

etwa 10-fache angereichert werden. Die Reaktion erfordert außer Adenosin-triphosphat (ATP) und Mg^{2+} -Ionen keine weiteren Co-faktoren.

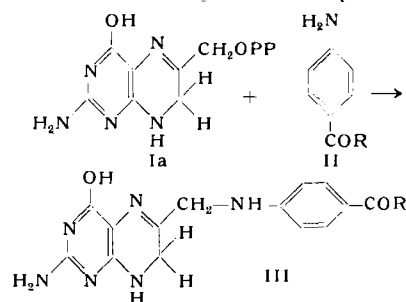
Ansatz	Folsäure-Äquivalente (μ Mol)
komplett	10,0
ohne Dihydropterin (I)	0,5
ohne ATP	2,0
ohne p-Aminobenzoyl-glutaminsäure	0,8
p-Aminobenzoesäure statt p-Aminobenzoyl-glutaminsäure	1,8
Tetrahydro-I statt I	5,7

Der Ansatz ($pH = 7,8$) enthält: 40 μ Mol Trishydroxymethylaminomethan-hydrochlorid, 10 μ Mol $MgCl_2$, 5 μ Mol ATP (K-Salz), 0,5 μ Mol Pterin, 5 μ Mol p-Aminobenzoesäure bzw. p-Aminobenzoyl-glutaminsäure, 5,4 mg Enzymprotein (*E. coli*-Extrakt, Ammoniumsulfat-Fraktion 0,4 bis 0,6; dialysiert gegen 0,02 M Tris-Puffer, $pH = 7,4$). Gesamtvolumen: 1,0 ml; Inkubation: 60 min bei 37 °C. — *S. faecalis*-Test nach Trichloressigsäure-Enteilweißung mit Verdünnung 1:200.

Für die Kondensation mit p-Aminobenzoesäure (II, $R = OH$) zu Dihydropterinsäure oder p-Aminobenzoyl-glutaminsäure (II, $R = NH-CH(COOH)-(CH_2)_2-COOH$) zu Dihydrofolsäure⁷⁾ muß das Dihydropterin-Derivat als Phosphorsäure-Ester vorliegen. Das konnte durch Präinkubation des Dihydropterins mit ATP gezeigt werden. Isotopen-Austauschversuche mit ^{32}P -Orthophosphat oder ^{32}P -Adenosin-diphosphat in dialysierten Extrakten machen es wahrscheinlich, daß das Intermediärprodukt ein Pyrophosphat-Ester der Dihydroverbindung ist, der durch aufeinanderfolgende Phosphorylierungen entsteht. Da in den Dihydropterinen die Doppelbindung zwischen N(5) und C(6) liegt⁸⁾, resultiert eine Allyl-pyrophosphat-Struktur (Ia)⁹⁾, die zur weiteren Kondensation mit der freien Aminogruppe der p-Aminobenzoyl-glutaminsäure befähigt sein kann.

Einen analogen Umsatz wie die Hydroxymethyl-dihydro-Verbindung gibt lediglich noch der tetrahydrierte 2-Amino-4-hydroxy-

pterin-6-aldehyd (I, $R = CHO$), der wohl mit Hilfe der Ringwasserstoffe zur Methylol-Vorstufe disproportioniert. Auch hydrierte Folsäure kann ähnlich als biologisches Redoxsystem fungieren¹⁰⁾.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Forschungsbeihilfe und dem Jane Coffin Child's Memorial Fund für die Gewährung eines Stipendiums an Ph. C. Chin.

Eingegangen am 15. September 1960 [Z 971]

¹⁾ Abbau- und Verdünnungsversuche zeigen, daß das Seitenketten-C und die beiden Kohlenstoffatome des Pyrazin-Rings bei der Biosynthese des Pterin-Anteils direkt aus Ribose-5-phosphat, wohl über ein Pterin mit einer phosphorylierten C_2 -Kette, hervorgehen. Durch Abbau dieser Seitenkette entsteht die kondensationsfähige Pterin-vorstufe. — ²⁾ T. Shiota, Arch. Biochem. Biophysics 80, 155 [1959]. — ³⁾ G. M. Brown: XVII Internat. Kongr. Reine u. Angew. Chem., Kurzreferate, Verlag Chemie, Weinheim 1959, Bd. 11, S. 28. — ⁴⁾ T. H. Jukes in D. Glick: Methods of Biochemical Analysis, Interscience Publ., New York 1955, Bd. 11, S. 121. — ⁵⁾ S. Futterman, J. biol. Chemistry 228, 1031 [1957]. — ⁶⁾ Wir danken Dr. B. L. Hutchings und Dr. T. H. Jukes, Lederle Laboratories, Pearl River, N.Y., für die freundliche Überlassung der Kultur. — ⁷⁾ p-Aminobenzoyl-glutaminsäure ist als Reaktionspartner, bezogen auf entstehende Folsäure-Äquivalente im *S. faecalis*-Test, 5- bis 8-mal wirksamer. — ⁸⁾ E. Brode, Dissertation, Universität Marburg 1960. — ⁹⁾ F. Lynen, B. W. Agranoff, H. Eggerer, U. Henning u. E. M. Möslin, Angew. Chem. 71, 657 [1959]. — ¹⁰⁾ W. Wilmanns, Vortrag Biochemie-Kongreß, Zürich 1960.

