

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.

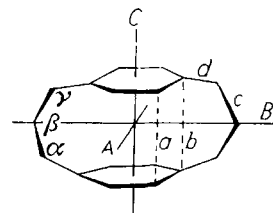
Auch die Mellitsäure (Benzol-hexacarbonsäure) kristallisiert nach S. F. Darlow, Manchester (England), in einer orthorhombischen Schichtstruktur. Die Raumgruppe ist  $P_{21}n$ ,  $a = 8,14 \text{ \AA}$ ,  $b = 16,50 \text{ \AA}$ ,  $c = 19,05 \text{ \AA}$ . Die Schichten, innerhalb deren die Moleküle 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  $Fe(CO)_3(C_6H_5C_2C_6H_5)_2$  <sup>2)</sup> 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  $1,396 \text{ \AA}$ ; 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]

<sup>2)</sup> 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  $Tb$  ( $L = \text{Äthylen-diamin-tetraessigsäure}$ , 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 chlorophyll-haltigen 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  $1 \text{ m}^3$  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  $1\text{-m}^3$ -Luftproben mit einer Grenzkonzentration von  $2 \text{ µg/m}^3$  bestimmt werden. (Analytic. Chem. 32, 943 [1960]). —Ko. (Rd 373)