

4. Die beschriebenen Gesetzmässigkeiten ermöglichen mit Hilfe der mitgeteilten Mikromethode der Affinitätsbestimmung zu Wolle (0,2 g Substanz pro 1 g Wolle) die genaue prognostische Testung der *Gram*-positiven Bakterizidie beliebig wasserlöslicher, thermostabiler Substanzen sowie ihrer approximativen *Gram*-negativen Bakterizidie, falls letztere mindestens 1:100 beträgt.

5. Damit wird zum ersten Male eine Methode der Bestimmung der Bakterizidie mitgeteilt, welche keine Bakterien, Nährböden, Brutschrank und Überimpfungen, sondern praktisch nur 1 g Wollstränge, Wasserbad, Waage und Exsikkator benötigt.

6. Bei Substanzen, von denen man nicht weiss, ob ihre antibakterielle Wirkung sich partiell aus einer bakteriziden und einer bakteriostatischen Komponente zusammensetzt, kann die hier mitgeteilte Methodik die Grössenordnung der Bakterizidie ermitteln.

7. Nichtionogene Substanzen weisen — auf Grund unserer bisherigen Affinitätsversuche zu Wolle — prinzipiell keine bakterizide Wirkung auf, können aber gegebenenfalls bakteriostatisch wirksam sein.

8. Bei der Suche nach antibakteriell wirksamen Produkten gestattet die mitgeteilte Methode eine engere Wahl jener Substanzen zu treffen, deren nachherige ausführliche bakteriologische Prüfung lohnenswert ist.

Hygienische Anstalt der Universität Basel.

23. Die Kristallstruktur von Chinuclidinium-halogeniden

von H. Auerswald, Hs. H. Günthard und W. Epprecht.

(15. XII. 50.)

In einer Untersuchung über die Kristallstruktur des Chinuclidins (I) hat W. Nowacki¹⁾ gezeigt, dass diese Substanz bei Zimmertemperatur als isotrope Modifikation kristallisiert. Die *Debye-Scherrer*-Diagramme waren linienarm, kubisch indizierbar und wiesen auf ein flächenzentriertes Gitter hin, in welchem die Molekeln entweder freie Rotation besitzen oder eine statistische Verteilung der 3zähligen

¹⁾ W. Nowacki, Helv. **29**, 1798 (1946).

Molekelachse längs den Würfeldiagonalen besitzen sollten¹⁾. Beim Übergang zu Chinuclidiniumsalzen darf man erwarten, dass einerseits die Symmetrie des Chinuclidiniumions angenähert D_{3h} ist und anderseits die polare Natur des Gitters zu einer ausgesprochenen Orientierung der Kationen führen wird. Wir haben daher die Kristallstrukturen des Hydrochlorids (II) und Hydrobromids (III) des Chinuclidins untersucht und möchten nachstehend über diese Untersuchung berichten.

1. Experimentelles.

Die Verbindungen II und III wurden hergestellt durch Lösen von (I)²⁾ in Amylalkohol, Einleiten von Chlorwasserstoff bzw. Bromwasserstoff, Versetzen mit Dekalin bis Trübung auftritt und langsames Eindunsten der Lösung im Vakuum bis Kristallisation eintritt. Die Umkristallisation von II und III erfolgte aus Amylalkohol-Dekalin, bis Kristalle geeigneter Grösse erhalten wurden. Zur Kontrolle wurde je ein Analysenpräparat durch zweimalige Sublimation bei 150° und $5 \cdot 10^{-3}$ Torr hergestellt.

In Wasser und Alkohol sind beide Salze sehr leicht löslich; die aus solchen Lösungen erhaltenen Kristalle zeigen jedoch dieselben Eigenschaften.

Die optischen Untersuchungen wurden mit einem *Leitz*-Polarisationsmikroskop und einem Instrument mit Universaldrehtisch durchgeführt³⁾. Es wurden die Auslöschungsrichtungen, der optische Charakter, die Hauptbrechungsindizes nach Grösse und Lage (nach der Immersionsmethode) sowie der Winkel zwischen den optischen Achsen (auf dem Universaldrehtisch) bestimmt.

Die Ermittlung der Dichte erfolgte nach der Schwebemethode.