Versamlungsberichte

International Union of Crystallography

Cambridge (England), 15. bis 24. August 1960

Zu ihrem 5. Internationalen Kongreß hatte die International Union of Crystallography nach Cambridge eingeladen. In 19 Sektionen und zwei Symposien („Thermische Bewegung in Kristallen und Molekülen“ und „Gitterdefekte und die mechanischen Eigenschaften von Festkörpern“) wurden über 600 Vorträge gehalten.

Aus den Vorträgen:

Apparative Entwicklungen

Ein Gerät zur Röntgenstrahl-Beugung bei hohen Drucken beschrieb J. S. Kasper, Schenectady (N.Y., USA). Als Druckkammer dient eine Einkristall-Diamantzelle, die in einer zylindrischen Bohrung die Substanz enthält. Drucke bis zu 35000 atm konnten erreicht werden. Bestrahlt wurde mit Mo-K α -Strahlung. Mit dieser Technik wurden Alkalihalogenide untersucht, die unter hohen Drucken eine Umwandlung vom NaCl- in das CsCl-Gitter erleiden. Graphit erfährt keine Strukturänderung, doch ändern sich die Gitterparameter. Wismut, dessen Gitterumwandlung oberhalb 25000 atm bestimmt wurde, bildet mit Zinn bei hohen Drucken eine intermetallische Verbindung, BiSn, während die Elemente bei niederem Druck nicht mischbar sind.

Eine Röntgen-Heizkamera entwickelte H.-U. Lenné, Ludwigshafen a. Rh. Sie basiert auf der Guinier-Seemann-Bohlin-Kamera, die streng monochromatisch und fokussierend arbeitet. Der Heizkopf aus Platin (Widerstandsheizung) ist zugleich Halterung für das ebene Präparat und Blende. Der den Heizkopf umgebende Kühlmantel enthält Öffnungen für Primärstrahl und Schlitz sowie für die Präparateinführung und Schutzgasfüllung. Das Primärstrahlenbündel durchsetzt, vom Quarzkristall herkommend, den Heizkopf. Der Film wird hinter dem Schlitz mit konstanter Geschwindigkeit aufwärts bewegt. Mit dem Gerät, das Messungen noch bei 1200 °C gestattet, wurde die Entwässerung des Böhmits, $AlO(OH)$, untersucht. Das ab etwa 480 °C entstehende primäre Entwässerungsprodukt („ γ - Al_2O_3 “) ist tetragonal, $a = 7,86$ Å, $c = 8,02$ Å. Die Gitterkonstanten ändern sich bei weiterer Aufheizen irreversibel, und zwar nimmt a bei 1000 °C auf etwa 8,02 Å zu, c auf etwa 7,66 Å ab. Bei etwa 700 °C sind die Gitterkonstanten einander gleich; es entsteht ein pseudokubisches Gitter mit

$a = 7,95$ Å. Die Untersuchungen zeigen, daß für eine Unterscheidung zwischen γ - und δ - Al_2O_3 kein Grund vorhanden ist.

