

Brèves communications - Kurze Mitteilungen

Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. — Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. — Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. — The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Die Kristallstruktur des monoklinen basischen Kupfernitrates¹

Es wurde die vollständige Struktur des monoklinen basischen Kupfernitrates $\text{Cu}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6$ mittels Patterson-, Trial-and-error- und Fourier-Methoden bestimmt. Die Gitterkonstanten sind $a = 5,57 \pm 0,00 \text{ \AA}$, $b = 6,05 \pm 0,00 \text{ \AA}$, $c = 6,89 \pm 0,00 \text{ \AA}$, $\beta = 94^\circ 30' \pm 6'$, $V = 231,9 \text{ \AA}^3$; die Raumgruppe ist $C_{2h}^2 - P2_1/m$. Die Dichte beträgt $d_{\text{pyk.}} = 3,32$, $d_{\text{rämtg.}} = 3,33 \text{ gcm}^{-3}$; es ist $Z = 1$ Formeleinheit in der Zelle vorhanden. Die Punktlagen und Parameter ergeben sich zu

	x	y	z
Cu_1 = (2a)	mit 0	0	0
Cu_{11} = (2e)		0,500	0,250
OH_1 = (2e)	0,867	0,250	0,833
OH_{11} = (4f)	0,333	0	0,842
O_1 = (2e)	0,200	0,250	0,217
N = (2e)	0,200	0,250	0,391
O_{11} = (4f)	0,200	0,076	0,479

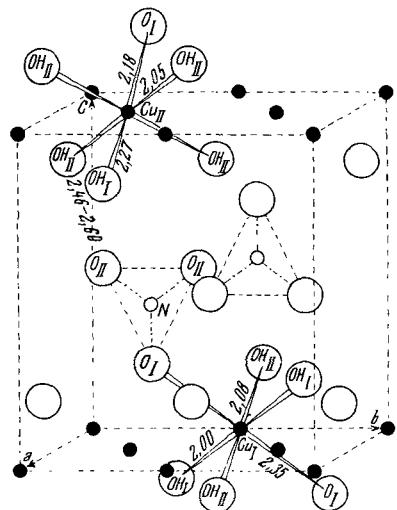


Abb. 1.

Die Struktur ist eine typische Schichtstruktur (Abb. 1). Die Cu-Atome bilden ein pseudohexagonales Netz (001) mit $\text{Cu}-\text{Cu} = 3,03$ bzw. $3,17 \text{ \AA}$. Jedes Cu_1 ist deformiert oktaedrisch von 2 OH_1 , 2 OH_{11} und 2 O_1 (von NO_3 -Gruppen) in den Abständen 2,00, 2,08 und $2,35 \text{ \AA}$, jedes Cu_{11} analog von 4 OH_{11} , 1 O_1 und 1 OH_1 in den Abständen 2,05, 2,18 und $2,27 \text{ \AA}$ umgeben. Es sind Oktaederschichten (vom C6-Typ) $\text{Cu}_X_{6/3} = \text{Cu}_X_2$ ($X = \text{OH}_1, \text{OH}_{11}, \text{O}_1$) vorhanden. Der Abstand $\text{OH}_{11}-\text{O}_{11}$ beträgt $2,46-2,60 \text{ \AA}$ und wird als Wasserstoffbindung $\text{O}-\text{H}_{11} \dots \text{O}_{11}$ interpretiert. Die Oktaederschichten

hängen durch diese Wasserstoffbindungen über die NO_3 -Gruppen, welche nahezu normal zu den Schichtebenen stehen, miteinander zusammen. Im Gegensatz zu vielen Schichtstrukturen ist diese Verbindung wohl infolge der Stellung der Nitratgruppen optisch positiv. — Die Struktur ist mit dem basischen Kupferbromid¹ isotyp.

Die ausführliche Arbeit wird a. a. O. erscheinen.

W. NOWACKI und R. SCHEIDEDEGGER

Mineralogisches Institut, Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern, den 11. September 1951.

Summary

The structure of monoclinic basic copper nitrate (I) was determined by Patterson, trial and error, and Fourier methods. (I) is a typical layer structure, the Cu-atoms forming a pseudohexagonal net (001), being surrounded octahedrally by (4 + 2) OH or O with distances 2.00 to 2.35 \AA . The nitrate groups are almost perpendicular to the layers, one O lying in the OH-planes above and below the planes of the Cu-atoms. The structure is isotypic with basic copper bromide.

¹ F. AEBI, Helv. chim. acta 31, 369 (1948).

