

Zeitschrift: Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft =
Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della
Società Elvetica di Scienze Naturali

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 132 (1952)

Vereinsnachrichten: Sektion für Chemie

Autor: [s.n.]

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 26.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

4. Sektion für Chemie

Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Samstag und Sonntag, den 23. und 24. August 1952

Präsident: Prof. G. SCHWARZENBACH (Zürich)

Sekretär: Prof. H. SCHMID (Zürich)

1. R. SIGNER (Bern). – *Eine einfache Gegenstromextraktions-Apparatur**.
2. E. PIETSCH (Clausthal-Zellerfeld). – *Das Gmelin-Institut für anorganische Chemie und seine Dokumentationsaufgaben.**
3. R. WIZINGER (Basel). –
Zur Kenntnis der Pyrylocyanine.
Über den Mechanismus der Substitutionsreaktionen am Benzolring.
Über Farben zweiter Ordnung.*
4. A. ROTHEN (New York). – *Interaction des enzymes protéolytiques avec des films de protéine*.*
5. O. SCHALES (New Orleans). – *Untersuchungen über pflanzliche Decarboxylasen*.*
6. A. DE BARBIERI (Milano). – *Recherches sur la corticotropine urinaire*.*
7. G. M. SCHWAB (München). – *Katalytische Wirkung von Spinellen*.*
* Kein Manuskript erhalten.
8. K. WIELAND (zurzeit in Berkeley, Calif., Dept. of Physics). –
Zur Spektroskopie mehratomiger Radikale in der Gasphase.

Über Atome und zweiatomige Radikale sind wir heute, wesentlich auf Grund ihrer Spektren, ausgezeichnet orientiert, und es läßt sich beinahe jedes Gasgleichgewicht, in welchem ein- oder zweiatomige Zerfallsprodukte auftreten, genau berechnen. Das gerade Gegenteil trifft zu, sobald mehratomige Radikale im Spiele sind. Zunächst ist die Zahl

mehratomiger gasförmiger Radikale, von denen überhaupt ein Spektrum bekannt ist, ganz überraschend klein: NH_2 , CF_2 , $\text{C}_3(?)$, COS , $\text{HCO}(?)$, $\text{SiCl}_2(?)$, $\text{HS}_2(?)$, $\text{HNO}_2(?)$, $\text{C}_2\text{H}_x(?)$, $\text{C}_6\text{H}_5(?)$ bilden wohl die einzigen bisher bekanntgewordenen Beispiele, wobei außerdem in vielen Fällen die Zuordnung des Spektrums zu einem bestimmten Träger mit einem ? versehen werden muß¹. Die meisten dieser Spektren sind nur unter speziellen elektrischen oder optischen Bedingungen, einige wenige in Flammen, keines aber, bis vor kurzem, in einem thermischen Gleichgewicht beobachtet worden. Radikale mit mehr als 4 Atomen, wie z. B. C_2H_3 , C_2H_5 , C_6H_5 u. ä., dürften überhaupt nur in einer elektrischen Entladung oder bei photochemischer Dissoziation als kurzlebige Zwischenprodukte existieren.

Unter Benützung besonderer elektrischer Entladungsbedingungen gelang es in erster Linie *H. Schüler und Mitarbeiter (Hechingen)*, außer den Spektren von relativ komplizierten Molekülen wie $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ auch völlig neue Bandenspektren zu erhalten, die vermutlich Radikalen wie C_2H_x bzw. C_6H_5 zugeschrieben werden müssen. Mit einer ähnlichen Entladungsapparatur konnten *Herzberg und Douglas (Ottawa)* kürzlich das Emissionsspektrum von C_3 photographieren.

Porter (Cambridge) hat eine weitere wichtige Methode entwickelt, indem er unmittelbar nach einer äußerst intensiven und kurzdauernden Bestrahlung von Gasen die Absorptionsspektren von *optisch* erzeugten Zerfallsprodukten, wie $\text{HS}_2(?)$ und C_3 , festhalten konnte. Mit derselben Methode haben *Herzberg und Ramsay (Ottawa)* das Spektrum von NH_2 zum erstenmal auch in Absorption erhalten können.

Wir haben uns in letzter Zeit um die Auffindung von einfachen mehratomigen Radikalen, wie NH_2 , CH_3 , SiF_2 u. a., in einem *thermischen Gleichgewicht* bemüht. *M. Heise* und ich konnten in Zürich beim Erhitzen von SiCl_4 -Gas auf nur 900°C ein dem Radikal SiCl_2 oder SiCl_3 angehörendes kontinuierliches Absorptionsspektrum feststellen. In Berkeley haben *John Margrave* und ich derartige thermische Gleichgewichte unter Verwendung eines Kingschen Graphitofens studiert. Bei Füllung dieses Ofens mit CF_4 -Gas konnten wir die bekannten Banden von CF_2 bei Temperaturen oberhalb 1600°C und diejenigen von CF oberhalb 2200°C in Absorption beobachten. Bei Füllung mit Wasserstoff und kurzzeitiger Aufheizung bis auf 2700°C dagegen erhielten wir weder ein Anzeichen eines Spektrums von CH_2 oder CH_3 noch die bekannten Banden von CH , obwohl die Spektralaufnahmen in Emission und Absorption unter denkbar günstigen Bedingungen (6-m-Gitter in 2. Ordnung) ausgeführt werden konnten.