Die Gitterparameter wurden aus Röntgen-Goniometer-Aufnahmen berechnet, wobei je Aufnahmen um [001], [010] und [100] als Drehachsen des Kristalls hergestellt wurden. Als Strahlungsquelle diente ein *Siemens*-Feinstrukturgerät, wobei Co—K-Strahlung verwendet wurde, und als Röntgen-Goniometer stand ein Instrument nach *K. Weissenberg & J. Böhm*⁴⁾ zur Verfügung⁵⁾. Die auf einen Glasfaden gekitteten Kristalle wurden auf einem Einkreis-Goniometer zentriert und vor der Goniometeraufnahme zur Prüfung der Justierung je eine Drehkristallaufnahme auf dem Röntgen-Goniometer hergestellt.

Die Aufnahmen wurden auf graphischem Wege nach dem Verfahren von *W. Schneider*⁶⁾ sowie rechnerisch ausgewertet und indiziert. Die wahrscheinlichsten Werte der Gitterparameter liessen sich aus den durch quadratische Ausgleichsrechnung⁷⁾ ermittelten Werten der Koeffizienten der quadratischen Formen berechnen.

¹⁾ In einer bisher unveröffentlichten Arbeit haben *E. Heilbronner & V. Prelog* gezeigt, dass die Dielektrizitätskonstante des Chinuclidins bei ca. –50° einen starken Sprung zeigt.

²⁾ Wir danken an dieser Stelle Herrn Prof. *V. Prelog* dafür, dass er uns Chinuclidin zur Herstellung der Salze überlassen hat.

³⁾ Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Prof. *C. Burri* vom Mineralogischen Institut der ETH. für die Benutzung der Instrumente unseren Dank aussprechen.

⁴⁾ *F. Halla & H. Mark*, Röntgenographische Untersuchungen von Kristallen, Leipzig 1937, S. 127.

⁵⁾ Wir möchten auch an dieser Stelle den Herren Prof. *P. Niggli* und Prof. *E. Brandenberger* unseren besten Dank aussprechen, welche uns in grosszügiger Weise die Benutzung der Apparate gestatteten.

⁶⁾ *F. Halla & H. Mark*, loc. cit., S. 126.

⁷⁾ Die hierzu gebrauchten Formeln sind zum Beispiel bei *Hs. H. Günthard*, Diss. ETH. 1948, zusammengestellt.

2. Resultate.

Eigenschaft	Chinuclidinhydrochlorid	Chinuclidinhydrobromid
Analyse	$C_7H_{14}NCl$ 3,771 mg Subst. gaben 7,844 mg CO_2 und 3,190 mg H_2O 3,144 mg Subst. gaben 0,267 cm^3 N_2 21°C/726 Torr Gef. C 56,76% Ber. C 56,94% H 9,47% H 9,56% N 9,42% N 9,49%	$C_7H_{14}NBr$ 3,740 mg Subst. gaben 5,969 mg CO_2 und 2,415 mg H_2O 4,096 mg Subst. gaben 0,282 cm^3 N_2 22°C/709 Torr Gef. C 43,57% Ber. C 43,76% H 7,23% H 7,35% N 7,44% N 7,49%
Morphologisches Kristallsystem Habitus natürliche Wachstumsform Zwillingsbildung Spaltformen Winkel zwischen Spaltrissen	orthorhombisch (monoklin) Parallelogrammförmige Platten nach $\langle 010 \rangle$ $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ (monokline Aufstellung) fast durchwegs verzwillingt nach $\langle 100 \rangle$ wie Wachstumsformen ca. 94°	tetragonal (pseudokubisch) rechteckige Platten nach $\langle 001 \rangle$ $\langle 100 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ keine Zwillingsbildung beobachtet keine Spaltrisse beobachtet —
Mechanische Eigenschaften	Kristalle plastisch	Kristalle plastisch
Optische Eigenschaften Auslöschungs- richtungen Opt. Charakter Brechungs- indizes Winkel zwischen opt. Achsen Lage der Indikatrix	Beob. // $[010]$ (monokline Aufstellung) schief bezüglich der natürlichen Kantenrichtungen, halbieren Winkel zwischen Spaltrissen Opt. zweiachsig positiv, keine Dispersion der Lage $n_\alpha = 1,5640 \pm 0,0002$ $n_\beta = 1,5686 \pm 0,0002$ $n_\gamma = 1,5902 \pm 0,0002$ $\approx 50^\circ$ (monokline Aufstellung) n_γ ist spitze Bisektrix liegt // $[010]$ und steht \perp zur Plattenebene	Beob. // $[001]$ isotrop Beob. // $[100]$ gerade Optisch einachsig, positiv $n_\alpha = n_\beta = n_\omega = 1,5680 \pm 0,0002$ $n_\gamma = n_e = 1,5890 \pm 0,0002$ — Optische Achse \perp zur Ebene der Platte

