

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.

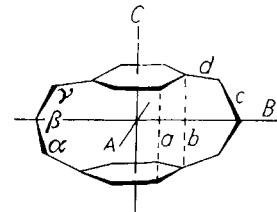
Auch die Mellitsäure (Benzol-hexacarbonsäure) kristallisiert nach *S. F. Darlow*, Manchester (England), in einer orthorhombischen Schichtstruktur. Die Raumgruppe ist $Pccn$, $a = 8,14 \text{ \AA}$, $b = 16,50 \text{ \AA}$, $c = 19,05 \text{ \AA}$. Die Schichten, innerhalb deren die Moleküle nahezu hexagonal 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.

Cycloheptamolybdän-tricarbonyl, $C_7H_8Mo(CO)_3$ (I), und Tetramethylecylobutadien-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 Symmetriebene auf, die durch die CH_2 -Gruppe des C_7H_8 -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 Cylobutadien-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 Cylobutadien-Ring ist eben, die Methylengruppen sind etwas nach außen abgewinkelt. Die beiden Benzol-Moleküle liegen zwischen den Tetramethylecylobutadien-Molekülen und ungefähr parallel zu diesen.

Ein Cyclobutadien-Ring ist nach *R. P. Dodge* und *V. Schomaker*, Tuxedo (N. Y., USA) auch im Komplex $Fe(CO)_3(C_6H_5C_2H_5)_2$ 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]Paracyclopans 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 $P2_1/n$, $a = 9,715 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $b = 8,138 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 8,524 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,69 \pm 0,03^\circ$, $Z = 2$. 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 Brückenkopfatomen und $121,3^\circ$ an den übrigen C-Atomen. Die Winkel in den Methylenbrücken 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 Methylenbrücken $1,530 \text{ \AA}$ (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. Mitarb., J. inorg. nucl. Chem. 9, 204 [1959], vgl. auch Angew. Chem. 77, 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 „ $1 \mu\text{g}$ 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 verschieden 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 „gewichtslosen“ Menge eines radioaktiven Isotops versetzt. Man gibt einen Liganden L (Konzentration $[L]_{ges}$) im Unterschluß 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 $[Me]_{ges} = [L]_{ges} \cdot (1 + Q)$.

$Q = \text{Radioaktivitätsverhältnis} = [Me]/[MeL]$. 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 ($L = \text{Äthyldiamin-tetraessigsäure}$, Trennung papierchromatographisch bzw. bei Co auch durch Ionenaustrausch) 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 Nahrungsdiennenden Pflanzen gelangt das Element dann in den tierischen Organismus. (Biochem. Z. 323, 62 [1960]).—Hg. (Rd 360)

Für die Konzentration und Analyse von Luftverunreinigungen eignet sich nach *P. W. West*, *Herbert Weiss*, *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 Tröpfchen 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 $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bestimmt werden. (Analytic. Chem. 32, 943 [1960]).—Ko. (Rd 373)