Mineralien

Methoden zur Bestimmung von Aluminium in tetraedrischer und oktaedrischer Sauerstoff-Koordination besprachen G. W. Brindley, H. A. McKinstry und V. Stubičan, University Park (Pa., USA). Versuche an Montmorilloniten und Chlorit haben gezeigt, daß Aluminium in oktaedrischer Sauerstoff-Koordination (Al^{VI}) in Säuren leichter löslich ist als tetraedrisch koordiniertes Aluminium (Al^{IV}). Messungen an weiteren Mineralien ergaben jedoch, daß die Methode sich nur auf quellfähige Strukturen anwenden läßt, bei denen ein Angriff der gesamten Struktur gewährleistet ist. Ein weiteres Verfahren ist die Messung der Aluminium-K α -Linie, da Al^{IV} und Al^{VI} eine kleine, aber meßbare Differenz der K α -Wellenlänge zeigen. Voraussetzung ist, daß das Mineral nur eine Koordinationsart enthält bzw. daß diese zumindest stark überwiegt. So wurde festgestellt, daß Al in Metakaolin tetraedrisch koordiniert ist. Allgemein anwenden läßt sich die Messung der IR-Absorption. In Tonmineralien gibt Al^{VI} eine starke IR-Bande bei etwa 535 cm^{-1} . Das Fehlen dieser Bande in Metakaolin beweist wiederum die oktaedrische Koordination. Pyrophyllit und Beidellit, auf 600 bis 1000 °C erhitzt, zeigten diese Bande, was die Gegenwart von oktaedrisch koordiniertem Aluminium beweist. Eine Bande für Al^{IV} ließ sich nicht auffinden. Die Al^{IV}-Menge läßt sich aber aus ihren Störeffekten auf benachbartes Si abschätzen.

Die Kristallstruktur des Anorthits, $CaAl_2Si_2O_8$, bestimmten C. J. E. Kempster, H. D. Megaw und E. W. Radoslovich, Cambridge (England). Das Mineral hat eine geordnete Struktur mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle, die sich aus vier Albitoid-Untereinheiten aufbaut. Aluminium und Silicium alternieren, so daß jedes O-Atom ein Si und ein Al als Nachbarn hat. Diese Ordnung ist innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen perfekt. Die Ungleichwertigkeit der Atomlagen ist besonders für Ca ausgeprägt; drei Ca-Atome haben sieben, eines nur sechs Nachbarn im Bereich 2,3 bis 2,8 Å.

Metalle und Legierungen

Die Löslichkeit von Sauerstoff in kalt gewalzten Niobblechen und die Bildung geordneter fester Lösungen wurde von N. Norman, Oslo, röntgenographisch untersucht. In Abhängigkeit vom Sauerstoff-Druck (zwischen 760 und 10^{-2} Torr) bildeten sich oberhalb etwa 400 °C Oxyde, vorwiegend das Pentoxyd, wogegen die Oxydation bei niedrigeren Temperaturen auch nach Tagen keine Oxyd-Bildung an der Oberfläche ergab. Ab etwa 200 °C wurde bei Sauerstoff-Einwirkung eine Verbreiterung und anschließend Verschiebung der Linien gefunden. Dies ließ sich auf die Auflösung von Sauerstoff im kubisch-raumzentrierten Niob-Gitter zurückführen. Wurde unterhalb 400 °C oxydiert, so ließen sich Linien konstanter Position finden, die auf die Existenz einer definierten Niob-Sauerstoff-Phase niedrigen Sauerstoff-Gehalts deuten.

Die Clusterbildung bei der Abschreckung und Alterung von Aluminium-Zink-Legierungen studierte V. Gerold, Stuttgart, mit Hilfe der Röntgen-Kleinwinkeltechnik. Schreckt man aluminiumreiche Al-Zn-Legierungen vom flüssigen Zustand auf Zimmertemperatur ab, so bilden sich zinkreiche, sphärische Cluster, die von zinkarmen Zonen umgeben sind. Wachstum und Größe der Anhäufungen sind eine Funktion der Temperatur T_s der Schmelze und der Alterungstemperatur T_a . Die Größe

$$A = 4\pi \int h^2 I(h) dh$$

($h = \epsilon/\lambda$, ϵ = Streuwinkel, $I(h)$ = normierte Intensitätsverteilung im Kleinwinkelbereich) ist nach sehr kurzer Zeit nur noch von der Alterungstemperatur und der Zinkkonzentration abhängig. A hängt in einfacher Weise mit der Elektronendichte zusammen:

$$A = (\bar{\rho}_a^2 - \bar{\rho}_m^2) V \quad (V = \text{durchstrahltes Volumen})$$

Nimmt man an, daß die gesamte Lösung in zwei Bereiche (1) und (2) zerfällt, so gilt für die Molenbrüche γ_1 (zinkreiche Zone) und γ_2 (zinkarme Zone)

$$A \sim (\gamma_1 - \gamma_2) (\gamma_2 \gamma_1 - \gamma_2^2)$$

γ_1 und γ_2 lassen sich dann durch Messung bei zwei Konzentrationen ermitteln. Für die Alterungstemperatur 20 °C ergab sich so $\gamma_1 = 0,64$ und $\gamma_2 = 0,016$.