Eigenschaft	Chinuclidinhydrochlorid	Chinuclidinhydrobromid
Ergebnisse aus Röntgenaufnahmen		
Gitterkonstanten	(monokline Aufstellung) $a = 9,22 \pm 0,04 \text{ \AA}$ $b = 9,51 \pm 0,04 \text{ \AA}$ $c = 9,22 \pm 0,04 \text{ \AA}$ $\beta = 94,7 \pm 0,3^\circ$	$a = 9,52 \pm 0,07 \text{ \AA}$ $c = 9,57 \pm 0,07 \text{ \AA}$
Gitterkonstanten	(orthorhombische Aufstellung) ¹⁾ $a' = 6,25 \pm 0,04 \text{ \AA}$ $b' = 9,51 \pm 0,04 \text{ \AA}$ $c' = 6,78 \pm 0,04 \text{ \AA}$	
Dichte: gemessen röntgenograph.	$1,226 \text{ g/cm}^3$ $1,216 \text{ g/cm}^3$	$1,458 \text{ g/cm}^3$ $1,469 \text{ g/cm}^3$
Zahl der Formelgewichte pro Elementarzelle	monoklin: $n = 4$ orthorh.: $n' = 2$	$n = 4$

¹⁾ Da die Achsen a und c gleich lang sind, lässt sich statt der monoklinen Translationsgruppe eine orthorhombische wählen. Die Transformation ist gestattet, da sich im Rahmen unserer Messgenauigkeit kein Widerspruch mit den optischen Daten zeigt (keine Lagedispersion, n_α und n_β Winkelhalbierende der Winkel a c). Wir ziehen die monokline Aufstellung vor, weil sie, wie weiter unten gezeigt wird, die Beziehungen zwischen den Gittern von II und III leichter deuten lässt.

Führt man die Transformation im reziproken Gitter durch, so transformieren die Grundvektoren desselben nach folgendem Schema:

$$\begin{pmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} a^{*'} \\ b^{*'} \\ c^{*'} \end{pmatrix}, \quad T = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

wobei sich die gestrichelten Grössen auf das orthorhombische Koordinatensystem beziehen, während die Vektorkomponenten

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \text{ mit } \tilde{T}^{-1} \text{ transformieren (}\tilde{T} \text{ bedeutet } \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \tilde{T}^{-1} \begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix} \text{, die zu } T \text{ transponierte Matrix).} \quad (2)$$

Die Matrix M der quadratischen Form

$$\sin^2 \Theta = (hkl) M \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad M = \begin{pmatrix} m_{11} & 0 & m_{13} \\ 0 & m_{22} & 0 \\ m_{13} & 0 & m_{33} \end{pmatrix}$$

für das monokline System transformiert folgendermassen:

$$M' = T^{-1} M \tilde{T}^{-1}.$$

Aus M' berechnen sich die Gitterkonstanten im orthorhombischen Gitter zu den oben angegebenen Werten.

Die Zahl der Teilchen im orthorhombischen Elementarkörper leitet sich aus dem Wert der Determinante der Substitutionsmatrix T ab.

$$|T| = \frac{1}{2}.$$

Raumgruppen¹⁾.

Chinuclidinhydrochlorid.

Auslöschungsstatistik:

Monoklin: hkl nur mit $h + 1 = 2n$ vorhanden; sonst alle Reflexe vorhanden.

