

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): **154 (1974)**

PDF erstellt am: **23.07.2024**

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

Schweizerische Gesellschaft für Kristallographie
Société Suisse de Cristallographie
Società Svizzera di Cristallografia

Präsident: Dr. E. Ascher, Battelle, 7, route de Drize, 1227 Carouge
Sekretär: Dr. P. Engel, Mineralogisch-petrographisches Institut, Sahli-
strasse 6, 3012 Bern

Wissenschaftliche Sitzung / Séance scientifique

Samstag, 12. Oktober / Samedi 12 octobre

Generalversammlung gemeinsam mit der Sektion für Kristallwachstum. –
Assemblée générale commune avec la section pour l'étude de la croissance
cristalline.

1. A. Edenharter und W. Nowacki (Bern): Kristallstruktur von Fülöppit (Mitt. Nr. 256 b)

Die Kristallstruktur von Fülöppit wurde mittels dreidimensionaler Zählrohrdaten bestimmt. Vier Formeleinheiten $\text{Pb}_2\text{Sb}_8\text{S}_{15}$ befinden sich in der monoklinen Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a_0 = 13,435 \pm 0,005$, $b_0 = 11,727 \pm 0,004$, $c_0 = 16,934 \pm 0,005$ Å, $\beta = 94^\circ 42' \pm 5'$, Raumgruppe $C_{2h}^6 - C2/c$. Die Kristallstruktur wurde durch direkte Phasenbestimmung nach dem symbolischen Additionsverfahren ermittelt. Die Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Quadrate ergab unter Berücksichtigung von anisotropen Temperaturfaktoren und anomaler Streuung einen R -Wert von 3,8% für die beobachteten Reflexe.

Pb(1) ist von acht, Pb(2) von sieben S-Atomen umgeben. Die Koordination ist unregelmässig. Die Sb-Atome besitzen trigonal-pyramidale Koordination durch die S-Atome. Die Sb-Pyramiden bilden zusammen Sb_8S_{15} -Gruppen, die durch die Pb-Atome eng verknüpft werden und so das Gitter aufbauen.

2. Jan Portheine und W. Nowacki (Bern): Verfeinerung der Kristallstruktur von Emplektit, CuBiS_2 (Mitt. Nr. 263 a)

Die Kristallstruktur des Emplektits, CuBiS_2 , wurde auf Grund von 3dimensionalen Röntgendaten verfeinert. Die Raumgruppe ist Pnma und die Gitterkonstanten betragen: $a = 6,1426(3)$, $b = 3,9189(4)$ und $c = 14,5282(7)$ Å. Die Intensitäten wurden mit Hilfe eines Supper-Pace-Autodiffraktometers unter Verwendung von CuK_α -Strahlung gemessen. Für die 375 unabhängigen Reflexe ist der endgültige R -Wert gleich 0,063.

Die erhaltene Struktur stimmt mit derjenigen von Hofmann (1933) und Kupčik (1965) überein. Die kürzesten (Bi-S)-Abstände [2,536(4) und 2^{mal} 2,653(2) Å] spannen eine trigonale Pyramide mit Bi als Spitze auf. Die BiS_3 -Pyramiden sind über gemeinsame Ecken zu endlosen Ketten verknüpft, welche die Zusammensetzung BiS_2 und die Periode b haben. Cu ist von 4 S-Atomen [mit den Abständen 2,304(5), 2,317(5) und 2^{mal} 2,343(3) Å] in Form eines fast regulären Tetraeders koordiniert. Die BiS_2 -Ketten bilden zusammen mit den CuS_4 -Tetraederketten Schichten//(001). Wegen der endlosen BiS_2 -Ketten muss die Emplektitstruktur dem Typ IV.a₃ der Klassifikation von Nowacki (1969) zugeordnet werden.

Die bekannten Strukturen der Cu, Bi-führenden Sulfosalze CuBi_5S_8 , $\text{Cu}_{2+x}\text{Bi}_{6-x}\text{S}_9$ ($x=1,21$), Hodrushit, $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ und Emplektit weisen gemeinsame strukturelle Einheiten, die als Doppelketten von viereckigen BiS_5 -Pyramiden beschrieben werden können, auf. Solch eine Pyramide wird von den fünf nächsten S-Nachbarn des Bi-Atoms gebildet, während das Bi-Atom selber dem Zentrum der Basisfläche nahe liegt. Jede BiS -Pyramide besitzt zwei gegenüberliegende Basiskanten, die mit angrenzenden Pyramiden gemeinsam sind, wodurch eine erste endlose Kette entsteht und zwei Nicht-Basiskanten, die zu anderen angrenzenden Pyramiden gehören, welche eine zweite, mit der ersten parallele und äquivalente Kette bilden. Die Doppelkette hat eine Zusammensetzung von Bi_2S_4 und eine Periode von 4 Å, die mit der kleinsten Gitterkonstanten der genannten Strukturen übereinstimmt.

