

Nous avons trouvé les teneurs suivantes:

Essence de shiu de Formose, époxylinolol libre	2,4%
Essence de shiu d'origine inconnue, époxylinolol libre	1,6%
Essence de lavandin N ^o 1, époxylinolol libre	3,3%
Essence de lavandin N ^o 1, époxylinolol, acétate	4,2%
Essence de lavandin N ^o 2, époxylinolol libre	2,8%
Essence de lavandin N ^o 2, époxylinolol, acétate	0,5% (env.)

Le contrôle a été effectué dans les cinq premiers cas en régénérant l'acétate d'époxylinolol lévogyre, opération dont le résultat confirme l'essai direct de l'acétate de bornyle; la présence de cet ester ne trouble pas la recherche de l'acétate d'époxylinolol dans les conditions expérimentales réalisées.

RÉSUMÉ.

L'époxylinolol libre ou estérifié existe dans l'essence de lavandin, libre dans l'essence de shiu. L'acétate d'époxylinolol est séparé quantitativement des esters acétiques des alcools satellites au moyen de son complexe hexacyanoferrique(II).

Laboratoires scientifiques de *L. Givaudan & Cie., S.A.*,
Vernier-Genève.

160. Die Krystalstruktur von Adamantan (symm. Tri-cyclo-decan)

von **Werner Nowacki**.

(4. IX. 45.)

1. Einleitung.

Adamantan(I) (*ἀδάμαντς* = der Unbesiegbare, auch Diamantan genannt) ist ein Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, der zum ersten Male von *S. Landa* und *V. Macháček*¹⁾ aus Naphtha von Hodonin (Mähren) isoliert wurde. Die Krystalle wurden von *M. Ullrich* in ¹⁾ wie folgt beschrieben:

kubisch, Durchmesser 0,2—0,4 mm, Oktaeder (111), deren Ecken häufig von kleinen Würfelflächen (100) abgeschnitten sind, farblos, oft Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse, zwischen gekreuzten Nicols vollkommen isotrop.

Es sind von der Substanz auch Pulveraufnahmen hergestellt, aber nicht im einzelnen ausgewertet worden. Die Lichtbrechung ist hoch: $n_{Na} = 1,568 \pm 0,003$; die Dichte $d \sim 1,07$. Adamantan ist extrem leichtflüchtig, schlägt sich sofort an kalten Stellen als Kryställchen nieder und weist einen intensiven Geruch nach Campher oder Terpentinöl auf. Die Schmelztemperatur beträgt 268° C. — Von *Lukeš* wurde die Konstitution von (I) intuitiv als symm. Tri-cyclo-decan erkannt (Fig. 1). Das C-Gerüst von (I) bildet einen Teil

¹⁾ Collect. Trav. chim. Tchecosl. 5, 1—5 (1933).

des Diamantgitters. (I) gehört zu den „diamantoiden“ Stoffen. Betrachtet man eine Elementarzelle dieses Gitters, so kommen den Atomen folgende Koordinaten zu (Fig. 2):

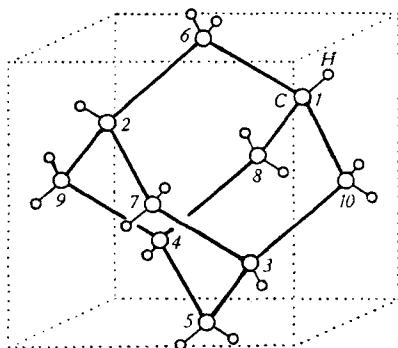


Fig. 1.

Konstitution der Adamantan-Molekel [1—4 = Tetraeder-, 5—10 = Oktaederecken; punktierter Würfel = Elementarzelle des entsprechenden Diamantgitters].

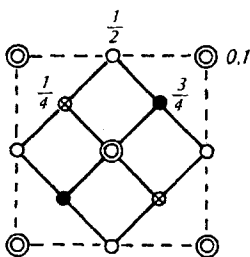


Fig. 2.