Orthorhombisch: Bei der Transformation ins orthorhombische System wird auch dieses Auslöschungsgesetz aufgehoben; es sind somit alle möglichen Reflexe vorhanden. Wahrscheinliche Raumgruppen sind daher:

Raumgruppe	Zwei gleichwertige Punkte pro Elementarkörper vorausgesetzt		Zwei nicht gleichwertige Punkte pro Elementarkörper vorausgesetzt	
	Punktlage	Punktsymmetrie	Punktlage	Punktsymmetrie
$C_{2v}^1 - P_{mm}$. .	$x0z, \bar{x}0z^2)$	$C_s - m$	00z	$C_{2v} - mm$
$D_2^1 - P_{222}$. .	$x00, \bar{x}00$	$C_2 - 2$	000	$D_2 - 222$
$D_{2h}^1 - P_{mmm}$. .	$x00, \bar{x}00$	$C_{2v} - mm$	000	$D_{2h} - mmm$

Eine Diskussion der wahrscheinlichen Raumgruppen folgt in Teil 3.

Chinuclidinhydrobromid.

Da die hkl-Auslöschungen nicht ganz sicher stehen und zudem nur asteristische Laue-Aufnahmen erhältlich waren, die keinen eindeutigen Entscheid über die Laue-Gruppe zulassen, führt die Auslöschungsstatistik bei Berücksichtigung aller tetragonalen Raumgruppen zu 2 möglichen Fällen, nämlich:

- a) hkl Nur mit $h + k = 2n$ vorhanden.
 $hk0$ Nur mit $h = 2n$ und $k = 2n$ vorhanden.
 b) hkl Nur mit $h = 2n$ und $k = 2n$ vorhanden.

Aus diesen beiden Möglichkeiten leiten sich folgende Raumgruppen ab:

Raumgruppe	Punktlagen	Punktsymmetrie
$D_{2d}^3 - P\bar{4}2_1m^3)$. .	0 0 0 0 $\frac{1}{2}$ 0 b)	$S_4 - \bar{4}$
$C\bar{4}m2_1$. .	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$ 0 0 b)	
	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ z $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ \bar{z} a) *	$C_{2v} - mm$
	$\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ z $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ \bar{z} a) *	
$D_{2d}^5 - C\bar{4}2m$. . .	0 0 z 0 0 \bar{z} b)	$C_{2v} - mm$
	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ z $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ \bar{z} b)	
	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ z $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ \bar{z} a) *	$C_{2v} - mm$
	$\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ z $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ \bar{z} a) *	

a) bzw. b) hinter der Punktlage bedeutet, dass die unter a) bzw. b) aufgeführten Auslöschungsgesetze gelten. Die mit * bezeichneten Raumgruppen und Punktlagen sind die wahrscheinlichsten. Die Diskussion der möglichen Raumgruppen folgt in Teil 3.

¹⁾ Internat. Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Bornträger, Berlin 1935.

²⁾ Es wird nur eine für die Raumgruppe charakteristische Punktlage angegeben.

³⁾ Wo zwei Aufstellungen angegeben werden, gilt die Aufstellung C.

Raumgruppe	Punktlagen	Punktsymmetrie
C_{4h}^3-P4/n . . .	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 \quad \frac{3}{4} \frac{3}{4} 0$ b)	$C_i-\bar{1}$
$D_{2d}^1-P4\bar{2}m$. . .	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 \quad \frac{1}{4} \frac{3}{4} 0$ b)	D_2-222
$C4m2$. . .	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} 0 \quad \frac{3}{4} \frac{1}{4} 0$ b)	
$D_{2d}^7-C4\bar{2}b$. . .	$0 \ 0 \ 0 \quad \frac{1}{2} \ 0 \ 0$ b)	$S_4-\bar{4}$
	$\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \quad 0 \ \frac{1}{2} \ 0$ b)	
	$\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ 0 \quad \frac{1}{4} \ \frac{3}{4} \ 0$ b)	D_2-222
	$\frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \ 0 \quad \frac{3}{4} \ \frac{1}{4} \ 0$ b)	
D_{4h}^3-P4/nbm . .	$\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ 0 \quad \frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \ 0$ b)	$C_{2h}-2/m$
	$\frac{1}{4} \ \frac{3}{4} \ 0 \quad \frac{3}{4} \ \frac{1}{4} \ 0$ b)	
D_{4h}^7-P4/nmm . .	$\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ 0 \quad \frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \ 0$ b)	$C_{2h}-2/m$
	$\frac{1}{4} \ \frac{3}{4} \ 0 \quad \frac{3}{4} \ \frac{1}{4} \ 0$ b)	

3. Diskussion der möglichen Raumgruppen.

Symmetriebetrachtungen der Bausteine.

