

lactone acid in prisms, m. p. 238–239°, $[\alpha]_D^{28} = -68.4^\circ$ ($c = 0.48$ in methanol). IR. spectrum see Fig. 3.

Lactone ester XIb from neoabietic acid: 20 mg of the above acid were methylated with diazomethane (from 1 g of nitrosomethylurea) to yield 15 mg of the lactone ester, crystallising from ethyl acetate in cubes, m. p. 170°, $[\alpha]_D^{28} = -80.6^\circ$ ($c = 0.92$ in methanol). IR. spectrum see Fig. 4.

We are grateful to Prof. B. G. L. SWAMY for collection and identification of the plant material and to Dr. GEORGE SLOMP for the measurement and interpretation of the NMR. spectrum of polyalthic acid. We thank Dr. A. WETTSTEIN of CIBA and Dr. T. F. SANDERSON of HERCULES POWDER Co. for samples of neoabietic acid, Prof. G. N. RAMACHANDRAN for the X-ray powder photographs and Mr. S. SELVAVINAYAKAM for the microanalyses. Our thanks are due to the GOVERNMENT OF INDIA for the award of a National Research Fellowship (to K. W. G.) and to the COUNCIL OF SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH for the award of Senior Research Fellowships (to P. C. P. and N. V.).

SUMMARY

Polyalthic acid, a new diterpene acid isolated from *Polyalthia fragrans* (BTH.), has been shown, by degradation and correlation with neoabietic acid, to have the structure and stereochemistry depicted in formula I.

Department of Chemistry, Presidency College, Madras (India)

125. Die Kristallstruktur des wasserfreien Chrom(II)-chlorides

von H. R. Oswald

(17. IV. 61)

1. Einleitung. – Die wasserfreien Dichloride einer Reihe zweiwertiger Metalle (Mg, Ni, Co, Fe, Mn u. a.) kristallisieren in hexagonalen Schichtengittern (C19-Typ), wobei das Metallatom oktaedrisch koordiniert ist. Dagegen kristallisieren sämtliche drei Modifikationen des wasserfreien $ZnCl_2$ in anderen Gittertypen mit tetraedrischer Viererkoordination (OSWALD & JAGGI¹). $CuCl_2$ besitzt ein monoklines Gitter mit Ketten von planaren $CuCl_4$ -Gruppen, die so angeordnet sind, dass das Kupferatom seine bevorzugte, deformiert-oktaedrische (4 + 2)-Koordination erhält (WELLS²). Wir haben vermutet, dass das sehr hygroskopische, leicht oxydierbare $CrCl_2$ ähnlich kristallisiert wie $CuCl_2$, da nach den Ergebnissen der Kristallfeldtheorie das Cr^{2+} -Ion mit der Elektronenkonfiguration $3d^4$ ähnliche Eigenschaften haben sollte wie das Cu^{2+} -Ion mit $3d^9$. Diese Vermutung wird gestützt durch die Tatsache, dass beide Verbindungen nadelig kristallisieren.

2. Die Strukturbestimmung von $CrCl_2$

$CrCl_2$ wurde aus metallischem Cr und trockenem, O_2 -freiem HCl-Gas bei 1200° im Quarzrohr in Form einer weissen, asbestartigen, nadelig kristallisierten Masse erhalten (Fischer³). Es wurde ausschliesslich unter reinstem Stickstoff und über P_2O_5 (Trockenbox) weiter verarbeitet.

¹) H. R. OSWALD & H. JAGGI, *Helv.* **43**, 72 (1960).

²) A. F. WELLS, *J. chem. Soc.* **1947**, 1670.

³) W. FISCHER, *Z. anorg. allg. Chem.* **222**, 309 (1935).

⁴) P. M. DE WOLFF, *Acta crystallogr.* **7**, 207 (1948).

Die RÖNTGEN-Aufnahmen erfolgten in der GUINIER-Kamera nach DE WOLFF⁴⁾ mit Cu-K α -Strahlung, wobei wegen der schwachen Fluoreszenzstrahlung des Chroms der Film mit Al-Folie belegt wurde. Die Indizierung (Tab. 1) nach der Methode von DE WOLFF⁵⁾ ergab eine orthorhombische Elementarzelle. Die Gitterdimensionen wurden mit reinstem, getrocknetem KCl als Eichsubstanz ermittelt (KCl-Gitterdimensionen nach SWANSON & TATGE⁶⁾).