Struktur anorganischer Verbindungen

Die Kristallstruktur des Strontium-trigermanats, $\text{Sr}_3\text{Ge}_2\text{O}_9$, bestimmte Waltraud Hilmer, Berlin-Adlershof. Zwei Formen, A und B, wurden gefunden, die beide rhomboedrisch kristallisieren: Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = 7,29$ Å, $c = 31,64$ Å (hexagonale Aufstellung). In beiden Formen wechseln Schichten aus ringförmigen $\text{Ge}_3\text{O}_9^{6-}$ -Anionen mit Schichten aus Sr^{2+} -Ionen ab. In der A-Form ist die Schichtenfolge ABCA'B'C'A..., während sich die B-Form durch die Schichtenfolge AA'BB'CC'A... auszeichnet.

Über die Kristallstruktur und Kristallchemie des Silberphyllosilicats, $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, berichteten F. Liebau, F. Wodtke und H. Bunge, Berlin-Adlershof. Behandelt man $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit geschmolzenem AgNO_3 bei 280 °C, so werden die Na^+ -Ionen gegen Ag^+ -Ionen ausgetauscht. Dabei wandern die Kationen durch Kanäle, die das Silicatgerüst parallel [001] durchziehen; aus Einkristallen des Natriumsilicats entstehen Einkristalle der Silberverbindung. Beide Silicate sind isotyp ($\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$: $a = 6,43$ Å, $b = 15,46$ Å, $c = 4,91$ Å, $Z = 4$; $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$: $a = 6,55$ Å, $b = 15,66$ Å, $c = 4,91$ Å, $Z = 4$). Sie enthalten parallel (010) gefaltete $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Zweischichten. Mit Wasserstoff läßt sich die Silberverbindung schon bei Zimmertemperatur reduzieren, wobei metallisches Silber und die röntgenamorphe Säuren, $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, entstehen. Das Silber scheidet sich bezüglich der Achsen des ursprünglichen Silberphyllosilicats gut orientiert aus. Zwei Orientierungen ließen sich feststellen, die bei einer Reduktionstemperatur von 300 °C ungefähr in gleicher Häufigkeit auftreten. Bevorzugt ausgebildet wird die 111-Fläche des Silbers, worauf die starke katalytische Wirksamkeit dieser Präparate zurückgeführt wird.

Im Vanadin-Sauerstoff-System fand S. Westman, Stockholm, eine tetragonale Phase der ungefähren Zusammensetzung $\text{VO}_{1,27}$. Sie ist unterhalb 900 °C stabil und besitzt die Gitterdimensionen $a = b = 16,623$ Å, $c = 16,515$ Å. Die pseudokubischen Kristalle weisen eine leicht deformierte NaCl-Struktur auf. Das Vanadin-Gitter ist nur teilweise besetzt, die Leerstellen sind geordnet.

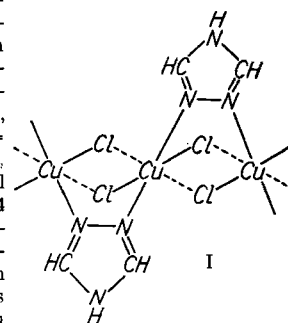
Die Struktur des $\beta\text{-ZnOHCl}$ untersuchte H.-E. Forsberg, Stockholm, an Einkristallen. Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen ergaben die orthorhombische, zentrosymmetrische Raumgruppe $Pcab$, $a = 5,86$ Å, $b = 6,58$ Å, $c = 11,33$ Å, $Z = 8$. Die Struktur ähnelt der des $\text{Mg}(\text{OH})_2$, dessen OH^- -Ionen zur Hälfte durch Cl^- ersetzt sind. Pseudohexagonale Schichten von Zn^{2+} -Ionen wechseln mit geordneten Anionenschichten ab; jedes Zink-Atom ist oktaedrisch von drei Cl^- - und drei OH^- -Ionen umgeben.

Die Existenz von Antimontrichlorid-Komplexen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Mesitylen,

Naphthalin) wiesen R. Hulme und J. T. Seymanski, London, röntgenographisch nach. Einkristalle der Naphthalin-Verbindung konnten durch Zusammenschmelzen von SbCl_3 und Naphthalin (Molverhältnis 3:2) und Waschen der Kristalle mit warmem Petroläther hergestellt werden. Die Verbindung, deren ideale Formel $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$ ist, kristallisiert monoklin, Raumgruppe C_{2h}^2 , $a = b = 9,0$ Å, $c = 11,7$ Å, $\beta = 122^\circ 25'$. I. allg. enthalten die Kristalle weniger Naphthalin, als der idealen Zusammensetzung entspricht; die Naphthalin-Lücken sind sehr wahrscheinlich statistisch verteilt.