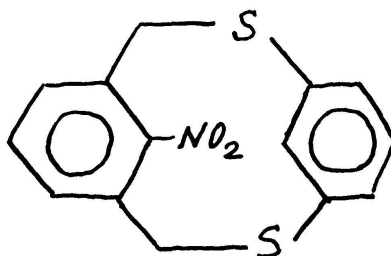
3. J.-D. Scott: The crystal structure of the silicate miserite.
4. J.-M. Moreau et E. Parthé: Détermination de structures d'alliages Ln_3Ni_2 (Ln: Tb, Dy, Ho, Er) et leur relation avec d'autres types de structures.
5. K. Yvon: Quelques aspects structuraux de $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ et de $\text{Mo}_6\text{Ga}_{31}$.
6. K. Girgis et W. Petter: Der Strukturtyp V_8Ga_{41} .
7. B. Guigas: Zur Konvergenz des «distance least squares'-Verfahrens» (DLS).
8. H. Wondratschek: Symmetrie von Schnitten und Projektionen von Kristallstrukturen.
9. H.-D. Flack: Une correction d'absorption automatique.
10. B.-W. Liebich et E. Parthé: Structure moléculaire et cristalline de hydroxy-2-methoxy-4-benzophénone.
11. J. Allemand et R. Gerdil: Structure cristalline du composé d'association équimoléculaire triphénylméthane-benzène.

12. K. Matsumoto und W. Nowacki (Bern): Die Kristallstruktur einer S-Brücken-Verbindung (Mitt. Nr. 258 a)

Die Kristallstruktur von 2,17,32,35-Tetrathia [3.3.3.3](3,3',5,3')-biphenylo <4> phan wurde mittels 3dimensionaler Röntgendaten bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in $P2_1/c$ mit $Z = 4$ Molekülen in der Elementarzelle der Dimensionen $a = 19,416(3)$, $b = 7,206(2)$, $c = 19,568(3)$ Å und $\beta = 110.76(3)^\circ$. Die Struktur wurde mit Hilfe des symbolischen Additionsverfahrens erhalten und mittels der Block-diagonal least-squares-Methode bis zu $R = 0,078$ (4849 Reflexe) verfeinert. Das Molekül besteht aus zwei gekreuzten Biphenyleinheiten, welche durch vier $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ Brücken miteinander verbunden sind.

13. S. Kiryu and W. Nowacki (Bern): The crystal and molecular structure of 8-nitro-1,10-dithia[2.2]-metabenzenophan (Contribution No. 270 a)

As part of a program for the study of the structures of metacyclophanes and similar compounds, the structure of the title compound was determined. The triclinic cell parameters are $a = 13.856$, $b = 7.626$, $c = 6.988$ Å, $\alpha = 120.07^\circ$, $\beta = 84.13^\circ$ and $\gamma = 94.44^\circ$, $Z = 2$ and space group $P\bar{1}$. The structure was solved by direct methods and refined by block-diagonal least-squares methods ($R = 0.055$).



The molecule is highly strained and marked deviations of atoms from the best planes of benzene rings are observed. Two benzene rings are almost parallel (13°) and the nitro group plane is inclined by 47° with respect to the benzene ring.

14. B. Prelesnik and W. Nowacki (Bern): The crystal structure of 2,6-dichloro-9thiabicyclo-[3.3.1]-3,7-nonadien, $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{S}$ (Contribution No. 257 a)

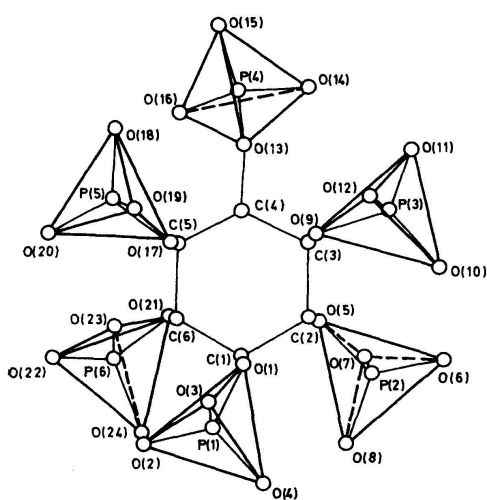
2,6-Dichloro-9thiabicyclo-[3.3.1]-3,7-nonadien, $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{S}$ crystallizes in the orthorhombic space group Cmcm with cell dimensions $a = 13.24 \pm 0.01$, $b = 9.32 \pm 1.01$, $c = 7.34 \pm 0.01$ Å and four molecules in the unit cell. The structure was solved by the interpretation of three-dimensional Patterson functions and refined by least squares procedure to a final value of $R = 0.116$ for 463 observed and independent reflexions. The crystal structure consists of statistically in the crystal space distributed enantiomers of $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{S}$ molecules. The molecule itself can be described as a