Ermittelte Daten: $a = 6,624 \pm 0,006 \text{ \AA}$ $Z = 2$
 $b = 5,974 \pm 0,006 \text{ \AA}$ $D_{\text{röntg.}} = 2,95_6 \text{ g cm}^{-3}$
 $c = 3,488 \pm 0,004 \text{ \AA}$
 $V = 138,0 \text{ \AA}^3$

Aus Aufnahmen mit orientierten Nadelbündeln folgt, dass c Nadelachse ist. Die Elementarzelle stimmt überein mit der von HANDY & GREGORY⁷⁾ gefundenen ($a = 6,65$, $b = 5,99$, $c = 3,48 \text{ \AA}$).

Die aus dem Molvolumen von 42 ml ermittelte Dichte von $2,93 \text{ g cm}^{-3}$ (KLEMM & GRIMM⁸⁾) stimmt gut mit $D_{\text{röntg.}}$ überein; und auch der von BILTZ & BIRK⁹⁾ gemessene Wert liegt nur wenig tiefer ($2,878 \text{ g cm}^{-3}$).

Aus den Auslöschungen $0kl$ für $k + l$ ungerade
 $h0l$ für $h + l$ ungerade
 $(h00, 0k0, 00l$ für h, k, l ungerade)
 folgt die Raumgruppe $C_{2v}^{10} - Pnn2$ oder $D_{2h}^{12} - Pnnm$.

Da PdCl₂, dessen von WELLS¹⁰⁾ gefundene Struktur enge Beziehungen zu derjenigen von CuCl₂ hat, in der letzteren Raumgruppe kristallisiert, wurde diese als die richtige angenommen.

In Analogie zu PdCl₂ und aus Intensitätsüberlegungen wurden folgende Atomlagen angenommen:

Cr in $2b$: $0, 0, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

Cl in $4g$: $x, y, 0$; $\bar{x}, \bar{y}, 0$; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2}$.

Mit provisorischen Cl-Parametern x und y wurden auf der elektronischen Rechenmaschine «Bull Gamma AET» die Strukturformfaktoren F_c bestimmt. Die Koeffizienten für die Berechnung wurden nach FORSYTH & WELLS¹¹⁾ eingesetzt, welche die Atomformfaktoren für Cr²⁺ und Cl⁻ von BERGHUIS *et al.*¹²⁾ verwendet haben.

Die «beobachteten» Strukturformfaktoren F_0 wurden nach einem Vorschlag von DE WOLFF¹³⁾ aus den mittels Photometerkurven ermittelten Intensitäten I berechnet: $F_0 = (\sin \theta) \cdot \sqrt{I/p}$. Der Faktor $\sin \theta$ stellt eine empirische Annäherung an eine komplexe Kombination von Korrekturfaktoren dar.

Eine gewisse Schwierigkeit ergibt sich bei einigen schlecht aufgelösten Dubletts und bei Koinzidenzen von Reflexen. In diesen Fällen wurden die gemessenen Inten-

⁵⁾ P. M. DE WOLFF, Acta crystallogr. 10, 590 (1957).

⁶⁾ H. E. SWANSON & E. TATGE, Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns, NBS Circular 539, Vol. I, 65 (1953).

⁷⁾ L. L. HANDY & N. W. GREGORY, J. Chem. Physics 19, 1314 (1951).

⁸⁾ W. KLEMM & L. GRIMM, Z. anorg. allg. Chem. 249, 198 (1942).

⁹⁾ W. BILTZ & E. BIRK, Z. anorg. allg. Chem. 134, 125 (1924).

¹⁰⁾ A. F. WELLS, Z. Kristallogr. A 100, 189 (1938).

¹¹⁾ J. B. FORSYTH & M. WELLS, Acta crystallogr. 7, 412 (1959).

¹²⁾ J. BERGHUIS *et al.*, Acta crystallogr. 8, 478 (1955).

¹³⁾ P. M. DE WOLFF, Acta crystallogr. 6, 359 (1953).

Tabelle 1. Vergleich von gemessenen und berechneten $\sin^2 \theta \cdot 10^4$ und von gemessenen und berechneten F -Werten

Index	d gemessen	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$		F_0	F_c	Bemerkungen
		gemessen	berechnet			
110	4,436	301,5	301,4	43,9	47,0	
200	3,312	540,9	540,8	30,2	28,3	
101	3,086	622,8	622,7	5,0	– 3,5	
011	3,012	653,8	653,7	29,2	– 27,7	
020	2,988	664,6	664,8	14,6	– 11,4	
210	2,898	706,2	707,0	44,3	– 48,8	
111	2,743	788,3	788,9	35,5	– 36,7	
120	2,723	800,1	800,0	15,0	– 12,8	
211	2,228	1195	1195	33,6	– 33,5	
220	2,218	1206	1206	34,5	39,1	
121	2,145	1289	1288	51,8	– 56,5	
310	2,071	1383	1383	27,6	24,8	
130	1,907	1632	1631	20,6	17,0	
221 } 301 }	1,869	1699	{ 1694 1705	12,6 60,8	12,7 – 61,2	{ Dublett verbreitert
311			1871	1871	19,7	
320	–	–	1882	< 8	6,1	n. beobachtet
002	1,744	1950	1950	69,6	63,0	
031	1,729	1985	1984	43,0	– 45,0	
230	1,706	2038	2037	24,9	– 29,7	
131	1,674	2118	2119	26,0	– 22,8	
400	–	–	2163	< 9	– 5,8	n. beobachtet
112	1,623	2251	2251	33,4	29,6	
410	1,597	2326	2329	9,6	– 11,3	
321	–	–	2370	< 6	1,6	n. beobachtet
202	1,543	2491	2491	17,4	19,0	
231	1,533	2523	2525	18,4	– 21,7	
022	1,506	2616	2615	10,2	– 5,8	
212 } 040 }	1,494	2659	{ 2657 2659	31,4 47,9	30,8 48,2	{ Koinzidenz
330			2712	2713	37,5	
122	1,469	2751	2750	10,6	8,2	
140	1,457	2796	2794	11,5	– 15,4	
411 } 420 }	1,450	2822	{ 2817 2828	29,5 51,7	– 28,4 50,7	{ Dublett verbreitert
222			3156	3156	34,6	
240 } 331 }	1,362	3199	{ 3200 3201	16,0 11,3	17,9 – 12,7	{ Koinzidenz
141			3280	3282	8,1	
421	–	–	3316	< 7	– 3,4	n. beobachtet
312	1,334	3332	3333	14,2	17,0	
510	1,294	3542	3546	16,9	19,0	
132	1,286	3586	3581	12,0	11,4	
430	1,274	3656	3659	12,1	8,4	
241	1,268	3691	3688	14,9	– 17,9	
322	–	–	3832	< 8	4,7	n. beobachtet
501	1,239	3865	3868	27,9	– 29,2	
340	1,237	3874	3876	12,4	– 8,9	

Fortsetzung von Tab. 1

Index	d gemessen	sin ² θ · 10 ⁴		F ₀	F _c	Bemerkungen	
		gemessen	berechnet				
232	1,221	3983	3987	19,2	- 23,3	n. beobachtet	
511	1,213	4031	4034	20,3	- 25,2		
520	—	—	4045	< 10	- 8,8		
402	1,201	4111	4113	12,8	- 6,2		
431	1,196	4146	4147	9,1	- 6,3		
412	1,176	4287	4279	6,6	- 9,0		{ Dublett verbreitert
150			4290	24,6	31,9		
341	1,166	4365	4364	29,6	- 36,0		{ Dublett verbreitert
103	1,145	4529	4523	2,0	- 1,4		
521			4533	9,6	- 9,8		
013	1,141	4559	4554	13,6	- 13,5		
042	1,135	4607	4609	36,0	37,6		

sitäten im Verhältnis der aus F_c rückwärts berechneten Intensitäten aufgespalten und hieraus die beiden F_0 ermittelt.