Einen Zink-Komplex der Koordinationszahl 5 fanden E. L. Lippert und Mary R. Truter, Leeds (England). Zink-bis-acetylacetonat-monohydrat, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kristallisiert monoklin, $a = 10,91$ Å, $b = 5,52$ Å, $c = 10,46$ Å, $\beta = 93,6^\circ$, $Z = 2$, Raumgruppe $P2_1$. Das Zink-Atom ist fünffach koordiniert; ein Sauerstoff-Atom jedes Acetylaceton-Liganden und das H_2O -Molekül liegen in der Äquatorialebene einer trigonalen Bipyramide, die Bindungsabstände betragen $\text{Zn}-\text{OH}_2 = 2,02 \pm 0,03$ Å, $\text{Zn}-\text{O} = 1,96 \pm 0,02$ Å. Die beiden restlichen Sauerstoff-Atome liegen in den Spitzen der Bipyramide, der Bindungsabstand ist $2,11 \pm 0,02$ Å.

Die Struktur organischer Kupfer(II)-Komplexe mit organischen Liganden untersuchten J. A. J. Jarvis und A. F. Wells, Manchester (England). Kupfer(II)-bis-(benzol-azo- β -naphthol) kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 17,34$ Å, $b = 3,90$ Å, $c = 17,46$ Å, $\beta = 96,9^\circ$, $Z = 2$. Die Kupferatome sind von zwei Sauerstoffatomen im Abstand 1,93 Å und zwei Stickstoffatomen im Abstand 2,01 Å in ebener Anordnung umgeben. Als übernächste Nachbarn vervollständigen zwei Sauerstoffatome benachbarter Moleküle ein stark verzerrtes Oktaeder. Nur ein Stickstoffatom jeder Azogruppe ist an das Metall gebunden. — Kupfer(II)-1,2,4-triazol-dichlorid kristallisiert ebenfalls monoklin, Raumgruppe $I2/a$, $a = 6,81$ Å, $b = 11,39$ Å, $c = 7,13$ Å, $\beta = 97,0^\circ$, $Z = 4$. Das Kupfer ist von zweimal zwei Chlor-Atomen (Abstände 2,34 bzw. 2,78 Å) und zwei Stickstoff-Atomen verschiedener Triazol-Moleküle (Abstand 1,98 Å) in Form eines stark deformierten Oktaeders umgeben. Die Oktaeder sind zu unendlichen Ketten verbunden (I).



Kupfer(II)-imidazol, $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_2$, kristallisiert in der Raumgruppe $I2/c$, $a = 11,75$ Å, $b = 14,07$ Å, $c = 8,77$ Å, $\beta = 97,2^\circ$, $Z = 8$. Zwei nicht äquivalente Cu-Atome sind an je vier N-Atome verschiedener Imidazol-Moleküle gebunden. Die eine Form von Kupfer-Atomen ist quadratisch-ebener, die andere in Gestalt eines abgeplatteten Tetraeders koordiniert. Insgesamt entsteht ein dreidimensionales Netzwerk von Kupferatomen, die durch Imidazol-Moleküle verbunden sind.

Die Struktur des von Hübel und Braye¹⁾ dargestellten Phenylacetylen-eisencarbonyl-Komplexes, $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H})_2$, klärte G. S. D. King, Brüssel, auf. In der nach $P2_1/n$ kristallisierenden Verbindung bilden drei Phenylacetylen-Moleküle und ein CO-Molekül eine 1,3,6-Triphenylheptanon-(5)-Kette, die über die C-Atome 1, 4 und 7 an ein Fe-Atom gebunden ist, so daß zwei kondensierte Fünfringe mit Fe als Heteroatom entstehen. Das Fe-Atom ist ferner an drei CO-Gruppen gebunden und somit oktaedrisch koordiniert. Das zweite Fe-Atom ist an die C_1 - C_2 und die C_6 - C_7 -Bindung des organischen Systems sowie an die restlichen beiden CO-Gruppen in tetraedrischer Koordination gebunden.