Für I sind folgende Möglichkeiten für die Symmetrie der Molekel in Betracht zu ziehen¹⁾.

1. C_{3v} für den normalen Aufbau der Molekel, d. h. wenn die C-Atome zwischen den Brückenatomen C und N übereinander stehen.

2. C_3 , wenn der obere Teil der Molekel (die drei mit C als Brückenatom verknüpften C-Atome) gegen den unteren Teil (die drei mit N als Brückenatom verknüpften C-Atome) wegen *Pitzer-Strain* verdreht ist.

Beim Übergang von I zu II oder III wird ein Proton an den Stickstoff angelagert, so dass in bezug auf Elektronenkonfiguration und Raumerfüllung für das röntgenographische Verhalten des Chinuclidinium-Ions IV wahrscheinlich mit guter Annäherung die Symmetrie D_{3h} vorliegt (bei Annahme von C_{3v} für I).

Betrachtet man IV in 1. Näherung als Kugel mit einer Punktladung auf der Oberfläche, so lässt sich aus energetischen Gründen erwarten, dass eine Orientierung von IV derart eintritt, dass die C_3 -Achse in die Verbindungslinie IV Cl^- bzw. Br^- zu liegen kommt. Als zweite Möglichkeit liesse sich ein Schichtgitter (mit Schichten IV und Cl^- bzw. Br^-) denken, bei dem z. B. IV pyramidal (mit IV als Spitze) von vier Cl^- bzw. Br^- umgeben wäre. Aus sterischen Grün-

¹⁾ Weniger symmetrische Bausteine, wie sie durch Polarisierung und Deformation im Gitter entstehen könnten, haben wir vorläufig nicht diskutiert.

den¹⁾ muss man jedoch der ersten Version den Vorzug geben, wobei für II zwei nicht gleichwertige Teilchen pro Elementarkörper anzunehmen sind.

Daraus ergeben sich für die Realisierung der möglichen Raumgruppen folgende Konsequenzen:

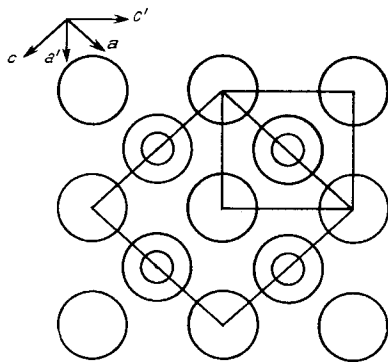
Chinuclidinhydrochlorid.

C_{2v}^I mit Punktsymmetrie C_s .

Streng erfüllt wird die Punktsymmetrieforderung bei Annahme eines Schichtgitters mit Ausrichtung der Achse C_3 von IV parallel der kristallographischen b -Achse (in monokliner Aufstellung). Aus sterischen Gründen können aber die Punktlagen $x,0,z$; $\bar{x},0,z$ nicht besetzt werden. Die Teilchenanordnung würde bei Berücksichtigung der Raumbeanspruchung der Teilchen zu verschiedenen Werten der Gitterkonstanten a und c , nämlich ca. 5,5 bzw. 8,5 Å führen.

C_{2v}^I mit Punktsymmetrie C_{2v} und zwei nicht gleichwertigen Teilchen pro Elementarzelle.

Punktlagen und Anordnung der Teilchen sind aus Figur 1 ersichtlich.



Projektion auf (010)
(monokline Aufstellung)

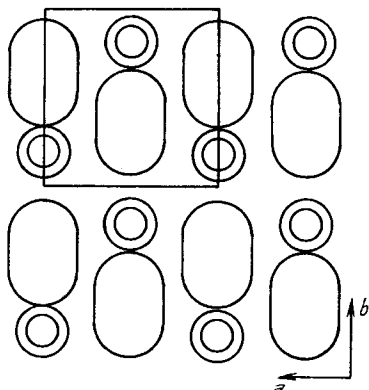


Fig. 1.