Die provisorischen Parameter x und y wurden zuerst mittels «trial and error», später nach einem «Kleinst-Quadrate»-Programm verfeinert, wobei sich folgende Endwerte ergaben:

$$x_{Cl} = 0,138, \quad y_{Cl} = 0,222.$$

Der mittlere Fehler (standard deviation) für die Cl-Koordinaten wurde aus den Koeffizienten der Normal-Gleichungen im letzten «Kleinst-Quadrate»-Verfeinerungszyklus ermittelt und beträgt:

$$\sigma(x_{Cl}) = 0,001_7, \quad \sigma(y_{Cl}) = 0,001_9.$$

Dies führt auf folgende Genauigkeiten für die Atomabstände:

$$Cr - Cl \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad Cl - Cl \pm 0,01_5 \text{ \AA}.$$

Tabelle 1 zeigt die gute Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Struktur Faktoren. Aus sämtlichen 60 Reflexen (bis $\theta = 43^\circ$) ergibt sich ein Zuverlässigkeits-Index R von 12,3%. Lässt man die nachträglich aufgespaltenen Dubletts weg, da das beschriebene Vorgehen etwas zu optimistisch ist, so steigt der R -Wert auf 13,0%.

Die Ergebnisse dieser Strukturermittlung stimmen recht gut überein mit noch unpublizierten Daten von YAKEL & STEELE, die von CABLE, WILKINSON & WOLLAN¹⁴⁾ kürzlich als private Mitteilung erwähnt wurden. Dabei muss allerdings der Ursprung der Elementarzelle um $c/2$ verschoben werden.

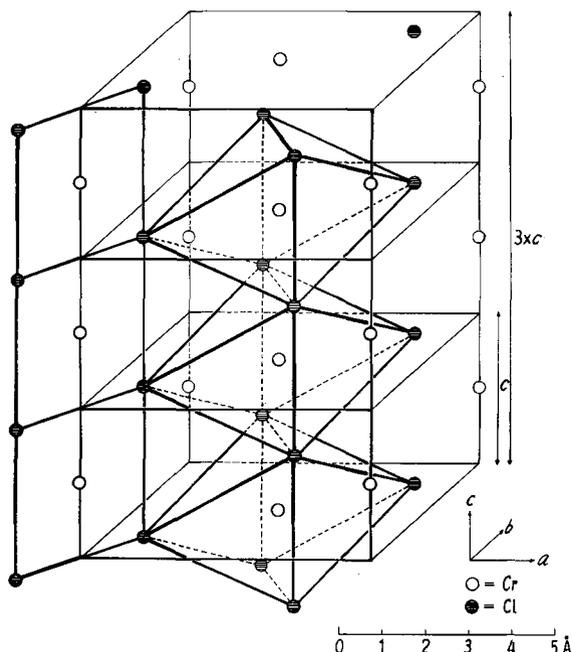
3. Beschreibung der Struktur von $CrCl_2$. – Die Figur zeigt eine schematische Darstellung der gefundenen Struktur. Tabelle 2 enthält die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel. Je vier Cl-Atome liegen im Abstand von 2,37₅ Å nahezu quadratisch um ein Cr-Atom, wobei die Diagonalen einen Winkel von 85,6° einschliessen. Jedes dieser «Quadrate» hat mit jedem folgenden zwei Cl-Atome gemeinsam, wodurch sich ebene Bänder bilden. Das sich über $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$ erhebende Band

¹⁴⁾ J. W. CABLE, M. K. WILKINSON & E. O. WOLLAN, *Physic. Review* 178, 950 (1960).

ist gegenüber den an den vier Ecken des Basisrechtecks stehenden, translatorisch parallelen Bändern um 110° gedreht und um $c/2$ verschoben, wodurch jedes Cr im Abstand von je $2,91_0 \text{ \AA}$ zwei weitere Cl-Partner erhält. Der kürzere Cr-Cl-Abstand ist gegenüber der Summe aus den Ionenradien von Cr^{2+} und Cl^- ($2,64 \text{ \AA}$ mit $r_f\text{Cr}^{2+}$

Tabelle 2. *Atomabstände und Winkel im deformierten Koordinationsoktaeder um Cr*

Cr-Cl (4 ×)	2,37 ₅ Å	Rechteck um Cr	
Cr-Cl (2 ×)	2,91 ₀ Å	Spitzen des def. Oktaeders	
Cl-Cl (2 ×)	3,23 Å	Rechteck um Cr	Kanten des def. Oktaeders
Cl-Cl (2 ×)	3,49 Å		
Cl-Cl (4 ×)	3,76 Å		
Cl-Cl (4 ×)	3,76 Å		
∗ Cl-Cr-Cl	85,6°	Rechteck um Cr	
∗ Cl-Cr-Cl	94,4°		
∗ Cl-Cr-Cl	90,0°	Cl im Rechteck -Cr-Cl an der Spitze des deformierten Oktaeders	



