

tur im Vakuum ab. Aus dem dunkelgrünen Rückstand erhält man durch Sublimation bei 90–110 °C im Hochvakuum 4,80 g (78 %) blaugrünes (2).

Eingegangen am 4. Juni 1968 [Z 805]

[\*] Dr. Akihisa Miyake und Dipl.-Chem. Hisao Kondo  
Basic Research Laboratories, Toyo Rayon Co., Ltd.  
Teibiro, Kamakura (Japan)

[1] E. O. Fischer, W. Hafner u. H. O. Stahl, Z. anorg. allg. Chem. 282, 47 (1955).

## Elementarzellen und Absorptionsspektren der kubischen Quadratate von Kobalt und Nickel<sup>[\*\*]</sup>

Von A. Ludi und P. Schindler<sup>[\*]</sup>

Durch Umsetzung zweiwertiger Metallionen mit Kaliumquadrat (Quadrat Q = Anion  $C_4O_4^{2-}$  der Quadratsäure, 1,2-Dihydroxycyclobutendion) erhielten West et al.<sup>[1]</sup> aus wässriger Lösung Salze der Zusammensetzung  $MQ \cdot 2H_2O$  ( $M = Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ). Je nach Fällungstemperatur und Überschuß an Kaliumquadrat fanden wir drei röntgenographisch wohl unterscheidbare Verbindungen. Die reine kubische, der analytischen Zusammensetzung  $MQ \cdot 2H_2O$  entsprechende Modifikation entsteht, wenn 0,5 M Metallsalzlösung mit dem dreifachen Überschuß an 0,5 M Kaliumquadrat in der Siedehitze gefällt und der Niederschlag in der Mutterlauge noch während drei Stunden am Rückfluß erhitzt wird. Das isolierte und über KOH im Vakuum getrocknete Dihydrat zeigt eine bemerkenswerte thermische Stabilität; der Verlust der beiden Wassermoleküle wird thermogravimetrisch erst zwischen 200 und 260 °C beobachtet.

Die Indizierung der Guinier-Aufnahme (interner Standard: KCl) ergibt eine kubisch-primitive Elementarzelle mit drei Formeleinheiten  $MC_4O_4 \cdot 2 H_2O$ .

	a (Å)	$d_{4}^{20}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$d_{f\ddot{o}}$ (g/cm <sup>3</sup> )
$CoC_4O_4 \cdot 2 H_2O$	8,16	1,87	1,90
$NiC_4O_4 \cdot 2 H_2O$	8,06	1,93	1,97

Die Reflexionsspektren der pulverisierten Substanzen zeigen das für oktaedrisch koordinierte Kobalt- und Nickelverbindungen typische Bild mit Absorptionsmaxima (in cm<sup>-1</sup>; Sch = Schulter) bei:

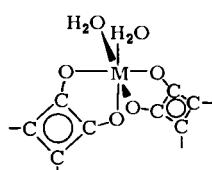
$CoC_4O_4 \cdot 2 H_2O$ : 7800, 11400 Sch, 16000 Sch, 19600, 21500 Sch;

$NiC_4O_4 \cdot 2 H_2O$ : 8600, 13300, 15200, 21500 Sch, 25300.

Die mit diesen Bandenlagen berechneten Werte für Ligandefeldparameter Dq und Racah-Parameter B sind nachstehend zusammengestellt (in Klammern zum Vergleich die entsprechenden Werte der Hexaquokomplexe<sup>[2]</sup>):

	Dq (cm <sup>-1</sup> )	B (cm <sup>-1</sup> )
$CoC_4O_4 \cdot 2 H_2O$	890 (930)	860 (970)
$NiC_4O_4 \cdot 2 H_2O$	860 (850)	850 (940)

Das Metallion ist an zwei Wassermoleküle und chelatartig an zwei Quadratationen gebunden; wegen Größe und Symmetrie



der Elementarzelle wird für die beiden Wassermoleküle *cis*-Position angenommen.

