

# Sektion für Kristallographie

Autor(en): **[s.n.]**

Objekttyp: **AssociationNews**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft. Wissenschaftlicher und administrativer Teil = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles. Partie scientifique et administrative = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **150 (1970)**

PDF erstellt am: **21.09.2024**

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## 11. Sektion für Kristallographie

Sitzung der Schweizerischen Gesellschaft für Kristallographie

Samstag, 17. Oktober 1970

*Präsident:* Prof. Dr. W. NOWACKI, Mineralogisch-Petrographisches Institut  
Sahlstrasse 6, 3000 Bern

*Sekretär:* Dr. P. ENGEL, Sahlstrasse 6, 3000 Bern

### 1. AKIE YOSHINO and W. NOWACKI (Berne) – *The crystal structure of kavain*

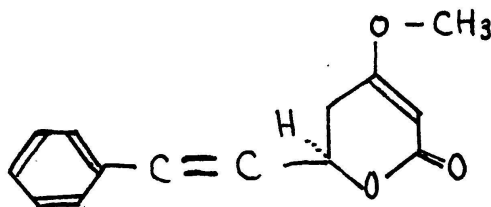
The crystal structure of kavain ( $C_{14}H_{14}O_3$ ) has been determined by X-ray diffraction method. The crystals are monoclinic with space group  $P2_1/a$  and the unit cell dimensions are  $a = 23.032 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.430$ ,  $c = 5.738$ ,  $\beta = 104^\circ 14'$ .

Four molecules are contained in the unit cell. The intensities were measured by the diffractometer.

The structure was solved by the symbolic addition method.

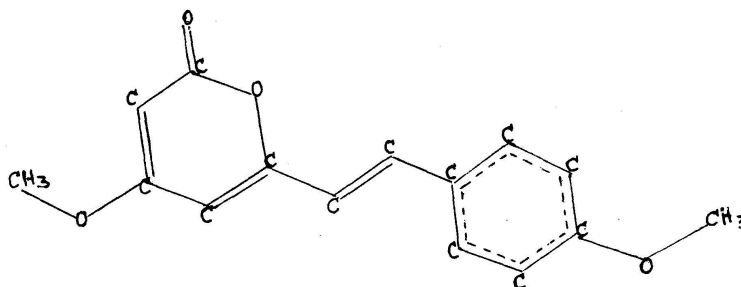
The parameters of carbon and oxygen atoms are being refined by the block matrix least-squares method allowing anisotropic thermal vibrations.

In this step the  $R$ -value is 0.104. The molecular structure is the following



### 2. PETER ENGEL und W. NOWACKI (Bern) – *Die Kristallstruktur von Yangonin ( $C_{15}H_{14}O_4$ ) (trans- $\delta$ -[p-methoxystyryl]-4-methoxy- $\alpha$ -pyron)*

Yangonin kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $a_0 = 7,313 \pm 0,005$ ,  $b_0 = 7,480 \pm 0,005$ ,  $c_0 = 23,721 \pm 0,015$ ,  $\beta = 94^\circ 21'$ . In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten. Die Struktur konnte mit Hilfe einer Patterson-Summutation gelöst werden. Die systematische Untersuchung der Patterson-Funktion für die Raumgruppe  $P2_1/c$  zeigt einfache Beziehungen zwischen der Struktur und der Lage der Maxima. Die Verfeinerung der Struktur mittels der Methode der kleinsten Quadrate ergab einen  $R$ -Wert von 7% für alle 2256 Reflexe. Die Moleküle sind angenähert eben und werden einzig durch van-der-Waalsche Kräfte zusammengehalten.



3. N. YASUOKA, T. ISHIKAWA, S. NAGAI, N. KASAI and M. KAKUDO (Osaka) – *The crystal structure of p,p'-dichlorodiphenoxy-1,2-ethane and related Compounds*

4. FRITZ WINKLER und J. D. DUNITZ (Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zürich) – *Röntgenstrukturanalyse von Lactamen und deren Hydrochloriden*

Die Ermittlung der Zelldimensionen und Raumgruppen der Lactame mittlerer Ringgrösse und deren Hydrochloride sowie die Bestimmung der Kristallstrukturen von Oenantholactam-Hydrochlorid (Ringgrösse 8), Caprylolactam-Hydrochlorid (Ringgrösse 9) und Caprylolactam selbst lässt folgende Schlüsse zu:

In der Reihe der Lactame erfolgt der Wechsel von cis- zu trans-Konfiguration der Amidgruppe zwischen dem 8- und dem 9gliedrigen Ring, was schon Infrarotuntersuchungen von HUISGEN [1] ergeben hatten. In der Reihe der zugehörigen Hydrochloride findet der Wechsel dagegen zwischen dem 9- und dem 10gliedrigen Ring statt. Die cis-Lactame bilden mit HCl 1:1 Salze, die trans-Lactame solche der Zusammensetzung 2:1 (2 Teile Base), wobei in beiden Fällen der Amidsauerstoff protoniert wird.