Die Kristallstruktur des wasserfreien CrCl_2

nach GOLDSCHMIDT, $2,70 \text{ \AA}$ mit $r_f\text{Cr}^{2+}$ nach STOCKAR¹⁵⁾ stark verkürzt, der längere Cr-Cl-Abstand beträchtlich verlängert. Diese Abstandsverhältnisse sind, gemäss den Erwartungen aus der Kristallfeldtheorie, sehr ähnlich denjenigen bei der CuCl_2 -Struktur: Cu-4Cl in $2,29 \text{ \AA}$, Cu-2Cl in $2,98 \text{ \AA}$. Die Ketten sind aber dort etwas anders zusammengelagert, wodurch eine monokline Elementarzelle entsteht.

¹⁵⁾ K. STOCKAR, Helv. 33, 1409 (1950).

Die erwähnte PdCl_2 -Struktur unterscheidet sich von derjenigen des CrCl_2 nur dadurch, dass die Elementarzelle in der a -Richtung stark auseinandergedrückt ist, wodurch die $(4 + 2)$ -Koordination in eine planare Vierer-Koordination übergeht (Pd-4Cl in $2,31 \text{ \AA}$).

Schliesslich kristallisiert auch CaCl_2 im gleichen Typ wie CrCl_2 , nur ist dort das Koordinationsoktaeder praktisch unverzerrt (Ca-4Cl in $2,76_5 \text{ \AA}$, Ca-2Cl in $2,70 \text{ \AA}$: v. BEVER & NIEUWENKAMP¹⁶).

Verdankungen. Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT danken wir für sein reges Interesse und für die Durchsicht des Manuskripts. Herrn Dr. Y. IITAKA sei bestens gedankt für die Überlassung der Maschinen-Programme zur Berechnung der F_c und der Parameter-Verfeinerung. Dem Institut für angewandte Mathematik der Universität Bern (Herrn Prof. W. NEF) verdanken wir die Erlaubnis zur Benützung der elektronischen Rechenmaschine.

SUMMARY

The crystal structure of anhydrous chromium dichloride (CrCl_2) has been determined by the X-ray powder method. CrCl_2 has an orthorhombic elementary cell with $a = 6,624 \pm 0,006 \text{ \AA}$, $b = 5,974 \pm 0,006 \text{ \AA}$, $c = 3,488 \pm 0,004 \text{ \AA}$, space group $D_{2h}^{12}-Pnmm$. The values for the only free parameters x_{Cl} and y_{Cl} have been refined by a least squares treatment. The structure of CrCl_2 is related to the PdCl_2 structure and, as expected from the crystal field theory, to the structure of CuCl_2 . Each Cr atom is surrounded nearly quadratically by four Cl atoms at a distance of $2,37_5 \text{ \AA}$ and two Cl atoms at $2,91 \text{ \AA}$, completing a deformed octahedron.

Universität Bern,

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

¹⁶) A. K. VAN BEVER & W. NIEUWENKAMP, Z. Kristallogr. A 90, 374 (1935).

126. Le dosage du potassium des météorites par dilution isotopique, et la détermination de leur âge par la méthode K/A

par Daniel Krummenacher

(19 IV 61)

Introduction. – Le dosage du K dans les minéraux, les roches et les météorites présente un grand intérêt en géochimie, notamment en ce qui concerne la détermination de l'âge isotopique de ces derniers par la méthode K/A.

Les pourcentages en K compris entre 10 et 0,5% peuvent être déterminés au photomètre de flamme avec une approximation de 1 à 2%; en dessous de ces valeurs, il est préférable d'utiliser la technique dite de dilution isotopique: à l'aide d'un spectromètre de masse on compare, avec un «traceur isotopique» introduit en quantité connue, la quantité de l'élément à doser.

Le but de cette note est de montrer par deux exemples (analyse des météorites RICHARDSON et MURRAY) que cette technique donne de très bons résultats pour des pourcentages en K compris entre 0,1 et 0,01%.