Kristallstrukturelle Untersuchung von Xanthazol-Monohydrat¹

Es wurde mit einer vollständigen Kristallstrukturbestimmung des Monohydrats der purinanalogen Verbindung 5,7-Dihydroxy-1-v-triazolo(d)pyrimidin (Formelbild Abb. 1) begonnen. Die Substanz, deren Herstellung wir der Freundlichkeit von Prof. H. ERLENMEYER (Basel) verdanken, wurde in Parallele zum Guanazol als Xanthazol bezeichnet. BITTERLI und ERLENMEYER² haben außerdem Cl^- , CH_3^- und NH_2 -substituierte Triazolopyrimidine erstmalig synthetisiert.

Drehkristall- und Weißbergaufnahmen ergaben eine trikline Elementarzelle mit $a = 9,67 \text{ \AA}$, $b = 10,71 \text{ \AA}$, $c = 5,24 \text{ \AA}$, $\alpha = 100^\circ 52'$, $\beta = 141^\circ 54'$, und $\gamma = 87^\circ 00'$. Gemäß der mit der Schwebemethode bestimmten Dichte von etwa 1,74 sind $Z = 2$ Moleküle in der Elementarzelle vorhanden. Die Intensitäten von etwa 1300 Reflexen wurden nach dem Multipelfilmverfahren ermittelt. Es wurde versucht, mittels der Methode von ROGERS³, welche auf einer statistischen Auswertung der Intensitäten basiert, zwischen der zentrischen ($C_1^1 - P\bar{1}$) und der azentrischen Symmetrie ($C_1^1 - P1$) zu unterscheiden, was aber nicht eindeutig gelang. Immerhin zeigte die Statistik eine größere Annäherung an den

¹ Mitteilung Nr. 64 von W. NOWACKI und Mitarbeitern.

² P. BITTERLI und H. ERLENMEYER, Helv. chim. acta 34, 835 (1951).

³ D. ROGERS, Research 2, 342 (1949); Acta cryst. 3, 210 (1950).

¹ Mitteilung Nr. 64 von W. NOWACKI und Mitarbeitern.

² Mitteilung Nr. 1 von W. NOWACKI und R. SCHEIDEDEGGER, Acta cryst. 3, 472 (1950).

zentrischen Fall, in Übereinstimmung mit dem für die Zone $(hk0)$ gefundenen Wilson-Verhältnis¹ von

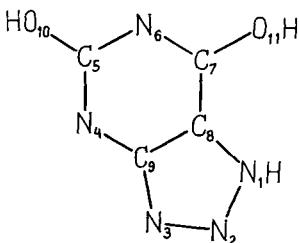
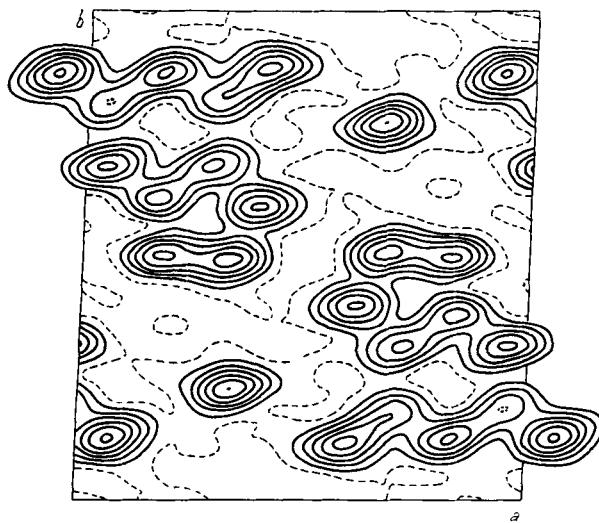
$$\varrho = \frac{(\overline{|\hat{F}|})^2 / |\hat{F}|^2}{\overline{|\hat{F}|}^2} = 0,68$$

(theoretisch: zentrisch $\varrho = 2/\pi = 0,637$, azentrisch $\varrho = \pi/4 = 0,785$).

Aus den beobachteten relativen Intensitätswerten wurden die relativen Werte der Strukturfaktoren $|F_{hkl}|^2$ berechnet. Diese lieferten ein dreidimensionales Pattersondiagramm

$$P(u, v, w) = \sum_{h, k, l} |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw),$$

welches über die zwischenatomaren Vektoren im Kristall Auskunft gibt. Danach sind die Xanthazolmoleküle in Schichten parallel (001) angeordnet. Die Ringflächen der zwei Moleküle liegen nicht genau in dieser Ebene, sondern sind um die Gerade $(x, \frac{1}{2}, 0)$ (vgl. Abb.) als gemeinsame Achse nach oben bzw. unten daraus um einen Winkel von etwa $2\frac{1}{2}^\circ$ gekippt. Die Schichten lösen sich so geometrisch in längs a verlaufende, leicht auf- und absteigende Zickzackbänder auf. Der Normalabstand der Schichten ist mit $3,14 \text{ \AA}$ auffallend gering.



Oben: Projektion der Xanthazol-Monohydrat-Struktur parallel c .
Unten: Formelbild und relative Höhe der Maxima.

Die Lage der Schwerpunkte der Sechsringe in den Schichten geht aus den Pattersonvektoren eindeutig hervor. Sie lassen ferner Seitenparallele Orientierung der Pyrimidinringe erkennen und erlauben zudem, die Richtung N_4-N_6 des Moleküls (s. Abb.) in der Ebene festzulegen. Es ergeben sich so noch vier Möglichkeiten der Molekülorientierung, was mit $Z = 2$ Molekülen 16 Strukturmöglichkeiten ergibt. Aus sterischen Gründen lassen sich 12 davon ausschließen.

$O_w H_2$	C_5	30	N_3	42
	C_3	33	N_4	43
	C_8	35	N_6	41
	C_9	37	O_{10}	49
	N_1	42	O_{11}	44
	N_2	43	O_w	48

Um zwischen den vier verbleibenden Strukturen – zwei zentrischen und zwei azentrischen – zu entscheiden, wurden für die Zone $(hk0)$ für jede derselben Phasenwinkel berechnet, welche zusammen mit den beobachteten Strukturamplituden drei Projektionen längs c berechnen ließen (die beiden azentrischen Fälle sind in der Projektion gleich). Der Beitrag des Kristallwassers blieb bei der Phasenberechnung unberücksichtigt. Die zur Berechnung vorausgesetzten Strukturen erscheinen auf allen drei Projektionen wieder. Bei der einen zentrischen jedoch tritt ein starkes zusätzliches Maximum auf, das seiner Lage nach einzig dem Kristallwasser zugeschrieben werden kann. In den übrigen Strukturen, wo ein entsprechendes Maximum nur schwach angedeutet ist, ließe sich das Wasser sterisch ohnehin nicht befriedigend unterbringen.

Das Erscheinen des Kristallwassers in der Projektion wird als Kriterium für die Richtigkeit der betreffenden Struktur angesehen. In Abbildung 1 ist eine mit 100 von etwa 140 Reflexen $(hk0)$ berechnete Projektion wiedergegeben, wobei das Kristallwasser zur Vorzeichenberechnung mitberücksichtigt wurde. Die Höhen der Maxima lassen im allgemeinen C, N und O deutlich unterscheiden.

Die oben angegebene Elementarzelle muß wegen vorhandener sehr schwacher Zwischenschichtlinien verdreifacht werden. Die gefundene Anordnung entspricht somit bloß einer Pseudostruktur, die eine geringe Störung von dreifacher Überperiode erfährt.

Sämtliche Berechnungen wurden mit Hilfe von Lochkartenmaschinen der International Business Machines Corporation ausgeführt.

Die Arbeit wird fortgesetzt. Sie bildet einen Teil eines Arbeitsprogrammes, das gemeinsam mit den Herren Prof. ERLENMEYER (Basel), LEHMANN (Bern) und SIGNER (Bern) durchgeführt wird. Der FRITZ-HOFFMANN-LA-ROCHE-Stiftung möchten wir für die Unterstützung der Arbeiten auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

W. NOWACKI und H. BÜRKI

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre des Mineralogischen Instituts der Universität Bern, den 1. Oktober 1951.

Summary

The crystal structure of xanthazol monohydrate (Fig. 1) is being investigated. It is triclinic with two molecules per unit cell. Results obtained by the methods of ROGERS and WILSON show a tendency to centrosymmetry. A complete three-dimensional Patterson synthesis, calculated with about 1300 reflexions, yielded a layer structure with the molecules almost parallel (001) and a very short period of 3.14 \AA . The different possibilities for the structure were examined by steric considerations and Fourier projections. The figure gives a centric structure in which the water molecule (H_2O_w) shows up quite clearly, and which is considered to be the right one. Very weak additional layer lines indicate some sort of superstructure.

Cartesian Diver Balance in Permeability Studies

The diver balance (ZEUTHEN¹, LØVTRUP²) can be used for the determination of water permeation with heavy water as an indicator. The balance is used to measure

¹ A. J. C. WILSON, Research 2, 246 (1949); Acta cryst. 2, 318 (1949).

² E. ZEUTHEN, C. r. Lab. Carlsberg, Sér. chim. 26, 243 (1948).

² S. LØVTRUP, C. r. Lab. Carlsberg, Sér. chim. 27, 125 (1950).