-J. Bennecke † an; die Untersuchung wurde auf seinen vor seinem Tode ausgesprochenen Wunsch hin von mir fortgesetzt.



Auslöschungsstatistik:

hkl nur vorhanden für $h + k + l = 2n$,

$h0l$ „ „ „ $h + l = 2n$,

$0k0$ „ „ „ $k = 2n$.

Gitterkomplex der Jodatome C_{2h} (3).

Wahrscheinlichste Raumgruppe C_2 (3).

Die Intensitäten wurden geschätzt; die Parameterbestimmung der Jodlagen wurde aus den höheren Ordnungen, getrennt nach den Ebenenfolgen ($h00$), ($0k0$) und ($00l$), graphisch durchgeführt. Hinreichende Übereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Intensitäten wurde für folgende Parameter der Jodatome erzielt:

$$\begin{array}{lll} x_1 = 0,54 & y_1 = -0,199 & z_1 = 0,22 \\ x_2 = 0,04 & y_2 = +0,699 & z_2 = 0,22. \end{array}$$

Der kleinste berechnete Jodabstand beträgt 4,1 Å, was mit den intermolekularen Abständen zwischen Jodatomen durchaus in Übereinstimmung ist. Der für den Valenzwinkel allein in Frage kommende Abstand beträgt $11,22 \text{ Å} \pm 1\%$, dessen Genauigkeit im wesentlichen nur von der Differenz der Jodlagen in Richtung der b -Achse abhängt. Die übrigen Abstände im Molekül können als bekannt angesetzt werden, und zwar $O-C_{\text{arom}} = 1,42 \text{ Å}$; Benzolringlänge = $2,84 \text{ Å}$; $C_{\text{arom}}-\text{Jod} = 2,12 \text{ Å}$; damit wird der Abstand $O-\text{Jod} = 6,38 \text{ Å}$.

Der Valenzwinkel ergibt sich dann zu $123 \pm 2^\circ$.

Beim Vergleich des neuen Wertes mit den bereits vorliegenden Werten fällt besonders der Unterschied zu dem mittels Elektroneninterferenzen bestimmten Valenzwinkel auf, zumal beide Bestimmungen an der gleichen Substanz vorge-

nommen wurden und größere Unterschiede zwischen den Winkeln im dampfförmigen und festen Zustand nicht bestehen sollten. Berücksichtigt man aber, daß die Elektroneninterferenzen primär den Abstand der Jodkerne und die Röntgeninterferenzen den des Schwerpunktes der Elektronenhülle liefern, so ist einzusehen, daß besonders in diesem Molekül, in dem sicher Mesomerie vorliegt, die Abstände durchaus nicht gleich zu sein brauchen.

Die Übereinstimmung mit den Werten aus Dipolmomentbestimmungen ist als gut zu bezeichnen, wenn man berücksichtigt, daß die Bestimmung in verdünnten Lösungen wegen der Unkenntnis über den Einfluß des dort herrschenden inneren Feldes des Lösungsmittels prinzipiell ungenauer sein muß als die Bestimmung im Dampfzustand. Es liegt jedoch keine Veranlassung vor, auf Grund der Unterschiede zwischen den Werten im dampfförmigen, festen und gelösten Zustand unbedingt auf eine durch den Einfluß des Lösungsmittels hervorgerufene Spreizung des Valenzwinkels zu schließen.

Der größere Unterschied zu dem Wert, der nach dem Ringschlußverfahren auf chemischem Wege und unter Zugrundelegung anderer röntgenographischer Ergebnisse⁵ erhalten wurde, ist darauf zurückzuführen, daß diese Autoren zur Berechnung ihres Winkels andere intramolekulare Abstände im Molekül angesetzt haben. Werden diese Ergebnisse auf die in dieser Arbeit verwendeten Abstände umgerechnet, so ergibt sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung.