

Raman-Spektren und chemische Bindung einiger Komplexverbindungen von Übergangsmetallen

H. Stammreich, São Paulo (Brasilien)

Karlsruher Chemische Gesellschaft, am 15. Februar 1962

Es wurde eine Methode zur Anregung von Ramanspektren im roten und nahen ultraroten Spektralbereich entwickelt, die es ermöglicht, Ramanspektren farbiger photochemisch empfindlicher oder fluoreszierender Substanzen zu messen. Als anregende Strahlungen werden die gelbe und die roten Linien des Heliums verwendet, im nahen Ultrarot die Resonanzlinien des Rubidiums.

Die so erhaltenen Ramanspektren einiger tetrakoordinierter Carbonyle (Punktgruppe T_d) und hexakoordinierter komplexer Cyanide (Punktgruppe O_h) von Übergangsmetallen mit unvollständig aufgefüllter 3d-Schale wurden interpretiert. Zur ersten Gruppe gehören die isoelektronischen Spezies $Ni(CO)_4$, $Co(CO)_4^-$ und $Fe(CO)_4^{2-}$. Es zeigt sich, daß die Ramanfrequenz, die Kraftkonstante und der Bindungsgrad der M-C-Bindung in der angegebenen Reihenfolge rasch wächst, während die entsprechenden Daten der C-O-Bindung abnehmen. Aus diesen Beobachtungen wird auf eine isovalente, dative Konjugation zwischen den beiden Bindungen geschlossen, die durch Rückgabe von d-Elektronen des Zentralatoms oder Ions in anti-bindende Funktionen der Carbonyl-Gruppe erfolgt. Der Paulingsche Doppelbindungsanteil der M-C-Bindungen kann aus diesen spektralen Ergebnissen berechnet werden, ebenso der Bindungsgrad der konjugierten C-O-Bindungen. Die Ramanspektren der Cyano-Komplexe $Cr(CN)_3^{3-}$, $Mn(CN)_3^{3-}$, $Fe(CN)_3^{3-}$, $Fe(CN)_4^{4-}$ und $Co(CN)_3^{3-}$, die 3,4,5 und in den beiden letzteren Spezies 6d-Elektronen der Zentralionen aufweisen, deuten auf eine grundsätzlich andere Struktur der chemischen Bindung hin. Der Bindungsgrad der C-N-Gruppen ist in den untersuchten komplexen Ionen nahezu konstant, während jener der M-C-Bindung in der angegebenen Folge stark wächst. Dieses spektrale Verhalten wird verständlich, wenn die Stabilisierung durch das Ligandenfeld und der zusätzliche Energiegewinn durch den Übergang von Komplexen mit hohem Spin zu solchen von niedrigem Spin im starken Ligandenfeld berücksichtigt wird. [VB 569]

Über den Mechanismus der Photosynthese

Alexander Müller, B. Rumberg und H. T. Witt, Marburg/L.

GDCh-Ortsverbände München und Berlin, 15. bzw. 22. Februar 1962

Bei Anregung grüner Pflanzenzellen mit Blitzlicht konnten bis jetzt mit Meßanordnungen hoher Auflösung acht Typen von Absorptionsänderungen ermittelt und im zeitlichen Verlauf registriert werden. Sie werden durch folgende Reaktionen verursacht: 1. Bildung des $\pi\pi^*$ -Triplettzustandes von Chlorophyll a bzw. b ($Chla_0$ bzw. $Chlb_0$), 2. Bildung eines wahrscheinlich metastabilen Zustandes von Chlorophyll a ($Chla_1$), 3. Photooxydation von Chlorophyll-a oder eines chlorophyll-a-ähnlichen Stoffes ($Chla$), 4. Oxydation von Cytochrom (Cyt), 5. Photoreduktion eines Stoffes (X); einige Eigenschaften von X konnten ermittelt werden. 6. Reduktion von Plastochinon (Pl) (statisch gemessen), 7. Reduktion von zugesetztem Dichlorphenol-indophenol (In), 8. Reaktion eines unbekannten Stoffes mit Absorptionsänderungen bei 420 m μ . — Die Reaktionen 1. und 2. stehen nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Photosynthese. Aus der Untersuchung der Reaktionen 3. bis 7. in Abhängigkeit von zahlreichen Parametern ergibt sich ein gegenüber [1] erweitertes

[1] H. T. Witt, A. Müller u. B. Rumberg, Nature (London) 191, 194 (1961); 192, 967 (1961); Angew. Chem. 14, 507 (1961).

Reaktionsschema, welches in Abb. 1 vereinfacht dargestellt ist.

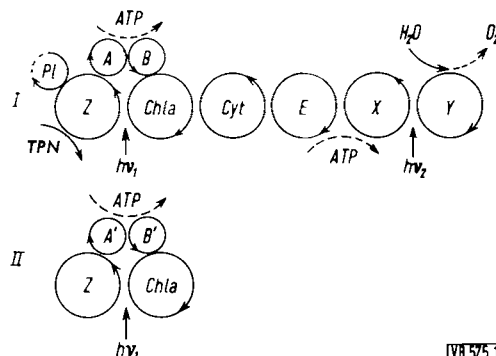


Abb. 1

[VB 571]

Die ausgezogenen Pfeile geben die Richtung des Elektronentransports an. Im Reaktionssystem I wird TPN (Triphosphopyridinnucleotid) reduziert durch Übertragung von Elektronen aus H_2O unter anderen über Y, X, E, Cyt, Chla und Z. Z reduziert sehr wahrscheinlich auch Plastochinon (Pl) [2]. Der im Dunkeln endergone e-Übergang zwischen Chla und Z und der zwischen X und Y wird durch 2 Lichtabsorptionen $h\nu_1$ und $h\nu_2$ möglich. In II erfolgt sehr wahrscheinlich nur ein cyclischer e-Transport: $Chla \xrightarrow{h\nu_1} Z \rightarrow A' \rightarrow B' \rightarrow Chla$.

Ein solcher findet auch in I statt, allerdings nur dann, wenn als e-Acceptor für Z nur A vorliegt. Aus den Redoxpotentialen der Stoffe folgt, daß eine Phosphorylierung von ADP zu ATP (Adenosintriphosphat) mit den in Abb. 1 gekennzeichneten Reaktionen gekoppelt sein kann. — Mit Hilfe von ATP und reduziertem TPN kann nach einem von Calvin [3] angegebenen Reaktionsschema CO_2 zu Zucker synthetisiert werden. — Über zwei Lichtreaktionen bei der Photosynthese vgl. [4]. Durch folgende Eingriffe ist es möglich an Chloroplasten (Spinat) den in Abb. 1 dargestellten Reaktionsmechanismus in 7 Teilreaktionen zu zerlegen (schematisiert in Abb. 2).

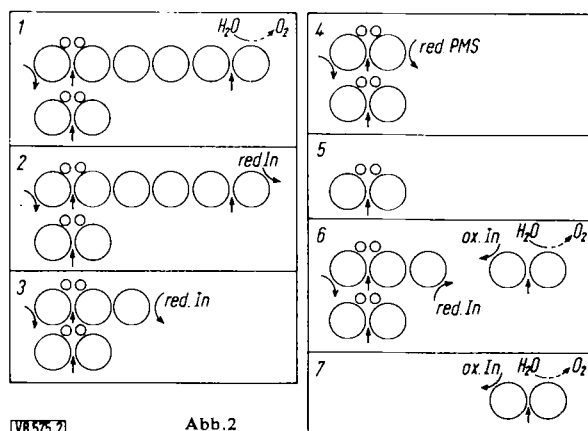


Abb. 2

[VB 572]

1. Normal wie in Abb. 1. 2. Reversible Blockierung der Wasserspaltung durch Chlorphenyl-dimethylharnstoff (CMU); an Stelle von H_2O dient reduziertes Dichlorphenolindophenol (red. In) als e-Donator für Y. 3. Irreversible Blockierung der temperaturempfindlichen Reaktionen von X und Y durch

[2] M. Klingenberg, A. Müller, P. Schmidt-Mende u. H. T. Witt, Nature (London) 1962, im Druck.

[3] M. Calvin, Angew. Chem. 5, 165 (1962).

[4] H. Kautsky et al., Biochem. Z. 332, 277 (1960); B. Kok et al.: Light and Life, John Hopkins Press, Baltimore 1961, S. 397; M. B. Allen et al. Biochem. Biophys. Res. Comm. 4, 271 (1961); L. N. N. Duysens et al., Nature (London) 190, 510 (1961); M. Losada et al., Nature (London) 190, 606 (1961).

Erwärmung auf 50–60 °C; als e-Donator für Cyt dient red. In. Die Blockierung von X und Y kann auch reversibel und zwar durch Belichtung bei ~150 °C oder durch ausschließliche Einstrahlung von $h\nu_1$ ($\lambda > 700 \text{ m}\mu$) oder durch Petroläther-Extraktion herbeigeführt werden. 4. Blockierung von X und Y wie in 3. z. B. durch Erwärmung auf 50–60 °C; das Cytochrom wird abgekoppelt, indem bei höheren Konzentrationen ($> 10^{-5} \text{ M/l}$) reduziertes Phenanzinmethosulfat (red. PMS) als e-Donator für Chla fungiert. 5. Isolierung des Systems II; dazu wird der cyclische e-Transport in I verhindert durch Zusatz von z. B. oxyd. Indigocarmin als e-Acceptor für Z; der nicht cyclische e-Transport wird unterbunden durch Blockierung der Wasserspaltung mit CMU. 6. Entkopplung der zwei Lichtreaktionen in I durch Zusatz von ox. In und red. Ox. In. In dient als e-Acceptor für X, red. In als e-Donator für Cyt. 7. Isolierung der rechten Lichtreaktion $h\nu_2$ durch Blockierung der beiden Lichtreaktionen $h\nu_1$ in I und in II. Diese werden blockiert durch chemische Oxydation von Chla mit Ferricyanid. Als e-Acceptor für X dient ox. In. Einzelheiten s. [5]. [VB 575]

[5] B. Rumberg, A. Müller u. H. T. Witt, *Nature* (London) 1962, im Druck.

Plastizität von Germanium und InSb

P. Haasen, Göttingen

Physikalisches Kolloquium Heidelberg, am 23. Februar 1962

Aus Härtemessungen ist seit einigen Jahren bekannt, daß sich Ge und InSb als Vertreter der wesentlich kovalent gebundenen Diamant- und Zinkblende-Strukturen oberhalb von $2/3$ ihrer absoluten Schmelztemperaturen zunehmend plastisch verformen lassen, während sie bei tieferen Temperaturen spröde brechen. Diese Verformung wurde in Abhängigkeit von der Temperatur mit Methoden untersucht, die sich bei kubisch flächenzentrierten Metallen als erfolgreich erwiesen haben: 1. dem einachsigen dynamischen Zug- oder Druckversuch an Einkristallen, 2. der Elektronendurch-

strahlung dünner, parallel den Gleitebenen der Einkristalle geschnittener Schichten. Dabei werden die von der Hochtemperaturverformung her eingeföhrten Versetzungslinien durch Beugungskontraste sichtbar.

Die Ergebnisse der dynamischen Versuche („Verfestigungskurven“) lassen sich wie bei kubisch flächenzentrierten Metallen, mit denen das Diamantgitter die Translationsstruktur gemeinsam hat, durch drei Prozesse verständlich machen: 1. Die dynamische Erholung erfolgt durch Klettern von Stufenversetzungen bei hohen Spannungen nach dem Gesetz von J. Weertman mit einer Aktivierungsenergie von $1/4$ der Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion. Sie konnte in elektronenmikroskopischen Abdruckaufnahmen sichtbar gemacht werden. 2. Die Verfestigung beruht nach Durchstrahlungsaufnahmen auf liegendebliebenen Stufenversetzungsdipolen, die sich an Sprüngen in Schraubenversetzungen gebildet haben. Stapelfehler wurden selten beobachtet. Die Fließspannung der Kristalle läßt sich nach Taylor aus der in Durchstrahlung gezählten Versetzungsdichte berechnen. Das Ausbleiben der Rekristallisation von Ge läßt sich nicht durch eine von Ätzgrübenzählungen vorgetäuschte besonders niedrige Versetzungsdichte erklären, sondern beruht auf der Leichtigkeit des Kletterns (s. o.). 3. Der Beginn der Verformung mit einer ausgeprägten Streckgrenze wird quantitativ beschrieben durch eine thermisch aktivierte Versetzungsbewegung auf der Gleitebene, die im Sinne eines Newtonschen Viscositätsverhaltens der Spannung proportional ist, wie schon 1957 theoretisch hergeleitet wurde [1].

Die Ergebnisse statischer Versuche lassen sich nach demselben Schema erklären. Das Zeitgesetz des Kriechens ergibt sich unter Berücksichtigung des elektronenmikroskopisch ermittelten Multiplikationsmechanismus der Versetzungen. Die Polarität der Stapelfolge der (111)-Ebenen von InSb ließ sich in der Anisotropie dieses Materials hinsichtlich plastischer Biegung experimentell demonstrieren. Die Polarität des Gitters wurde dabei aus dem Ätzverhalten von oxydierenden Reagentien bestimmt. Die Verformungsanisotropie stützt das Modell einer im Versetzungskern lokalisierten Newtonschen Versetzungsreibung. [VB 576]

[1] Vgl. P. Haasen, *Z. Physik* 167, 461 (1962).