Projektion auf (100)
(monokline Aufstellung)

¹⁾ Aus den Kernabständen $d_{CC} = 1,54$ Å, $d_{CN} = 1,47$ Å, $d_{CH} = 1,09$ Å, $d_{NH} = 1,02$ Å und den Ionenradien $r_{Cl^-} = 1,81$ Å und $r_{Br^-} = 1,96$ Å lassen sich folgende Grössen berechnen:

Durchmesser	// C_3	5,5 Å	für IV
„	⊥ C_3	3,7 Å	
„	// C_3	9,1 Å	für II
„	⊥ C_3	3,7 Å	
„	// C_3	9,4 Å	für III
„	⊥ C_3	3,7 Å	

Da keine Anhaltspunkte für die definitive Wahl einer der Kristallklassen C_{2v} , D_2 oder D_{2h} vorliegen, sind an sich verschiedene Zuordnungen der kristallographischen Achsen zu den Achsen der Indikatrix erlaubt. Identifiziert man die 2zählige Achse von C_{2v} mit der Achse mit Gitterkonstante 9,51 Å, so wäre die Symmetrie C_2 der Teilchen um diese Achse anzunehmen. Da andererseits die 3zählige Achse der Teilchen IV wegen der Raumerfüllung mit C_2 (von C_{2v}) zusammenfallen müsste, so würde dies die Annahme einer freien Rotation oder ungeordneten Orientierung der Teilchen IV um C_3 fordern.

Identifiziert man die 2zählige Achse von C_{2v} mit einer der Achsen mit Gitterkonstante 6,25 oder 6,78 Å, so verlangt dies als Symmetrie der Teilchen IV D_{3h} , da C_{2v} die Symmetrieforderung der Punktlage und Untergruppe von D_{3h} sein müsste.

D_2^1 mit Punktsymmetrie C_2 und

D_{2h}^1 mit Punktsymmetrie C_{2v} sind aus den gleichen Gründen wie C_{2v}^1 mit Punktsymmetrie C_s nicht möglich.

D_2^1 und D_{2h}^1 würden (bei Annahme von 2 nicht gleichwertigen Teilchen pro Elementarzelle) unter sonst gleichen Bedingungen D_2 bzw. D_{2h} als Punktsymmetrie ergeben.

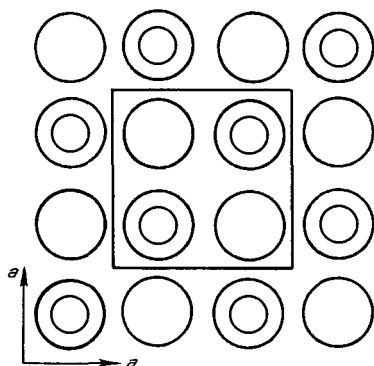
Chinuclidinhydrobromid.

D_{2d}^3 mit Punktsymmetrie S_4 .

Diese Punktlage ist nur unter Annahme von Rotation von IV um C_3 möglich.

D_{2d}^3 mit Punktsymmetrie C_{2v} .

Annahme von Rotation von IV um C_3 erklärt die Anordnung vollständig.



Projektion auf (001)

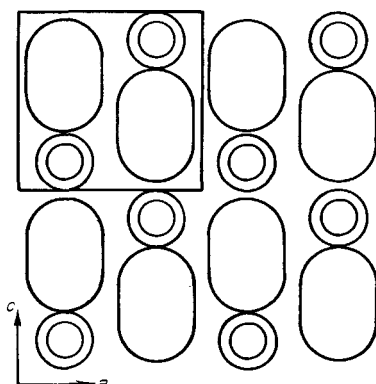


Fig. 2.

Projektion auf (100)

D_{2d}^5 mit Punktsymmetrie C_{2v} .

Punktlagen: $00z$, $00\bar{z}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \bar{z}$.

Mit Annahme von Rotation von IV um C_3 und gleichem Abstand von >N-H+Br^- und $\text{Br}^-\text{H-C<}$ (4) lässt sich die Punktlage realisieren.

Punktlagen: $\frac{1}{4} \frac{1}{4} z$, $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \bar{z}$, $\frac{3}{4} \frac{3}{4} z$, $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \bar{z}$.

Ergibt gleiche Verhältnisse wie D_{2d}^3 mit Punktsymmetrie C_{2v} .

