

schen Energie der Spaltbruchstücke zu günstigen Ausbeuten. Man erhält direkt wasserfreies Produkt bei hoher Energiausbeute, muß jedoch radioaktive Spaltstücke abtrennen.

[VB 560]

## Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Festkörpern und ihre Beziehung zur chemischen Bindung

H. Witte, Darmstadt

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg, 23. Januar 1962

Da die Valenzelektronenverteilung vor allem die Interferenzen bei kleinen und mittleren Glanzwinkeln beeinflußt, gilt es diese Interferenzen möglichst genau zu messen. In den meisten Fällen ist es gelungen, durch Kombination von Einkristall- und Pulvermessungen absolute Werte für die Strukturamplituden mit etwa 1 % Genauigkeit zu erhalten. Mit diesen Werten wurden unter Vermeidung von Abbrucheffekten die Elektronenverteilungen in denjenigen Ebenen gerechnet, die Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse geben. Mit den Meßfehlern der Strukturamplituden wurden ebenfalls Fourier-Reihen angesetzt, so daß mit dem Dichtewert auch der Meßfehler angegeben werden konnte.

Bei NaCl, LiF und CaF<sub>2</sub> haben die durch Bindung bedingten Abweichungen von der Kugelsymmetrie nur geringen Einfluß auf die Intensitäten der Röntgenreflexe. Die gefundenen Abweichungen sind nicht wesentlich größer als die Meßschler. Charakteristisch sind die Brücken zwischen den Cl<sup>-</sup>-Ionen im NaCl und zwischen den F<sup>-</sup>-Ionen im LiF und im CaF<sub>2</sub>, in denen die Elektronendichte auf 0,2 El/Å<sup>3</sup> absinkt. Im NaCl findet man ein praktisch ladungsfreies Gebiet zwischen Na<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup>, während weder im LiF noch im CaF<sub>2</sub> die Elektronendichte zwischen Li<sup>+</sup> und F<sup>-</sup> bzw. zwischen Ca<sup>2+</sup> und F<sup>-</sup> auf Null sinkt. Vergleicht man die Abstände der Punkte der minimalen Elektronendichte auf der Verbindungslinie von Kationen und Anionen mit den konventionellen Radien nach Goldschmidt bzw. Pauling, so sind die derart definierten Radien der Kationen bedeutend größer, die der Anionen bedeutend kleiner. So findet man im NaCl für das Na<sup>+</sup> 1,17 Å nach Goldschmidt und 0,95 Å nach Pauling. Der mit dem Bornschen Ansatz von Fumi und Tosi berechnete Wert 1,19 Å dagegen stimmt mit dem Wert des Vortr. gut überein.

Beim Aluminium wurde keine Abweichung von der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung gefunden (die praktisch konstante Elektronendichte von 0,2 El/Å<sup>3</sup> zwischen den Ionen entspricht etwa dem erwarteten Wert von 3 Leitungselektronen/Atom).

Im Diamanten und im Silicium beeinflußt die Valenzelektronenverteilung einige Interferenzen sehr erheblich und bedingt außerdem die verbotene Interferenz 222. Bei beiden Substanzen wurden die gleichen systematischen Abweichungen der Strukturamplituden von den theoretischen Werten gefunden, wie man sie auf Grund der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung der freien Atome nach Hartree berechnet. Diese Abweichungen konnten zwischen -170 °C und +450 °C nachge-

wiesen werden. Alle wirken so, daß die Elektronendichte zwischen benachbarten Atomen vergrößert wird. Beim Diamanten finden sich auf der Mitte der Verbindungslinie zwischen benachbarten Atomen 1,70 El/Å<sup>3</sup> und beim Silicium 0,65 El/Å<sup>3</sup> (berechnet nach Hartree 1,16 El/Å<sup>3</sup> bzw. 0,35 El/Å<sup>3</sup>). Die Dichtewerte zwischen benachbarten Atomen sind praktisch unabhängig von der Temperatur.

Die experimentelle Dichtevertteilung im Diamanten stimmt überein mit der von Ewald und Hönl wellenmechanisch gerechneten Dichtevertteilung (zwischen benachbarten Atomen berechnet 1,50 El/Å<sup>3</sup>, gemessen 1,67 El/Å<sup>3</sup>). [VB 566]