distorted adamantane structure which is opened on one side. The bond lengths C-S and C-Cl are 1.80 and 1.81 Å respectively, the bond angle C-S-C being 94.2°. The average C-C bond in the molecule is 1.50 Å, the average bond angle around the carbon atoms 114.0°. Each molecule in the crystal structure is bonded to adjacent ones by van der Waals forces.

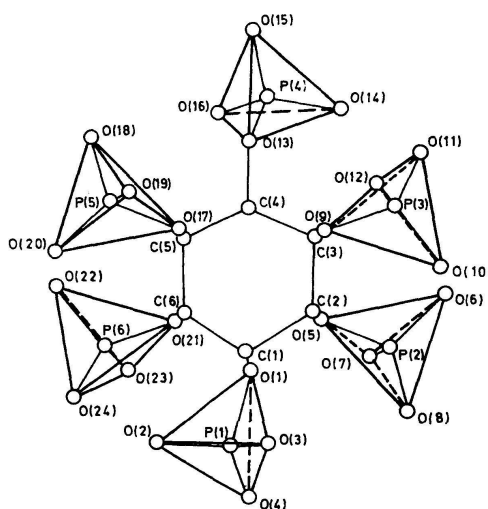
15. P. Engel und W. Nowacki (Bern): Die Kristallstruktur des 32-Hydrates des Natriumsalzes der Phytinsäure, $C_6H_6(PO_4)_6Na_{12} \cdot 32 H_2O$ (Mitt. Nr. 241 b)

Strukturuntersuchungen am Na-Phytat $\cdot 38 H_2O$ [1, 2] haben gezeigt, dass die Phytinsäure in axialer Konformation vorliegt. Johnson und Tate gelang die Kristallisation von Na-Phytat $\cdot 31 H_2O$ [3]. Die vorliegende Untersuchung wurde durchgeführt, um abzuklären, ob die Phytinsäure in anderer Umgebung die axiale Konformation beibehält.

Das Salz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 12,08$, $b = 31,95$, $c = 16,93$ Å, $\beta = 121^\circ 42'$. Vier Formeleinheiten $C_6H_6(PO_4)_6Na_{12} \cdot 32H_2O$ befinden sich in der Elementarzelle. Mit der statistischen Phasenbestimmungsmethode konnte die vollständige Struktur direkt ermittelt werden. Die Verfeinerung mit der Ausgleichsrechnung ergab einen R-Wert von 8%. Im Verlaufe der Verfeinerung ergab sich eindeutig, dass 32 Kristallwasser vorhanden sind. Als Hauptergebnis lässt sich feststellen, dass die Phytinsäure in beiden Kristallarten die axiale Konformation einnimmt. Für die mittleren Bindungslängen wurden in beiden Fällen entsprechende Werte berechnet.