Die trans-Amidgruppe in Caprylolactam weist mit einem Torsionswinkel von  $149^\circ$  eine beträchtliche Abweichung von der Planarität auf. Der Torsionswinkel der cis-Amidgruppe im Hydrochlorid beträgt  $9^\circ$ , was annähernd einer planaren Anordnung entspricht. Ein Vergleich der Spannungsenergien der beiden Ringkonformationen, welche mit Hilfe semiempirischer Potentialfunktionen abgeschätzt werden können, zeigt, dass die Verdrillungsenergie der trans-Amidgruppe in trans-Caprylolactam in der Grössenordnung von 2 kcal/M liegt.

#### LITERATUR

1. HUISGEN, R.: Ber. 90: 1437 (1957).

5. WALTER STÄHLIN und HANS-RUDOLF OSWALD (Institut für anorganische Chemie, Universität Zürich) – *Die Kristallstruktur von Dichloro-bis-(2,3-dimethylpyridin-)kupfer(II) und des analogen Bromo-Komplexes*

Dichloro-bis(2,3-dimethylpyridin)kupfer(II) [=  $\text{CuL}_2\text{Cl}_2$ ] und Dibromo-bis(2,3-dimethylpyridin)kupfer(II) [=  $\text{CuL}_2\text{Br}_2$ ] sind isotyp und ha-

ben die folgenden monoklinen Gitterkonstanten:  $\text{CuL}_2\text{Cl}_2$ :  $a = 7,461$  (4),  $b = 14,80$  (1),  $c = 7,879$  (6) Å,  $\beta = 110,11$  (5)°;  $\text{CuL}_2\text{Br}_2$ :  $a = 7,566$  (5),  $b = 15,33$  (2),  $c = 7,899$  (6) Å,  $\beta = 109,72$  (6)°. Die Raumgruppe ist  $P2_1/c$ . Die Orts- und thermischen Schwingungsparameter, aus Patterson- und Fourier-Synthesen bestimmt, wurden durch Kleinst-Quadrate-Rechnungen verfeinert. Der endgültige  $R$ -Wert, unter Einbezug von anisotropen Temperaturfaktoren, betrug beim  $\text{CuL}_2\text{Cl}_2$  für 961 beobachtete Weissenberg-Reflexe 6,8%, während für 831 beobachtete Weissenberg-Reflexe von  $\text{CuL}_2\text{Br}_2$  ein  $R$ -Wert von 7,6% erreicht wurde.

Die Struktur besteht aus isolierten  $\text{CuL}_2\text{Cl}_2$ -( $\text{CuL}_2\text{Br}_2$ -)Einheiten mit rechteckiger, genau trans-planarer Koordination des Kupferions. Der Cu-Cl-Abstand beträgt 2,25 Å, der Cu-Br-Abstand 2,39 Å und die Cu-N-Bindungslänge 1,98 Å. Die C-C- und C-N-Abstände im Dimethylpyridin-Ring stimmen gut mit den Werten überein, die bei ähnlichen Verbindungen gefunden wurden.

Als Grund dafür, dass Cu eine planare Koordination und nicht die häufiger gefundene deformiert oktaedrische annimmt, kann der sterische Einfluss der relativ grossen Methylgruppen des Dimethylpyridin-Rings angeführt werden. Die  $\alpha$ -Methylgruppe ist vom Cu-Ion 2,95 Å entfernt, liegt also ungefähr in dem Abstand, der in verzerrt oktaedrischer Koordination für die entfernteren Liganden gefunden wird. Die Kristallstrukturbestimmung bestätigt somit die von LUDWIG und GASSER [1] aus spektroskopischen Messungen gemachten Aussagen über die Koordination dieser und ähnlicher Verbindungen. Die ausführliche Mitteilung über die Kristallstrukturbestimmung wird in «Acta Crystallographica» erscheinen.

#### LITERATUR

1. LUDWIG, W., und GASSER, F.: *Helv.Chim.Acta* 52: 107 (1969).
6. F. LAVES (Zürich) – *Bemerkungen zum Begriff der Ferro-Elastizität*
7. MASAOKI OHMASA und WERNER NOWACKI (Bern) – *Die Kristallstruktur von Vrbait*

Vrbait ist ein sehr seltenes Sulfosalz, das 1912 von JEŽEK auf einer Stufe von Allchar (Mazedonien) gefunden wurde. KŘEHLIK (1912) führte eine chemische Analyse aus, welche die Formel  $\text{TlAs}_2\text{SbS}_5$  ergab. FRONDEL (1941) bestimmte röntgenographisch die Gitterkonstanten (vgl. Tabelle I) und schlug auf Grund der Röntgendaten und der Morphologie  $Cmca$  als wahrscheinliche Raumgruppe vor. CAYE et al. (1967) erhielten mittels der Mikrosonde die neue Formel  $\text{Hg}_3\text{Tl}_4\text{Sb}_2\text{As}_8\text{S}_{20}$ , welche 1968 durch NOWACKI bestätigt wurde.