Wasserstoffperoxyd-dihydrat kristallisiert nach Einkristall-Aufnahmen bei -70 und -190 °C von I. Olovsson und D. H. Templeton, Berkeley (California, USA), monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 9,400$ Å, $b = 9,479$ Å, $c = 4,51$ Å, $\beta = 121,33^\circ$. Die Wassermoleküle sind durch Wasserstoffbrücken von 2,74 Å zu ebenen Ketten verbunden. Diese werden durch Wasserstoffbrücken (2,76 bzw. 2,69 Å) über die Wasserstoffperoxyd-Moleküle dreidimensional vernetzt.

Das tetramere Phosphornitril-oktadimethylamid, $\text{P}_4\text{N}_4(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_8$, untersuchte G. J. Bullen, London. Die Verbindung kristallisiert tetragonal, Raumgruppe wahrscheinlich $I\bar{4}$, $a = 13,00$ Å, $c = 8,59$ Å, $Z = 2$. Das Molekül besitzt im Kristallgitter Wannenform, die Molekülsymmetrie ist $\bar{4}$.

Struktur organischer Verbindungen

Barbitursäure-dihydrat kristallisiert nach S. Ghose, G. A. Jeffrey, B. M. Craven und W. O. Warwicker, Pittsburgh (USA) und Leeds (England), orthorhombisch mit $a = 12,74$ Å, $b = 6,24$ Å, $c = 8,89$ Å, $Z = 4$, Raumgruppe $Pnma$. In der sehr kompakten

¹⁾ J. inorg. nucl. Chem. 10, 250 [1959].

Schichtstruktur liegen sowohl die Barbitursäure- als auch die Wassermoleküle in der Spiegelebene. Die Wasserstoffbrückenbindung weicht insofern vom Üblichen ab, als das Sauerstoff-Atom nahezu dreieckig-eben koordiniert ist. Die Barbitursäure liegt in der Triketoform vor. Ähnlich kristallisiert auch das Violursäuremonohydrat.

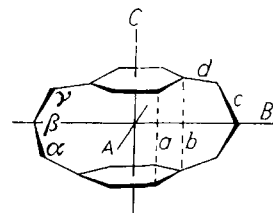
Auch die Mellitsäure (Benzol-hexacarbonsäure) kristallisiert nach S. F. Darlow, Manchester (England), in einer orthorhombischen Schichtstruktur. Die Raumgruppe ist $P_{21}n$, $a = 8,14 \text{ \AA}$, $b = 16,50 \text{ \AA}$, $c = 19,05 \text{ \AA}$. Die Schichten, innerhalb deren die Moleküle nahezu hexagonal angeordnet sind, verlaufen senkrecht zur a -Achse. Die Moleküle werden durch Wasserstoffbrücken über die Carboxyl-Gruppen zusammengehalten, wobei die Carboxyl-Gruppen nicht coplanar sind. Die gesamte Struktur erlaubt eine möglichst dichte Packung der Moleküle.

Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl, $C_7H_6Mo(CO)_3$ (I), und Tetramethyleyclobutadien-nickel-dichlorid, $C_4(CH_3)_4NiCl_2$ (II), untersuchten J. D. Dunitz, H. C. Mez, O. S. Mills, P. Pauling und H. M. M. Shearer, Zürich. I kristallisiert monoklin, $a = 13,42 \text{ \AA}$, $b = 7,14 \text{ \AA}$, $c = 12,28 \text{ \AA}$, $\beta = 122,25^\circ$, $Z = 4$. Die Raumgruppe ist $P2_1/a$. Das Molekül weist eine Symmetrieebene auf, die durch die CH_2 -Gruppe des C_7H_6 -Rings und eine der diesem gegenüberliegenden CO-Gruppen verläuft. Die CH_2 -Gruppe des Siebenrings ragt um etwa $0,7 \text{ \AA}$ aus der Hauptebene der restlichen sechs C-Atome heraus. Diese sind wegen der abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen nicht gleich weit voneinander entfernt. Auch die Mo—C-Abstände zwischen dem Zentralatom und den sechs Ring-CH-Gruppen variieren zwischen $2,31$ und $2,46 \text{ \AA}$. — Monokline Kristalle der Verbindung II wurden in lösungsmittelhaltiger Form aus Benzol gewonnen. Die Raumgruppe ist $P2_1/a$, $a = 12,72 \text{ \AA}$, $b = 11,94 \text{ \AA}$, $c = 8,13 \text{ \AA}$, $\beta = 103,0^\circ$; die Elementarzelle enthält 4 Komplexmoleküle + 2 Moleküle Benzol. Die Verbindung ist im kristallisierten Zustand dimer. Jedes Ni-Atom ist einerseits an den Cyclobutadien-Ring (Abstand Ni—C = $2,01$ bis $2,05 \text{ \AA}$), andererseits an drei Chloratome gebunden, von denen zwei mit dem zweiten Ni-Atom einen viergliedrigen Ring bilden. Der Cyclobutadien-Ring ist eben, die Methylgruppen sind etwas nach außen abgewinkelt. Die beiden Benzol-Moleküle liegen zwischen den Tetramethyleyclobutadien-Molekülen und ungefähr parallel zu diesen.