Kohlenstoffgerüst der Adamantan-Molekel als Teil des Diamantgitters [Projektion auf (001); die Zahlen geben die Höhe über 001, in Einheiten der Gitterkonstanten gemessen an].

Ecken = 000, 001, 100, 101, 010, 011, 110, 111, Flächenmitten = $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}1\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}1$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, Zentren der Würfel von halber Kantenlänge = $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$ (die identischen Gitterpunkte sind ausnahmsweise mit angegeben worden). Die 6+4 = 10 Punkte $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}1$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}1\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ + $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$ des Gitters bilden das C-Gerüst des Adamantans (s. unten, Synthese, Kristallstrukturbestimmung).

Die Synthese von Adamantan gelang aus Bicyclo-[1,3,3]-nonandion-(2,6)-dicarbonsäure-(3,7)-dimethylester *V. Prelog* und *R. Seiwert*¹⁾. Die physikalischen Eigenschaften des synthetischen Produktes sind mit denen des natürlichen (in ²⁾) weitgehend identisch: $d = 1,06$ — $1,08$, Smp. = $267,5$ — 269° C. Die kristallographische Untersuchung, von *L. Barić* ausgeführt, ergab wieder vollkommen isotrope Krystalle, meist mit der (111)-Fläche auf der Glasfläche aufliegend [Fig. 2 in ¹⁾]. Infolge äusserer Ereignisse konnten die natürliche

¹⁾ *V. Prelog* und *R. Seiwert*, B. **74**, 1644—8, 1769—72 (1941).

²⁾ *Collect. Trav. chim. Tchecosl.* **5**, 1—5 (1933).

und die synthetische Substanz noch nicht direkt miteinander verglichen werden; an ihrer Identität ist aber wohl nicht zu zweifeln. Als wesentliches Resultat ist der experimentell-chemische Beweis der Konstitution der Adamantan-Molekel entsprechend Fig. 1 zu nennen.

2. Morphologisch-optische Beobachtungen.

Im Polarisationsmikroskop wurde an Kryställchen¹⁾, die durch Sublimation und Niederschlagen auf einem kalten Deckglas gewonnen worden waren, vollkommene Isotropie festgestellt. Es wurden „Oktaeder“, „Oktaeder“ mit durch Würfel­flächen abgestumpften Ecken, „Oktaeder“, bei denen vier Flächen gross und vier Flächen klein ausgebildet waren (Fig. 3) und (selten) auch reine Tetraeder beobachtet. Im Hinblick auf die Möglichkeit des Vorhandenseins von Verzerrungen und des zufälligen Fehlens von Flächen, wollen wir die Krystall­klasse noch unbestimmt lassen und alle 5 kubischen Klassen (T , T_d ; T_h , O , O_h) den folgenden Betrachtungen zu Grunde legen.

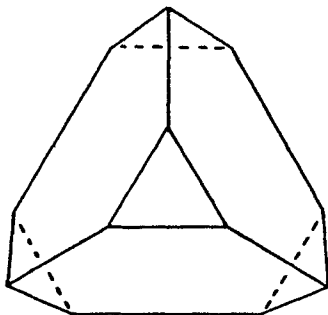


Fig. 3.

Kombination von positivem und negativem Tetraeder als beobachtete Krystallform von Adamantan [Projektion auf (111)].

3. Röntgenographische Messungen.

Wegen der extremen Flüchtigkeit wurde versucht, mit Pulver­aufnahmen auszukommen, was gelang, da(I) zu den wenigen kubisch krystallisierenden organischen Verbindungen gehört. Pulverdiagramme mit Fe- und Cu-Strahlung liessen sich kubisch indizieren (Tab. 1) und ergaben eine Gitterkonstante von $a = 9,426 \pm 0,008 \text{ \AA}$ (Ag als Eichsubstanz hinzugefügt). Mit der angegebenen mittleren Dichte von $d = 1,07 \text{ gcm}^{-3}$ folgen damit gemäss

$$Z = \frac{d \cdot V}{M \cdot m_H} = 3,99 \approx 4$$

¹⁾ Das von uns untersuchte Material ist dasjenige von V. Prelog und R. Seiwert.