RUNDSCHAU

Das Emulgieren nicht mischbarer organischer Flüssigkeiten mit geringer Eigenleitfähigkeit gelingt mit Hilfe eines inhomogenen elektrischen Feldes. Zu beiden Seiten der Phasengrenze werden Elektroden angebracht, von denen eine eben, die andere aber mit vielen Spitzen besetzt ist. Dann legt man eine Spannung von etwa 5 kV an. Der Energieverbrauch liegt in der selben Größenordnung wie beim mechanischen Röhren. Das Verfahren kann unter anderem bei der kontinuierlichen Gegenstromextraktion angewandt werden. / *Ind. Engng. Chem. Fundamentals* 1, 48 (1962) / –Hz. [Rd 116]

Die Tritium-Konzentration im Regenwasser konnten H. v. Buttlar et al. mit Hilfe eines großen Zählrohres mit geringem Nulleffekt und hoher Ansprechwahrscheinlichkeit für die Tritium- β -Strahlung direkt, d. h. ohne vorhergehende zeitraubende und schlecht reproduzierbare Isotopenanreicherung, bestimmen. Das Wasser wird bei 550 °C über Mg zu H_2 reduziert. Bei Zählzeiten von 10 h beträgt der statistische Fehler etwa 10 %. Es wurde der Anstieg der Tritium-Konzentration im Regenwasser nach den russischen Kernwaffenversuchen im Oktober 1961 verfolgt. / *Z. Naturforsch.* 17a, 91 (1962) / –Hz. [Rd 119]

Die Ermittlung hoher Reaktionsgeschwindigkeiten durch Ultraschallabsorptions- und -dispersionsmessungen studierte M. Suryanarayana an der Dissoziations- und Assoziations-Geschwindigkeit von wäßrigen MgSO_4 - und MnSO_4 -Lösungen. Erneute Auswertung älterer Meßergebnisse an Hand einer

Theorie, die die speziellen Verhältnisse in Elektrolytlösungen berücksichtigt, ergibt in Übereinstimmung mit der Erwartung, daß die Assoziationsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration fällt. Die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation von MgSO_4 beträgt etwa $5 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$, von MnSO_4 $1 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$, der Assoziation von MgSO_4 $9 \cdot 10^7 \text{ l/mol-sec}$, von MnSO_4 $2 \cdot 10^9 \text{ l/mol-sec}$. / *J. phys. Chemistry* 66, 360 (1962) / –Hz. [Rd 113]

Die vollständige Struktur des Thiophens wurde aus den Mikrowellenspektren von normalem Thiophen und isotop-substituierten Thiophenen ermittelt. Die Atomabstände sind $\text{S}-\text{C}(2)$ $1,7140 \pm 0,0014 \text{ \AA}$, $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ $1,3696 \pm 0,0017 \text{ \AA}$, $\text{C}(3)-\text{C}(4)$ $1,4232 \pm 0,0023 \text{ \AA}$, $\text{C}(2)-\text{H}(2)$ $1,0076 \pm 0,0015 \text{ \AA}$, $\text{C}(3)-\text{H}(3)$ $1,0805 \pm 0,0014 \text{ \AA}$; die Winkel $\text{C}(5) \text{ S}-\text{C}(2)$ $92^\circ 10' \pm 6'$, $\text{S}-\text{C}(2)-\text{C}(3)$ $111^\circ 28' \pm 14'$, $\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{C}(4)$ $112^\circ 27' \pm 11'$, $\text{S}-\text{C}(2)-\text{H}(2)$ $119^\circ 51' \pm 47'$, $\text{C}(4)-\text{C}(3)-\text{H}(3)$ $124^\circ 16' \pm 4'$. Die π -Elektronen verteilen sich auf die Bindungen wie folgt: $\text{S}-\text{C}(2)$ $0,8 e_0$, $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ $1,33 e_0$ und $\text{C}(3)-\text{C}(4)$ $0,67 e_0$ (aus den Bindungslängen geschätzt). / *J. Molecular Spectroscopy* 7, 58 (1961) / –Hz. [Rd 115]

Einen Beitrag zur Hyperkonjugation zwischen Methylgruppen und aromatischen Systemen lieferten J. R. Bolton, A. Carrington und A. D. McLachlan. Die durch Wechselwirkung mit den Kernspins der Methylprotonen erzeugte Hyperfeinstruktur der Elektronenresonanzspektren der positiven und der negativen Ionen von 9-Methyl-anthracen und 9.10-Dimethyl-