An einem Kristall von Allchar wurden mittels einer Rückstrahl-Weissenberg-Kamera die Gitterkonstanten bestimmt (Tabelle I);  $Z = 4$ ; Raumgruppe  $C2ca$ — $C_{2v}^{17}$  (piezoelektrischer Test).

Die Intensitäten wurden mittels eines halbautomatischen Diffraktometers (Supper-Pace) ermittelt. Mit Hilfe der Minimumfunktion ergab

Tabelle I

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	RG
FRONDEL	13,35 ± 0,05kX	23,32 ± 0,05kX	11,23 ± 0,05kX	Cmca
O. und N.	13,399 ± 0,001Å	23,389 ± 0,001Å	11,287 ± 0,001Å	C2ca

eine 3d-Patterson-Synthese die Lage der schweren Atome (Hg und Tl). Die anderen Atome wurden aus sukzessiven 3d-Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt. Least-square-Verfeinerungen ergaben die endgültigen Parameter mit  $R = 4,8\%$  für 1772 Reflexe.

Die erhaltene Kristallstruktur bestätigt die neue Formel von CAYE et al. Vrbait enthält zwei Sorten von Hg-Atomen: Hg(1) ist tetraedrisch von 4 S im Abstand 2,577 Å umgeben, Hg(2) hat 2 nächste S in 2,381 Å [der Winkel zwischen den beiden (Hg—S)-Bindungen beträgt 166,0°]. Die Form des Koordinationspolyeders um die Tl-Atome ist sehr unregelmässig: Tl(1) hat 7 S in etwa 3,32 Å und Tl(2) hat 7 S und 2 As in etwa 3,39 Å. Diese Abstände sind ungefähr gleich der Summe der Ionenradien von  $Tl^+$  und  $S^{2-}$  (3,32 Å). Sb und As sind wie zu erwarten trigonalpyramidal von 3 S umgeben (NOWACKI 1969, 1970). Die mittleren (Sb—S)- und (As—S)-Abstände sind 2,517 Å und 2,269 Å.

Die Struktur von Vrbait wird durch unendliche  $SbAs_2S_5$ -Ketten // *c* (bestehend aus 1  $SbS_3$ - und 2  $AsS_3$ -Pyramiden) und durch  $Hg_3As_4S_{10}$ -Schichten  $\perp b$  [bestehend aus 1 Hg(1)-Tetraeder, 2 nichtlinearen Hg(2)-Gruppen und 4  $AsS_3$ -Pyramiden] charakterisiert. Zwischen den  $SbAs_2S_5$ -Ketten sind die Tl-Atome enthalten und bilden Schichtpakete  $\perp b$ . Diese Schichtpakete und die  $Hg_3As_4S_{10}$ -Schichten, zwischen denen sich Tl-Atome befinden, sind abwechslungsweise entlang der *b*-Richtung angeordnet, wodurch die gute Spaltbarkeit // (010) erklärt wird (im Druck in der Z.Krist.).

## LITERATUR

1. CAYE, R., PICOT, P., PIERROT, R., et PERMINGEAT, F.: Nouvelles données sur la vrbait, sa teneur en mercure. Bull.Soc.franç.Minéral.Cristallogr. 90: 185–191 (1967).
2. FRONDEL, C.: Unit cell and space group of vrbaite  $[Tl(As,Sb)_3S_4]$ , seligmannite  $(CuPbAsS_3)$  and samsonite  $(Ag_4MnSb_2S_6)$ . Amer.Min. 26: 25–28 (1941).
3. JEŽEK, B.: Vrbait, ein neues Thallium-Mineral von Allchar in Mazedonien. Z.Krist. 51: 365–378 (1912).
4. KŘEHLIK, FR.: Chemische Untersuchung des Vrbaits. Z.Krist. 51: 379–383 (1912).
5. NOWACKI, W.: Über Hatchit, Lengenbachit und Vrbait. N.Jb.Miner.Mh. 3/4: 69–75 (1968).
6. NOWACKI, W.: Zur Klassifikation und Kristallchemie der Sulfosalze. Schweiz.Min. Petr.Mitt. 49: 109–156 (1969).
7. NOWACKI, W.: Zur Klassifikation der Sulfosalze. Acta Cryst. B26: 286–289 (1970).

### 8. U. KEPPLER (Sindelfingen) – Kristallorientation in der Halbleiterfertigung

9. V. GRAMLICH (Zürich) – *Ein Beispiel zur Bestimmung pseudosymmetrischer Aluminosilikatstrukturen mit Abstandsverfeinerung*
10. J. FELSCH (Zürich) – *Die Strukturen der Hoch- und Tieftemperaturmodifikation von  $\text{Pr}_2\text{Si}_2\text{O}_7$*
11. DOROTHY HODGKIN (Oxford) – *The Crystal Structure of Insulin*