Tabelle 1.

Pulveraufnahme an Adamantan+Silber.

Film 1945—58. FeK, 12 mA, 30 kV, 7 h. 0,2 mm Markröhrchen. Kameraradius = 31,83 mm

Nr.	I _{rel.}	hkl	Ad., Ag α, β	2 s' in mm	Δ	2s = 2s' — Δ	2s (Ag) ber.	φ	a in Å
1	m ⁺		β	20,78					
2	sst ⁺⁺	111	α	22,84	0,09	22,75		10° 14'	9,42 ₁
3	s		β	24,06					
4	st	200	α	26,44	0,12	26,32		11 51	9,42 ₀
5	s ⁻	220	α	37,90	0,20	37,70		16 58	9,37 ₁
6	ss		β	40,04					
7	s		β	42,02					
8	m-s	113	α	44,46	0,24	44,22		19 54	9,42 ₀
9	m	222	α	46,50	0,25	46,25		20 49	9,42 ₅
10	m ⁻		Ag, β	48,86	0,27		48,59		
11	st ⁺	400	Ag, α, β	54,14	0,25		53,89		
12	s		Ag, β	56,90	0,31		56,59		
13	s ⁺	331	α	59,38	0,32	59,06		26 35	9,41 ₈
14	sss	420	α, β	60,66	0,32	60,34		27 09	9,47 ₃
15	m ⁺		Ag, α	63,24	0,33		62,91		
16	s	422	α	67,10	0,34	66,76		30 03	9,46 ₀
17	s	333, 115	α	71,86	0,34	71,52		32 11	9,43 ₁
18	ss	440	α	78,98	0,34	78,64		35 23	9,44 ₃
19	s-m	531	Ag, α, β	83,60	0,01		83,59		
20	m		Ag, α	93,84	0,25		93,59		
21	s-m		Ag, β	101,36	0,29		101,07		
22	s ⁻	117, 551	α	104,54	0,27	104,27		46 55	9,45 ₂
23	ss	640	α	105,86	0,27	105,59		47 31	9,45 ₃
24	s ⁻		Ag, β	107,04	0,07		106,97		
25	m ⁺		Ag, α	115,44	0,22		115,22		
26	m ⁻		Ag, α	122,88	0,16		122,72		
27	ss	223, 660	α	134,30	0,07	134,23		60 24	9,43 ₄
28	ss	751, 555	α	139,00	0,01	138,99		62 33	9,43 ₄
29	ss	842	α	155,20	0,21	154,99		69 45	9,44 ₄

Molekeln pro Elementarzelle ($V = a^3 =$ Volumen der Elementarzelle, $M =$ Molekulargewicht, $m_H =$ Masse eines Wasserstoffatoms). Die röntgenographische Dichte wird gleich $1,07_3 \text{ gem}^{-3}$. Da nur ungemischte Indizes (hkl) beobachtet wurden, ist eine flächenzentrierte Anordnung der $Z = 4$ Molekelschwerpunkte am wahrscheinlichsten. Dies ist nur in den Raumgruppen T^2 , T_d^2 , T_h^3 , O^3 und O_h^5 möglich. In diesen Raumgruppen wird die Molekelsymmetrie gleich T , T_d , T_h , O bzw. O_h . Die Möglichkeiten für die Zähligkeiten der C- und H-Atome sind demnach 4, 6, 8, 12, 24 oder 48. Es können daher nicht alle 10 C- und nicht alle 16 H-Atome kristallographisch

gleichwertig sein; sondern es ergibt sich die Aufteilung in $10 = 4 + 6$ und $16 = 4 + 12$ (wie man sogleich erkennt, scheidet $8 + 8$ aus) Atome. M. a. W.: die C-Atome der Adamantan-Molekel besetzen die Ecken eines Tetraeders und diejenigen eines Oktaeders mit gemeinsamem Schwerpunkt. Als Symmetrie der Einzelmolekel sind nur die Krystallklassen T und T_d möglich, da in T_h , O und O_h das Tetraeder nicht auftritt. Die Raumgruppen reduzieren sich auf $T^2 - F 23$ oder $T_d^2 - F \bar{4}3m$, die Krystallklassen auf T - 23 oder $T_d - \bar{4}3m$.

Die von *M. Ulrich* in ¹⁾ und uns beobachteten „Oktaeder“ können daher keine Oktaeder in streng krystallographischem Sinne sein, sondern stellen die Kombination von positivem mit negativem Tetraeder dar, die äusserlich von einem (eventuell verzerrten) Oktaeder nicht zu unterscheiden ist.

Die einzige Annahme, welche wir zur Konstitutions- und Krystallstrukturbestimmung machen wollen, ist diejenige der tetraedrischen Natur der Kohlenstoffvalenzen. Macht man sie, so wird man eindeutig und unabhängig von speziellen chemischen Untersuchungen zu folgender Molekelkonstitution geführt: Fig. 4, d. h. man erhält genau die von *V. Prelog* und *R. Seiwert*²⁾ durch Synthese auf chemischem Wege bewiesene Konstitution. Was noch röntgenographisch-strukturell zu bestimmen ist, sind die absolute Grösse der Molekel und die genaue Orientierung im Gitter.

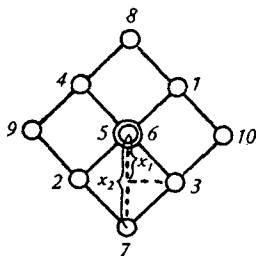


Fig. 4.

Adamantan-Molekel, auf Grund krystallographisch-struktureller Daten abgeleitet [1—4 = Ecken eines Tetraeders, 5—10 = Ecken eines Oktaeders, so dass $x_2 = 2 x_1$ wird. Projektion auf (001)]. An den C-Atomen 1—4 sitzen noch je ein H-, an den 5—10 je 2 H-Atome.

Als Raumgruppe sei T_d^2 angenommen (T^2 ist ihre kubische Untergruppe). In ihr sind vier Molekeln $C_{10}H_{16}$ oder $4 \times (4 + 6)$ C- und $4 \times (4 + 12)$ H-Atome unterzubringen. Dafür bietet sich nur eine Möglichkeit: 16 C in (16e) = $x_1 x_1 x_1, \dots$, 24 C in (24f) = $x_2 00, \dots$, 16 H in (16e) = $x_3 x_3 x_3, \dots$ und 48 H in = $x_4 x_4 z_4, \dots$ (vgl. ³⁾).

¹⁾ Collect. Trav. chim. Tchecosl. 5, 1—5 (1933).

²⁾ *V. Prelog* und *R. Seiwert*, B. 74, 1644—8, 1769—72 (1941).

³⁾ Internationale Tabellen zur Bestimmung von Krystallstrukturen, Bd. I, S. 325—7; Gebr. Borntraeger, Berlin, 1935.

Es gilt vor allem, die C-Parameter x_1 und x_2 zu bestimmen. Wegen der kleinen Streuwirkung der H-Atome bleiben die Werte von x_3 , x_4 und z_4 offen. Wie schon in der Legende zu Fig. 4 erwähnt, wird bei Annahme von tetraedrischen C-Atomen $x_2 = 2 x_1$. Dies soll im folgenden vorausgesetzt werden, so dass sich die Parameterbestimmung auf x_1 beschränken wird.

Die Berechnung der Intensitäten geschah mittels der Formel:

$$I \sim \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta} \cdot p \cdot |F|^2$$

(ϑ = Glanzwinkel, p = Flächenhäufigkeitsfaktor, F = Strukturamplitude =

$$\sum_k f_k (A_k + iB_k);$$

Absorptions- und Temperaturfaktor wurden vernachlässigt). Die A- und B-Werte wurden aus¹⁾, Bd. I, S. 325, entnommen; ebenso die f-Werte (Bd. II, S. 571).

Die beste Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten wurde für $x_1 = 0,094_4 \pm 0,001$ gefunden (Tab. 2). Die relativen Intensitäten wurden aus 5 verschiedenen Aufnahmen visuell mittels Vergleichsstreifen²⁾ bestimmt. Die sehr kleinen Intensitäten werden dabei immer zu hoch geschätzt, da das Auge Kontraste sieht, wo beinahe keine mehr vorhanden sind. Bei der Berechnung der Tab. 2 wurden die H-Atome mitberücksichtigt, indem ein Abstand C—H = 1,08 Å angenommen wurde [vgl. z. B. *L. Pauling*³⁾, p. 158]; dadurch erhalten die H-Atome die Parameter $x_3 = 0,161$ und $z_4 = 0,255$. Ohne Berücksichtigung der H-Atome ist die Übereinstimmung etwas weniger gut (Tab. 2). — Mit dem Parameterwert $x_1 = 0,094_4 \pm 0,001$ ergibt sich ein (C—C)-Abstand von $(\sqrt{3} x_1 a) \text{ Å} = 1,54_1 \pm 0,01_6 \text{ Å}$, d. h. gleich wie im Diamanten.

Die Krystallstruktur von Adamantan ist in Fig. 5 dargestellt worden. Sie besteht in einer (kubisch-)dichtesten Packung (\equiv flächenzentriertem Gitter) der in erster Näherung kugelförmigen Molekeln; deshalb reflektiert auch die (111)-Ebene, welche am dichtesten besetzt ist, am intensivsten. Die früher⁴⁾ gefundenen Gesetzmässigkeiten für den Aufbau von Krystallen organischer Verbindungen gelten hier natürlich nicht mehr, da die dort gemachten Voraussetzungen (niedrige Molekelsymmetrie, Dipolmoment usw.) nicht erfüllt sind. Adamantan gehört — krystallstrukturell gesehen — zu einer Sonderklasse von organischen Verbindungen, zu denen mit hoher Symmetrie der Einzelmolekel.

¹⁾ Siehe Fussn. ³⁾, S. 1237.

²⁾ Herrn Prof. Dr. A. Liechti (Bern) danke ich herzlich für die Möglichkeit, dass ich mit Hilfe seiner Röntgenapparatur einen solchen Vergleichsstreifen herstellen konnte (Variation der Intensität durch Variation der Belichtungszeit bei sonst gleichen Bedingungen, Bereich 1 : 500).

³⁾ *L. Pauling*, The nature of chemical bond. Ithaca, N. Y., Cornell Univ. Press, 1939.

⁴⁾ *W. Nowacki*, Helv. **25**, 863 (1942); **26**, 459 (1943); **28**, 664 (1945).

Tabelle 2.

Vergleich von beobachteten und berechneten relativen Intensitäten.
(I_{111} ist überall gleich 100 gesetzt worden.)

hkl	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$ (mit H)	$I_{\text{ber.}}$ (ohne H)
111	100	100	100
200	32	31	34,5
220	$\leq 0,9$	0,0 ₇	0,00 ₁
113	5,5	6	5
222	12	14	12
400	$\leq 0,9$	0,1 ₄	0,00 ₁
331	2	1,6	2,6
420	$\leq 0,3$	0,0 ₈	0,3
422	5	5	5,5
333 + 115	2,5	3,7	3,9
440	1	1,8	1,8
531	0,8	0,8	0,0 ₁
117 + 551	5	5,5	6,3
640	3	3	3,8
228 + 660	2	3,4	3,5
751 + 555	2	2,5	2,8

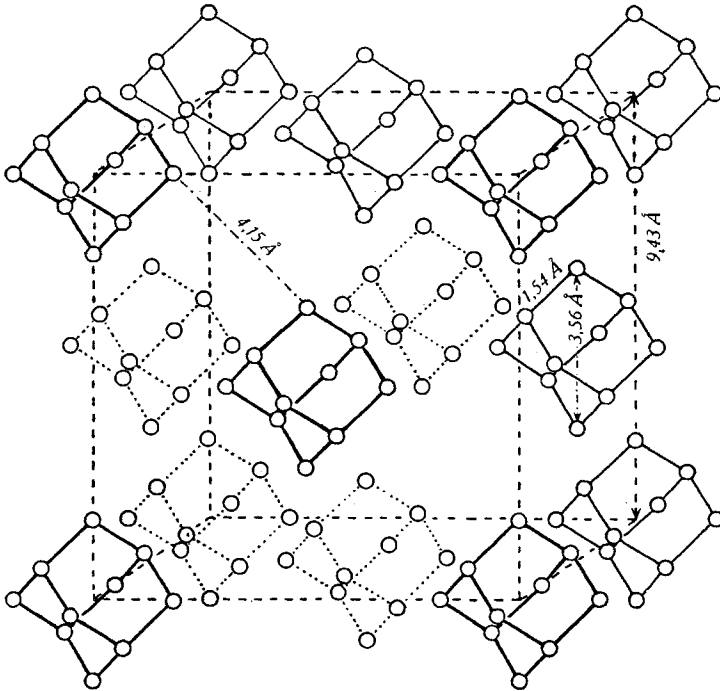


Fig. 5.

Krystalstruktur von Adamantan [ohne H-Atome].

4. Vergleich der Krystallstrukturen von Adamantan und Hexamethylen-tetramin (Urotropin).

Während der Zusammenhalt des Krystallgitters bei Adamantan (I) rein durch *van der Waalssche* Kräfte geschieht, welche additiv sind, so dass eine dichteste Packung der Molekeln auch a priori zu erwarten ist, besteht beim Hexamethylen-tetramin $C_6N_4H_{12}$ (II), dessen Molekelkonstitution hinsichtlich der (C + N)-Lagen mit derjenigen von (I) grundsätzlich identisch ist (Punkte 5—10 in Fig. 1 = C-, Punkte 1—4 = N-Atome), ausserdem die Möglichkeit des Wirkens von stärkeren Bindungen (Wasserstoff- oder Elektronenbindungen) von einer Molekel zu den benachbarten, wie sie von *R. Brill, H. G. Grimm* u. M.¹⁾ ²⁾ mittels *Fourier-Synthese* gefunden worden sind. (II) ist übrigens diejenige Substanz, bei der zum ersten Male die Lage einzelner H-Atome röntgenographisch sichtbar gemacht werden konnte. Das Auftreten von zwischenmolekularen Bindungen (verschieden von *van der Waalsschen* Bindungen) bewirkt eine kubisch-innenzentrierte und nicht mehr flächenzentrierte Anordnung der Molekelschwerpunkte; (II), ebenfalls von der Molekelsymmetrie T_d — $\bar{4}3m$, kristallisiert, im Gegensatz zu (I), in der innenzentrierten Raumgruppe T_d^3 — $\bar{1}43m$ ($a = 7,02$ Å) und nicht in T_d^2 — $\bar{F}43m$ ($a = 9,43$ Å). Im (II)-Krystall beträgt der kürzeste Abstand zweier Molekelzentren $a\sqrt{3}/2 = 6,1$ Å, bei (I) $a\sqrt{2}/2 = 6,7$ Å, was ebenfalls als Ausdruck stärkerer Bindungskräfte in (II) gedeutet werden muss. Der kürzeste zwischenmolekulare (C—C)-Abstand beträgt bei (I) $4,1_5$ Å \parallel [110], bei (II) hingegen $3,7$ Å \parallel [100].