Ein Cyclobutadien-Ring ist nach R. P. Dodge und V. Schomaker, Tuxedo (N. Y., USA) auch im Komplex $Fe(CO)_3(C_6H_5C_2C_6H_5)_2$ ²⁾ vorhanden. Die beiden Diphenylacetylen-Moleküle der monoklin kristallisierenden Verbindung sind

zu einer Tetraphenyl-cyclobutadien-Einheit zusammengeschlossen. Dem Ring gegenüber liegen die drei CO-Gruppen.

Über die Kristallstruktur des [3.3]Paracyclophans berichteten P. K. Gantzel, C. L. Coulter und K. N. Trueblood, Los Angeles. Diese Verbindung, in der zwei Benzolringe in para-Stellung über zwei Brücken aus je drei CH_2 -Gruppen verbunden sind, kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9,715 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $b = 8,138 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 8,524 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $\beta = 90,69 \pm 0,03^\circ$, $Z = 2$. Die zentrosymmetrische Struktur des Moleküls ist nachstehend wiedergegeben:



Die Benzolringe sind nicht mehr exakt eben, so daß die Abstände a ($3,29 \text{ \AA}$) und b ($3,13 \text{ \AA}$) verschieden sind. Die Winkel innerhalb des Benzolrings betragen $116,8^\circ$ an den Brückenkopfaten und $121,3^\circ$ an den übrigen C-Atomen. Die Winkel in den Methylenebrücken betragen $\alpha = 113,5^\circ$, $\beta = 117,2^\circ$ und $\gamma = 115,8^\circ$. Die Bindungsabstände in den Benzolringen sind im Mittel $1,386 \text{ \AA}$; in den Methylenebrücken $1,530 \text{ \AA}$ (Abstand c) bzw. $1,506 \text{ \AA}$ (Abstand d).

Neutronenbeugung

Hexahydrate von Übergangsmetall-hexafluorosilicaten untersuchte W. C. Hamilton, Upton (New York, USA), mit Hilfe der Neutronenbeugung. Die Verbindungen $MeSiF_6 \cdot 6H_2O$ ($Me = Fe, Co, Ni$) kristallisieren in der Raumgruppe $R\bar{3}m$. Das Me^{2+} -Ion ist von den Wassermolekülen regulär-oktaedrisch umgeben. Wie an der Eisen-Verbindung gezeigt werden konnte, ist das Oktaeder exakt kubisch, der Fe—O-Abstand beträgt $2,05 \text{ \AA}$. Dagegen ist das SiF_6 -Oktaeder leicht deformiert. Innerhalb der H_2O -Moleküle, die mit ihrer zweizähligen Achse auf das Fe^{2+} -Ion weisen, sind die Bindungsabstände und -winkel normal. [VB 373]

²⁾ W. Hübel u. Mitarbb., J. inorg. nucl. Chem. 9, 204 [1959], vgl. auch Angew. Chem. 71, 706 [1959]; G. N. Schrauzer, J. Amer. chem. Soc. 81, 5307 [1959].

Berichtigung

Im Referat des Vortrags Herbert Schmidt „Über eine empfindliche kolorimetrische Sorbinsäure-Bestimmung“, Angew. Chem. 72, 496 [1960], muß es in der 8. Reihe von oben heißen „1 µg Sorbinsäure/ml Lösung“. [VB 374]