Trotz dieser letzten Enttäuschung darf man hoffen, daß mit Hilfe geeigneter elektrischer Entladungen, ferner mittels intensiver optischer Bestrahlung und endlich unter Benützung thermischer Zersetzung bei möglichst hohen Temperaturen die Bedingungen allmählich aufgedeckt werden können, unter denen mehratomige Radikale auftreten.

¹ Literaturangaben siehe K. Wieland, Z. f. Phys., 133, 229 (1952).

9. E. OTT (Stuttgart). – *Die Oxydation der Chlorate zu Perchloraten**.

10. H. KUHN und B. HUBER (Basel). – *Verzweigtes Elektronengasmodell. Deutung der Lichtabsorption von Akridinfarbstoffen**.

* Kein Manuskript erhalten.

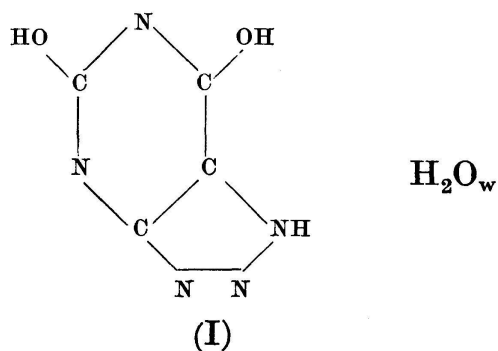
11. W. NOWACKI und H. BÜRKI (Bern). – *Direkte röntgenographische Molekülkonstitutionsbestimmung. Die Kristallstruktur der purinanaloge Verbindung Xanthazol-Monohydrat.*

Die Kristallstruktur von 5,7-Dihydroxy-1 ν -triazolo-(d)pyrimidin-Monohydrat (I), Xanthazol-H₂O, wurde auf zwei Weisen vollständig bestimmt: *a*) mit Hilfe einer dreidimensionalen Pattersonsynthese bei Annahme der bekannten Molekülkonstitution und *b*) auf direktem röntgenographischem Wege nach der Methode der Ungleichungen und Identitäten. *a*) Vergleiche die Mitteilung in *Experientia* 7 (1951), 454. Unter Annahme der sich aus der dreidimensionalen Pattersonsynthese und der zweidimensionalen Fourierprojektion ergebenden Atomkoordinaten und der Symmetrie $C_i^1-P\bar{1}$ wurden für sämtliche beobachteten $|F_{hkl}|$ -Werte die Vorzeichen berechnet und eine erste dreidimensionale

Fouriersynthese
$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum \pm |F_{hkl}| \cos 2\pi (hx + ky + lz)$$

ausgeführt, welche alle (vorläufigen) inner- und zwischenmolekularen Abstände und Winkel zu bestimmen gestattete (beinahe ebenes Molekül). Die Struktur ist eine ausgesprochene Schichtstruktur mit identischen Schichten im Abstand 3,1 Å übereinandergelagert und $Z = 2$ Molekülen in der Elementarzelle (die beiden Moleküle liegen also in ein und derselben Schicht) (Dimensionen der Zelle: $a = 9,67$, $b = 10,71$, $c = 5,24$, $\alpha = 100^\circ 52'$, $\beta = 141^\circ 54'$, $\gamma = 87^\circ 00'$; triklin zentrosymmetrisch). Die Schicht besteht aus Bändern // a , wobei die Moleküle (mit dem Kristallwasser H₂O_w) innerhalb eines Bandes durch H-Bindungen vom Typus O_w-H...N, O_w-H...O und N-H...N zusammengehalten werden. Die Bänder ihrerseits sind durch N-H...O-Bindungen miteinander verknüpft. Die einzelnen Schichten scheinen vermutlich nur durch van der Waalsche Kräfte zusammenzuhalten. *b*) Direkte Methode. Das Verfahren der Ungleichungen und Identitäten von *W. H. Zachariasen* [*Acta Cryst.* 5 (1952), 68–73] liefert für zentrosymmetrische Strukturen einzig bei Kenntnis der ungefähren Gesamtzahl der Elektronen pro Elementarzelle, ohne daß über die Molekülkonstitution irgend etwas bekannt zu sein braucht, die Vorzeichen der stärksten Reflexe. Dieses Verfahren gestattete im vorliegenden Fall die Bestimmung der Vorzeichen von etwa 200 unitären F -Werten. Ein damit ausgeführter Fourierschnitt durch die Schichtebene lieferte eine Anzahl distinkter Maxima. Unter Verwendung der 13 stärksten Maxima wurden die Vorzeichen von weiteren zirka 300 Reflexen bestimmt und hierauf ein neuer

Schnitt berechnet, welcher die Kristall- und damit auch die Molekülstruktur eindeutig zu bestimmen gestattete. Welche Maxima den C-, N- bzw. O-Atomen entsprechen, ergibt sich dann ebenfalls eindeutig aus der vollständigen, dreidimensionalen, mit allen zirka 1300 Reflexen ausgeführten Fouriersynthese [vgl. auch Z. f. Elektrochemie 56 (1952), 788–9]. – Der «Fritz-Hoffmann-La-Roche-Stiftung zur Förderung wissenschaftlicher Arbeitsgemeinschaften in der Schweiz» danken wir für Unterstützung bestens.



Es hat noch gesprochen: H. Schmid, Zürich.