32 H₂O



38 H₂O

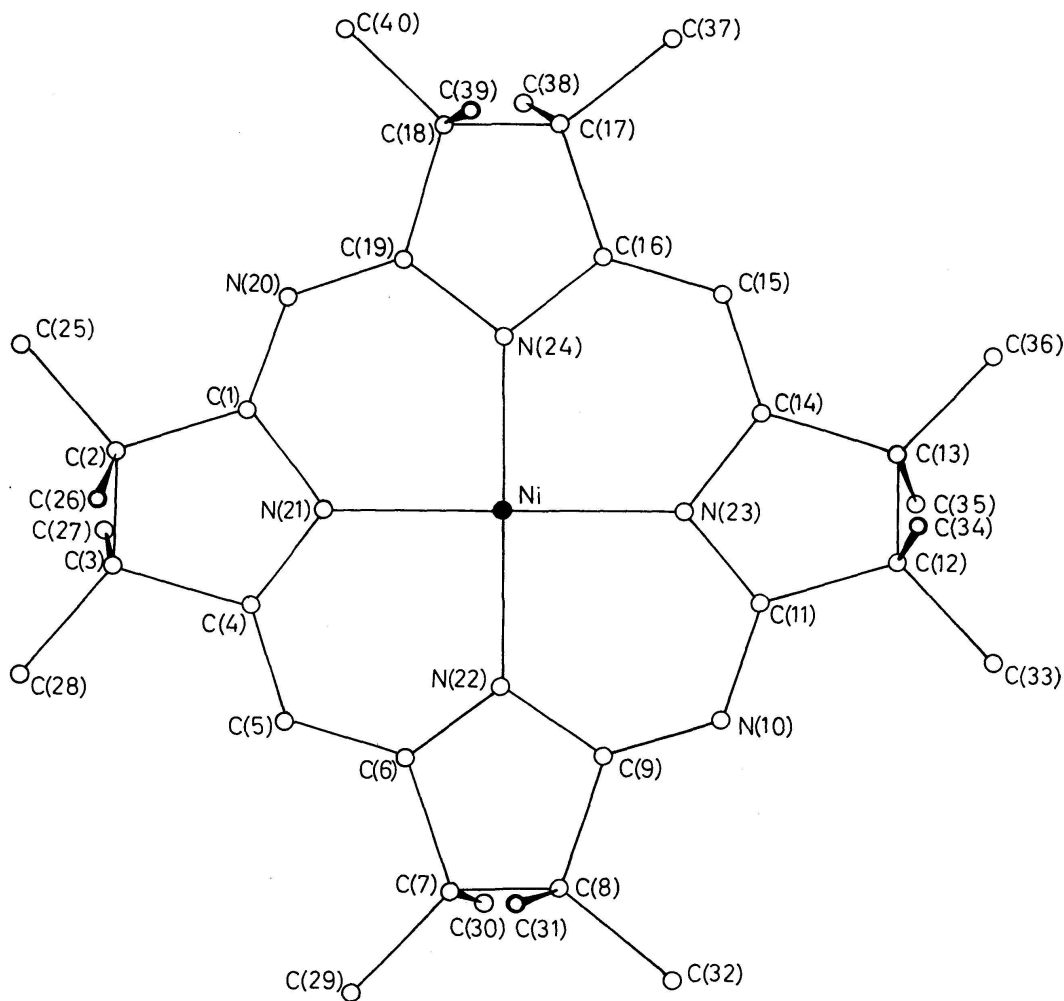
Der mittlere C–C-Abstand ist 1,53 Å. Der mittlere C–O-Abstand beträgt 1,44 Å. Die mittlere Bindungslänge P–O, mit dem am Mesoinosit gebundenen Sauerstoff, ist mit 1,63 Å bedeutend länger als der mittlere Abstand der übrigen P–O-Bindungen mit 1,52 Å.

Literatur

1. Posternack, S.: Helv. 4 (1921) 150–165.
2. Engel, P. und Nowacki, W.: Verhandlungen der SNG 152 (1972) 270.
3. Johnson, L.F. and Tate, M.E.: Can.J.Chem. 47 (1969) 63–73.

16. P. Engel und W. Nowacki (Bern): Strukturbestimmungen von porphinoïden Ni-Komplexen (Mitt. Nr. 261/262)

Metallkomplexe mit porphinoïdem Ligandsystem eignen sich als Modellverbindungen zur Untersuchung der Wirkungsweise biochemischer Reaktionen [1]. Durch die Röntgenstrukturanalyse konnte die genaue Gestalt der Molekel zweier Ni-Komplexe bestimmt werden.