Man kann sich das Auftreten der innenzentrierten Struktur von (II) an Hand der Fig. 6 [vgl. die perspektivische Fig. 10 b, S. 439 in ¹⁾] plausibel machen. Die Elektronendichte fällt zwischen den Molekeln nicht überall auf Null ab, wie es bei rein *van der Waalsscher* Bindung der Fall wäre, sondern es wurden zwischen den Molekeln „Brücken“ gefunden, die

„vielleicht eine Alternativlage des H-Atoms nach Art einer Wasserstoffbindung oder eine schwache Elektronenbindung“ (S. 441 in¹⁾)

darstellen. Da

„die Brücke fast genau in der Mitte einer geradlinigen Verbindung von dem N-Atom eines Moleküls zum C-Atom des Nachbarmoleküls liegt“ (S. 444 in¹⁾),

so gehen von jedem N-Atom jeder Molekel drei geradlinige Brückenbindungen zu den C-Atomen einer benachbarten Molekel und umgekehrt „erhalten“ je drei C-Atome der gegebenen Molekel, welche eine Tetraederfläche (111) oder ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) bestimmen, von dem N-Atom einer Nachbarmolekel drei Brückenbindungen (strichpunktierte Li-

¹⁾ *R. Brill, H. G. Grimm, C. Hermann* und *Cl. Peters*, *Ann. Physik* [5] **34**, 393—445 (1939), speziell S. 435—444.

²⁾ *H. G. Grimm*, *Naturwiss.* **27**, 1—11 (1939).

nien in Fig. 6). Von jedem N-Atom gehen drei, von jedem C-Atom zwei Brücken aus. Es hat sich ergeben, dass jede Brücke die Ladung $1/6$ Elektron tragen soll. Da von jeder Molekel 4×3 (N—C)- plus 6×2 (C—N)-Bindungen ausgehen, so kommt jeder Molekel allein eine Bindungsladung von $(4 \times 3 + 6 \times 2) \times \frac{1}{6} \times \frac{1}{2} = 2$ Elektronen zu, weil jede Ladung nur zur Hälfte zur gegebenen, zur anderen Hälfte zur benachbarten Molekel gehört (Faktor $1/2$).

„Es liegt nahe, diese Zahl mit den Nebenvalenzkräften des Hexamethylentetramins zu vergleichen, die gerade zur Bindung eines Moleküls Br_2 , Cl_2 , HCl usw. ausreichen. Nimmt man an, dass bei der Addition das addierte Molekül dissoziiert wird, so sind in der Tat gerade 2 Elektronen zur Bindung erforderlich“ (S. 444 in¹).

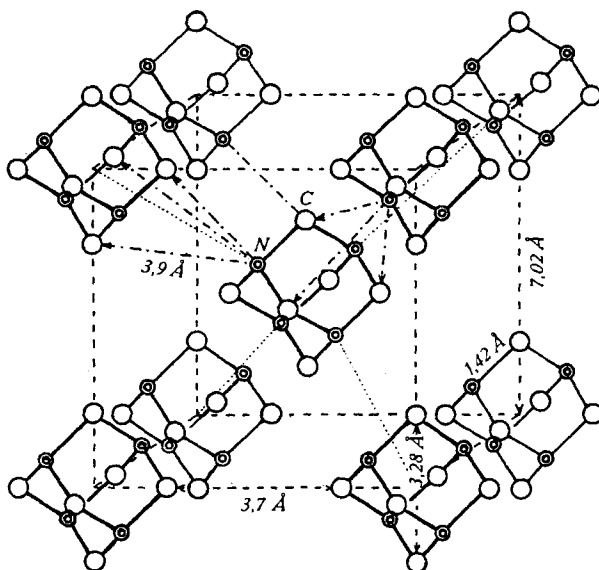


Fig. 6.

Kristallstruktur von Hexamethylen-tetramin (ohne H-Atome) [nach Brill, Grimm u. M., vgl. Fig. 10b in l. c.]. Einzelne Brückenbindungen (strichpunktiert) sind eingezeichnet. Die punktierten Geraden geben die Richtungen der Schwerlinien der von den N-Atomen ausgehenden Bindungen an; sie weisen zu den Ecken eines Würfels (innenzentrierte Struktur!).

Setzt man nun a priori voraus, dass von den N-Atomen irgendwelche besondere zwischenmolekulare Kräfte ausgehen könnten, was im Einklang mit allen bisherigen kristallstrukturell-chemischen Erfahrungen stehen würde, so müssten die Schwerlinien dieser Kraftrichtungen wohl die Richtungen der Raumdiagonalen (in Fig. 6 punktiert gezeichnet) aufweisen. Diese sind aber auf die Ecken eines Würfels hin gerichtet, womit das Auftreten der kubisch-innenzentrierten Struktur verständlich gemacht werden könnte.