C_{4h}^1 , D_{2d}^1 , D_{2d}^7 , D_{4h}^3 und D_{4h}^7 sind ebenfalls nur bei Annahme von Rotation der Teilchen IV um C_3 und der Abstandsbedingung (4) zugelassen.

Setzt man voraus, dass beim Hydrochlorid II die Elementarzelle zwei nicht gleichwertige Teilchen enthält und die Raumgruppe C_{2v}^1 vorliegt (die anderen diskutierten Raumgruppen ergeben, wie oben gesagt, nur eine andere Punktsymmetrieforderung) und dass beim Hydrobromid III D_{2d}^3 (oder D_{2d}^5) vorliegt und die Elementarzelle 4 gleichwertige Teilchen enthält, so ergibt sich der in Figur 3 wiedergegebene Zusammenhang der Koordinatensysteme. Man sieht daraus, dass die Struktur des Hydrochlorids II durch eine einfache Deformation des Elementarkörpers des Hydrobromids III entsteht.

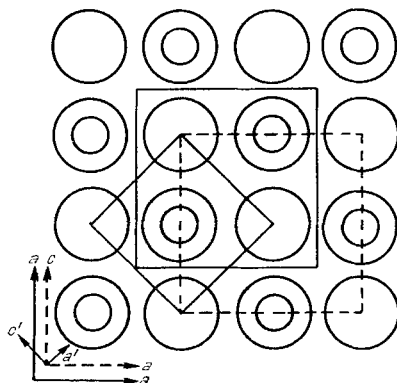


Fig. 3.

Zusammenhang zwischen den Kristallgittern von II und III.

Alle diese Folgerungen basieren auf der Annahme, dass die beobachteten Auslöschungsgesetze nicht nur durch die relativ stark streuenden Cl^- - bzw. Br^- -Ionen bestimmt seien. Wir werden in einer späteren Arbeit auf die Bestimmung der Atomparameter und Elektronendichte-Diagramme eingehen.

Wir danken der CIBA-Aktiengesellschaft und der Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Zusammenfassung.

Die optischen und röntgenographischen Eigenschaften von Chinuclidinhydrochlorid und Chinuclidinhydrobromid wurden bestimmt. Die Diskussion der nach dem Röntgendiagramm möglichen Raumgruppen ergab keine eindeutige Bestimmung der Raumgruppe; in einigen der zulässigen Raumgruppen ist Rotation bzw. ungeordnete Orientierung der Chinuclidiniumionen um die dreizählige Achse und Teilchensymmetrie D_{3h} anzunehmen.

Organisch-chemisches Laboratorium und röntgenographisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

24. Contribution à l'étude du système quinaire

III. Le système quaternaire $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ à 25°

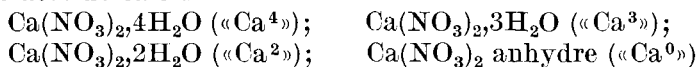
par R. Flatt et P. Fritz.

(16 XII 50)

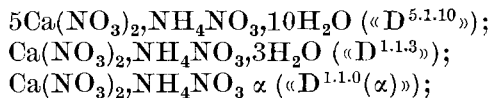
Après avoir établi les diagrammes des systèmes ternaires limites $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}^1$), nous nous sommes occupés de l'ensemble du système quaternaire $\text{Ca}^{++} - \text{NH}_4^+ - \text{H}^+ - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}^2$). Aux 61 essais qui concernent les systèmes limites s'ajoutent 113 déterminations de solubilité appartenant à l'intérieur du diagramme du système quaternaire.

Nous avons constaté qu'on peut obtenir à 25° 9 phases solides différentes en équilibre stable avec des solutions saturées du système; ce sont les sels suivants:

4 nitrates de calcium:



3 sels doubles:



2 nitrates d'ammonium:



A l'exception du sel $\text{D}^{1.1.0}(\alpha)$, tous ces composés ont déjà été rencontrés dans les corps de fond des 3 systèmes ternaires limites.

Les surfaces de cristallisation des sels Ca^3 , Ca^2 , Ca^0 et trinitrate sont très petites de sorte que le diagramme de solubilité se compose

¹⁾ P. Fritz (Lausanne), thèse Berne (1946); R. Flatt & P. Fritz, *Helv.* **33**, 2045 (1950).

²⁾ P. Fritz, thèse citée (1946).