Rundschau

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Kernresonanzspektren untersuchten W. G. Schneider und Mitarb. Sie fanden 4 Wechselwirkungen, die chemische Verschiebungen beeinflussen können. Zur Prüfung dienten Proben mit 5 Mol-% Methan im Lösungsmittel und Acetonitril als polare Substanz. Man hat folgende Wechselwirkungen zu unterscheiden: (1) den Einfluß der Volumsuszeptibilität, (2) den Einfluß der Anisotropie der Molekülsuszeptibilität, (3) eine Van der Waalsche Wechselwirkung und (4) den Einfluß von Dipolfeldern des Lösungsmittels. (1) und (2) verschieben die Protonenresonanz im allgemeinen zu niedrigeren Feldern. Bei (2) ist die Symmetrie des Lösungsmittelmoleküls von Einfluß; aber auch die des gelösten Moleküls. Bei Benzol ist das induzierte magnetische Moment am größten, wenn die Ringebene senkrecht zur Feldrichtung steht; die Wechselwirkung mit diesem zusätzlichen Feld führt zur Verschiebung der Resonanz zu größeren Feldern. Bei stäbchenförmigen Molekülen, z. B. CS_2 , ist die Wechselwirkung bei paralleler Anordnung am größten und bewirkt dann eine Verschiebung zu niedrigeren Feldern. Die Größe des Effektes (4) wechselt, im Grenzfall kann er der Knüpfung einer Wasserstoffbrücke entsprechen. Sonst ist der Einfluß von (2) größer als der von (3) und (4); in halogen-haltigen Lösungsmitteln ist (3) verstärkt. Untersuchungen an p-substituierten Aromaten und Heterocyclen zeigen, daß diese Effekte bei einzelnen Protonen verschiedene stark wirksam sein können. (J. chem. Physics 32, 1218, 1224, 1227 [1960]). —Wo. (Rd 392)

Eine radiometrische Mikrobestimmung von Metall-Ionen haben E. Schumacher und W. Friedli ausgearbeitet. Das Metall-Ion (Me , Konzentration $[Me]_{ges}$) wird mit einer „gewichtlosen“ Menge eines radioaktiven Isotops versetzt. Man gibt einen Liganden L (Konzentration $[L]_{ges}$) im Überschuß zu, so daß praktisch alles L von Me zum Komplex MeL gebunden wird. Anschließend trennt man MeL von überschüssigem Me und bestimmt die Aktivität von MeL und Me . $[Me]_{ges}$ errechnet sich nach $[Me]_{ges} = [L]_{ges}(1+Q)$;

$Q = \text{Radioaktivitätsverhältnis} = [Me]/[MeL]$. Voraussetzung ist, daß zwischen Me und L eine 1:1-Stöchiometrie besteht und daß die Stabilitätskonstante von MeL einen von $[Me]_{ges}$ abhängigen Wert nicht unterschreitet. Das Verfahren lieferte bei Submikrogramm-Mengen Co und Mikrogramm-Mengen Tb ($L = \text{Äthylendiamin-tetraessigsäure}$, Trennung papierchromatographisch bzw. bei Co auch durch Ionenaustausch) gute Werte. (Helv. chim. Acta 43, 1013 [1960]). —Ko. (Rd 379)

Thallium ist ein regelmäßig vorkommendes Spurenelement im tierischen und pflanzlichen Organismus. W. Geilmann und Mitarb. fanden in menschlichem Haar durchschnittlich $1,6 \cdot 10^{-6} \%$ Tl, der mittlere Tl-Gehalt der Fingernägel liegt bei $5,1 \cdot 10^{-6} \%$, ist also 3-mal so hoch. Überraschend viel Tl findet sich in chlorophyllhaltigen Pflanzen. Diese nehmen es aus dem Boden bzw. aus den zur Düngung verwendeten Salzen auf. Mit den als Nahrung dienenden Pflanzen gelangt das Element dann in den tierischen Organismus. (Biochem. Z. 333, 62 [1960]). —Hg. (Rd 360)

Für die Konzentration und Analyse von Luftverunreinigungen eignet sich nach P. W. West, Herbert Weisz, G. C. Gaeke jr. und G. Lyles die Ringofen-Technik. Die Staub-Proben werden in konventionellen Geräten gesammelt, wobei die Aufarbeitung von 1 m^3 Luft i. allg. genügt. Das Staubfilter mit der Probe wird mit wenigen Tropfen Klebstoff an einem Filterpapier befestigt und die Probe auf dem Ringofen entwickelt; oder man löst die Probe vom Filter und entwickelt einen aliquoten Teil der Lösung auf dem Ringofen. Der Ring wird in Segmente geschnitten und die Bestandteile einzeln durch Tüpfel-Reaktionen nachgewiesen. Zur quantitativen Bestimmung vergleicht man mit Proben bekannten Gehalts. Z. B. konnten Fe und Al in 1-m^3 -Luftproben mit einer Grenzkonzentration von 2 µg/m^3 bestimmt werden. (Analytic. Chem. 32, 943 [1960]). —Ko. (Rd 373)