¹) R. Brill, H. G. Grimm, C. Hermann und Cl. Peters, Ann. Physik [5] 34, 393—445 (1939), speziell S. 435—444.

5. Zusammenfassung.

Adamantan $C_{10}H_{16}$ kristallisiert in der kubisch-flächenzentrierten Raumgruppe $T_d^2-F\bar{4}3m$ mit $a = 9,426 \pm 0,008 \text{ \AA}$ und $Z = 4$ Molekeln pro Elementarzelle. Die röntgenographisch bestimmte Dichte ist gleich $1,07_3 \text{ gcm}^{-3}$. Die C-Atome befinden sich in den Punktlagen $(16e) = x_1 x_1 x_1, \dots$ und $(24f) = x_2 00, \dots$ mit $x_1 = 0,094_4 \pm 0,001$ und $x_2 = 2 x_1$. Die Molekel hat die Konstitution von Fig. 1, der Krystall die Struktur von Fig. 5. Die Ableitung geschah auf rein kristallographisch-röntgenographischem Wege unter Voraussetzung von tetraedrischen C-Atomen. Die Resultate sind in vollkommener Übereinstimmung mit denen von *S. Landa* und *V. Macháček* bzw. *V. Prelog* und *R. Seiwert*h.

Den HH. Prof. Dr. *L. Ruzicka* und *V. Prelog* (Zürich) danke ich bestens für die Anregung zu dieser Arbeit und das mir zur Verfügung gestellte Material, Herrn Prof. Dr. *H. Huttenlocher* für die Möglichkeit zur Ausführung der Untersuchung und das entgegengebrachte Interesse und der „*Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Bernischen Hochschule*“ für den Ausbau des Röntgenlaboratoriums.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Bern.

161. Über Ionenkonzentrationsgradienten und ihre biochemische Bedeutung¹⁾

VI. Mitteilung

von **F. Almasy.**

(5. 9. 45.)

§ 1. Vorliegende Arbeit behandelt die Abhängigkeit der Einstelldauer des *Donnan*-Gleichgewichtes im $[H^+]$ -Gradientenfeld von der Grösse des Feldes sowie von den Dissoziationskonstanten der (in freier und Salzform) beteiligten Säuren und Basen [vgl. IV. Mitt., § 1²⁾]. Die in den Mitteilungen I—V²⁾ nach und nach zur Abklärung gelangten Grundlagen³⁾ fassen wir einleitend in 3 Punkten zu-

¹⁾ Arbeit mit Unterstützung der *Jubiläumsspende für die Universität Zürich*.

²⁾ *Helv.* **24**, 1025 (1941), I. Mitt.; **24**, 1480 (1941), II. Mitt.; **25**, 508 (1942), Nachtr. z. II. Mitt.; **25**, 1255 (1942), III. Mitt.; **27**, 1590 (1944), IV. Mitt.; **28**, 406 (1945), V. Mitt.

³⁾ Die im Nachtrag zur II. Mitt. eingeführten und in der III. Mitt. benutzten Grundlagen mussten in der IV. Mitt. insofern berichtigt werden, als sie unvollständig dissoziierte Säuren und Basen betreffen. Ferner sind in der IV. Mitt. (Fussnote 2 auf S. 1597) irrtümliche Ausführungen der III. Mitt. betreffend die Diffusionswärme richtiggestellt worden. Schliesslich wurden in der IV. Mitt. die Voraussetzungen berücksichtigt, nach deren Massgabe das Diffusionsfeld einer fermentativen Oxydoreduktion die Beziehungen (59) erfüllt, welche in der III. Mitt. als bis auf verschwindend kleine Abweichungen gültig angenommen worden sind. Die weitere Abklärung des Gültigkeitsbereiches dieser Beziehungen bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.