Eingegangen am 10. Juni 1968 [Z 818]

[\*] Dr. A. Ludi und Prof. Dr. P. Schindler  
Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität CH-3000 Bern, Freiestraße 3 (Schweiz)

[\*\*] Dem Schweizerischen Nationalfonds danken wir für finanzielle Unterstützung.

[1] R. West u. H. Y. Niu, J. Amer. chem. Soc. 85, 2589 (1963).

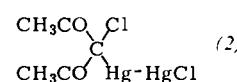
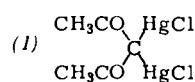
[2] H. L. Schläfer u. G. Giemann: Einführung in die Ligandenfeldtheorie. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1967, S. 86.

## 3,3-Bis(chloroquecksilber)pentan-2,4-dion, ein ungewöhnliches Acetylaceton-Derivat

Von F. Bonati und G. Minghetti<sup>[\*]</sup>

Quecksilber(II)-acetylacetonat<sup>[1]</sup>, dessen Struktur noch nicht ganz geklärt ist, löst sich überraschenderweise nicht in den üblichen Lösungsmitteln. Beim Versuch, es nach<sup>[1]</sup> herzustellen [Zutropfen von 5,14 ml Acetylaceton zu einer gesättigten wässrigen Quecksilber(II)-chlorid-Lösung (6 g in 100 ml)], erhielten wir eine chlorhaltige, farblose, kristalline Verbindung (2,0 g,  $F_p \approx 152^\circ C$ ). Sie wurde von der sauer gewordenen Lösung abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen, in dem sie schwerlöslich ist.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, in Hexadeuterioaceton gemessen, enthält nur ein Signal bei  $\tau = 7,10$ ; im IR-Spektrum wurden C=O-, Hg-Cl- und zwei Hg-C-Valenzschwingungen bei 1690 (sst, breit), 343 (s), 521 (s) und 566 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Die Verbindung ist in Aceton oder Acetonitril kein Elektrolyt; sie reagiert mit Eisen unter Quecksilberabscheidung und verbraucht in Chloroform ein mol Brom. Das Molekulargewicht in Aceton beträgt 228. (Die Verbindung ist in anderen Lösungsmitteln unlöslich; sie greift Stahl an, und die Lösung wird sofort rot.) Alle diese Angaben sind mit Formel (1) vereinbar.



Formel (2) würde nur eine Hg-C-Valenzschwingung und eine Hg-Cl-Schwingung bei niedrigerer Wellenzahl erfordern; diese wurde für  $Hg_2Cl_2$  bei 260, für  $C_6H_5HgCl$  bei 331 und für  $HgCl_2$  bei 375 cm<sup>-1</sup> gefunden. Quecksilberorganische Derivate mit Hg-Hg-Bindung sind nicht bekannt.

Quecksilber(II)-bromid, -cyanid und -acetat sowie Quecksilber(I)-chlorid reagieren unter den gleichen Bedingungen nicht mit Acetylaceton.

Eingegangen am 14. Juni 1968 [Z 803]

[\*] Prof. Lib. Doc. Dr. F. Bonati und Dr. G. Minghetti  
Istituto di Chimica Generale dell'Università  
I-20133 Milano, Via Venezian 21

[1] S. Tanatar u. E. Kurowsky, J. russ. physik.-chem. Ges. 40, 580 (1908); Chem. Zbl. 1908 II, 1096. Weitere Literaturangaben: J. P. Fackler jr., Progr. inorg. Chem. 7, 388 (1966).

## Die elektrolytische Entschwefelung von 2-Mercaptocarbonsäuren und ihrer Disulfide

Von P. Rambacher und S. Mäke<sup>[\*]</sup>

Die elektrolytische Reduktion von Cystin an verzinkten Elektroden oder an Kupfer<sup>[1]</sup> führt in praktisch quantitativer Ausbeute zu Cystein; Schwefelwasserstoff wird dabei nicht entwickelt. Versucht man dagegen Isocystin [2,2'-Dithiodi-(3-aminopropionsäure)] in gleicher Weise zu 3-Amino-2-