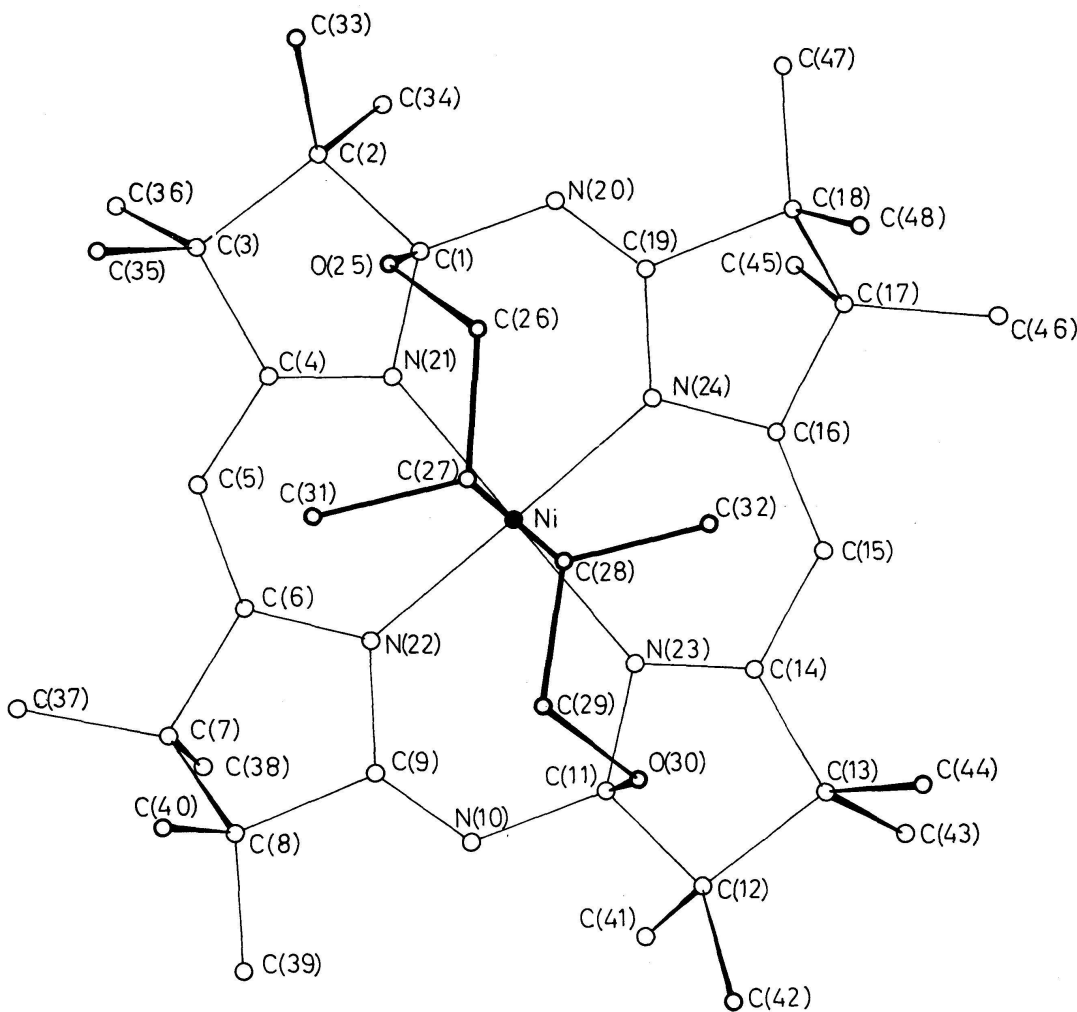


1. Hexadecamethyl-10,20-diaza-hexahydro-porphin-nickel(0)-Komplex, [6H-HDP-nickel(0)]

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 11,45$, $b = 6,75$, $c = 22,16 \text{ \AA}$, $\beta = 104^\circ 36'$. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten $C_{34}H_{50}N_6Ni$. Erste Strukturteile konnten aus der Pattersonsynthese gewonnen werden, die vollständige Struktur liess sich dann mit der Fouriermethode bestimmen. Die Verfeinerung mit der Ausgleichsrechnung ergab einen R -Wert von 9%. Die Molekel ist sattelförmig mit der Symmetrie C_{2v} . Der 16-Zentren-Ring zeigt Bindungslängenausgleich durch Mesomerie.

2. 1,11-(trans-2,3-Dimethyl-2-buten-1,5-dioxy)-10H-HDP-nickel(II)

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterkonstanten $a = 11,30$, $b = 30,67$, $c = 10,97 \text{ \AA}$, $\beta = 100^\circ 36'$. In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten $C_{40}H_{60}N_6O_2Ni$. Die Strukturbestimmung erfolgte durch Interpretation der Pattersonsynthese und nach der Fouriermethode. Die Verfeinerung mit der Aus-



gleichsrechnung ergab einen R-Wert von 10%. Das porphinoide Ligandensystem ist deformiert sattelförmig. Der 16-Zentren-Ring zeigt keinen Bindungslängenausgleich. Das trans-2,3-Dimethyl-2-buten ist vollkommen eben. Die Doppelbindung C(27)=C(28) liegt symmetrisch zum Nickelatom und besitzt von diesem einen Abstand von 3,0 Å. Die Länge der Doppelbindung ist mit 1,38 Å etwas länger als die normale C=C Doppelbindung von 1,34 Å. Die Molekülsymmetrie ist C₂.

Literatur

Scheffold, R., Löliger, J., Blaser, H. und Geisser, P.: Synthese und Reaktionen von Metallkomplexen mit porphinoidelem Ligandensystem. *Helv.* 58 (1975) 49–64.