## Polyacetylene in Arzneipflanzen

K. E. Schulte, Münster

GDCh-Ortsverband Bielefeld am 30. Januar 1962

Aus der lufttrockenen Wurzel von *Arnica montana* konnten sechs Polyacetylene isoliert werden, von denen vier durch Perhydrierung und Gaschromatographic als C<sub>13</sub>-Kohlenwasserstoffe identifiziert werden konnten: Tridecaen-1-pentain-(3,5,7,9,11) (der größte Anteil des Alkin-Gemisches, DL<sub>50</sub> ~ 15 mg/kg Maus oral) und das Tridecadien-(1,11)-tetraen-(3,5,7,9). Das dritte C<sub>13</sub>-Alkin hat nach den optischen Eigenschaften einen Tetraen- und das vierte einen Pentaen-in-Chromophor. Neben einer Phenolfraktion, die u. a. Thymol enthält, sind mit den Polyacetylenen vergesellschaftert: Thymol-methyläther, Thymol-hydrochinon-dimethyläther und Δ<sub>8,9</sub>-Dehydro-thymol-hydrochinon-dimethyläther.

Einige Alkine wurden auch in der frischen Wurzel von *Arnica longifolia* und *Arnica foliosa* sowie in der Blüte von *A. montana* gefunden. Frische Wurzeln der heute kaum noch therapeutisch verwendeten *Pulicaria dysenterica* (Ruhr-Flohkraut) enthalten sieben Polyacetylene, von denen fünf mit den in der *Arnica montana* gefundenen identisch sind; auch die genannten aromatischen Verbindungen kommen in der Pflanze vor. Weitere Arzneipflanzen die Alkine enthalten, sind: *Calendula officinalis* (Ringelblume), *Grindelia robusta*, *Helichrysum arenarium* (Strohblume), *Hydrocotyle asiatica* (Wasernabel), *Ricinus communis*, *Valeriana officinalis* (Baldrian). Ein wasserlösliches Polyacetylen wurde in der *Tagetes erecta* gefunden, aus der schon L. Zechmeister und Mitarb. das α-Terthienyl und J. H. Uhlenbroek und Mitarb. das 5-[Buten-(3-inyl)-1]-2,2'-bithienyl isoliert haben. Das Vorkommen von Polyacetylenen zusammen mit Thiophen-Derivaten legte es nahe, die letzteren aus den ersteren darzustellen, nachdem bekannt ist [1], daß Di-, Tri- und Tetraine in schwach alkalischer Lösung H<sub>2</sub>S unter Thiophenring-Bildung anlagern. Es ließen so das Junipal (5-Propinyl-2-formylthiophen) aus Octatrien-(2,4,6)-ol-(1), das α-Terthienyl aus Dithienylbutadien und der cis- und trans-β-[5-Propinylthienyl-(2')]-acrylsäureester aus dem cis- bzw. trans-Dehydromatricariaester darstellen. [VB 565]

[1] K. E. Schulte, J. Reisch u. L. Hörlner, Angew. Chem. 72, 920 (1959).

## RUNDSCHEA

**Intermetallische Verbindungen in Pulverform** synthetisierte S. M. Kulifay, indem er wäßrige Lösungen, welche die Metall-Ionen im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis enthalten, mit Hydrazin oder Hypophosphit reduzierte. Zweckmäßig wird die Reduktionslösung vorgelegt, zum Sieden erhitzt und die Metallsalz-Lösung in dünnem Strahl eingegossen. Röntgen-Pulverdiagramme zeigten, daß intermetallische Verbindungen (keine Gemische der einzelnen Metalle) entstanden. Beispiele: Au<sub>3</sub>Pt; Cu<sub>3</sub>Pd; β-PdBi<sub>2</sub>; Ag<sub>3</sub>Sb; β-Cu<sub>3</sub>As; NiAs; Ag<sub>2</sub>Te; Empressit (~Ag<sub>11</sub>Te<sub>7</sub>); Petzit (Ag<sub>3</sub>AuTe<sub>2</sub>); Sylvanit (AgAuTe<sub>4</sub>). / J. Amer. chem. Soc. 83, 4916 (1961) / -Ko. [Rd 69]

**Metallische Spherulite in Tektiten** aus Isabela (Luzon, Philippinen) untersuchten E. C. T. Chao, I. Adler, E. J. Dwornik und J. Littler. Die vollkommen in den Tektit eingebetteten Spherulite besitzen einen Durchmesser von durchschnittlich 0,16 mm (maximal 0,5 mm). Sie bestehen nach kristallmikroskopischen Untersuchungen hauptsächlich aus Kamacit (α-Eisen) und enthalten nach Elektronensonden-Mikroanalyse > 95 % Fe und 1,2 bis 3,2 % Ni. Daneben ist in geringer Menge eine Eisenphosphid-Phase (FeP oder Fe<sub>3</sub>P) vorhanden. Es wird angenommen, daß die Spherulite meteoritischen Ursprungs sind. / Science (Washington) 135, 96 (1962) / -Ko. [Rd 68]