

[2] Folgende Abkürzungen werden verwendet:

p = Phosphat ATP = Adenosintriphosphat
X = beliebiges Nucleosid GTP = Guanosintriphosphat
T = Thymidin UTP = Uridintriphosphat
C = Cytidin DCC = Dicyclohexylcarbodiimid
A = Adenosin RNS = Ribonucleinsäure
U = Uridin DNS = Desoxyribonucleinsäure
G = Guanotin

[3] Vgl. E. Ohtsuka, M. W. Moon u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 87, 2956 (1965).

[4] R. Lohrmann u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 88, 829 (1966).

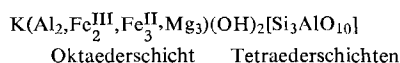
[5] W. Zillig, E. Fuchs u. R. Millette: Procedures in Nucleic Acid Research. Harper & Row, New York 1966, S. 323.

Mössbauerspektrum des Eisens im Glaukonit

Von U. Hofmann, E. Fluck und P. Kuhn[*]

Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

Glaukonit ist dem glimmerartigen Tonmineral Illit nahe verwandt und ist praktisch identisch mit Seladonit^[1]. Alle drei Minerale sind durch einen Gehalt an Eisen mehr oder weniger grün gefärbt. Seladonit wird als grüne Pigmentfarbe unter dem Namen Veroneser Grün verwendet. Die Minerale sind Schichtsilikate. Ihre Idealformel



entspricht der Formel der Glimmer, doch liegt der Gehalt an Kalium oft etwas niedriger als in der Idealformel.

Als Ursache der grünen Farbe vermutet man Fe(II)-Ionen, denn unseres Wissens ist nur eine olivgrüne Modifikation des NaFeO₂^[2] als Sauerstoff enthaltene Verbindung bekannt, die durch Fe(III)-Ionen grün gefärbt ist. Alle anderen Fe(III)-Verbindungen sind farblos, gelb, braun oder rot.

Da die chemische Analyse des FeO nicht immer sichere Ergebnisse liefert, wurde am Glaukonit das Mössbauerspektrum des ⁵⁷Fe gemessen^[3].

Mehrere Glaukonite gaben zu wenig aufgelöste Mössbauerspektren, wahrscheinlich weil sie zu wenig Eisen enthielten. Doch konnte aus dem Rosenthaler Formsand Ia der Firma Bongsche Mahlwerke, Süchteln/Rheinland, ein Material herausgeschlämmt werden, das außer Glaukonit nur 2 % Quarz und 0,3 % Calcit enthält. Sein Eisengehalt betrug 15,5 % als Fe₂O₃ berechnet und im Glaukonitgitter gebunden sowie 0,6 % freies Fe₂O₃. Die chemische Analyse ergab 0,9 % FeO neben 15,4 % Fe₂O₃.

Bei eisenhaltigen Silicaten liegt die Isomerieverschiebung im Mössbauerspektrum bei -130 °C auf Na₂[Fe(CN)₅NO]·2H₂O bezogen für Fe(III)-Ionen bei +0,5 bis +0,75 mm/sec, für Fe(II)-Ionen bei +1,3 bis +1,6 mm/sec^[4]. Der Schwerpunkt des beobachteten Dubletts (vgl. Abb. 1) liegt bei +0,72 mm/sec und zeigt also Fe(III) an.

Der geringe analytisch gefundene Gehalt an Fe(II) tritt im Mössbauerspektrum nicht in Erscheinung.

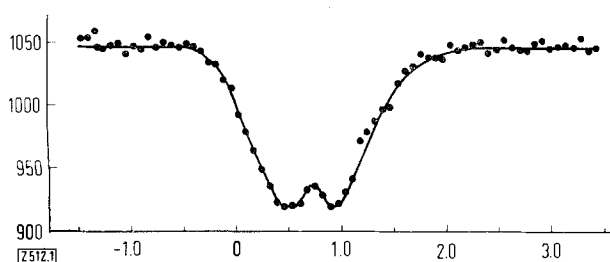


Abb. 1. Fe-Mössbauerspektrum eines Glaukonits. Ordinate: Durchlässigkeit (willkürliche Einheiten). Abszisse: Geschwindigkeit (mm/sec).

Die Quadrupolaufspaltung des Dubletts beträgt bei Eisen(III)-silicaten bis zu 1 mm/sec. Bei unserem Glaukonit beträgt sie 0,57 mm/sec. Gemäß unserem Mössbauerspektrum haben alle Eisen-Ionen im wesentlichen die gleiche koordinative Umgebung. Das bedeutet, daß praktisch alle Fe(III)-Ionen in der Oktaederschicht des Gitters liegen und nicht in nennenswertem Umfang in der Tetraederschicht.

Da Fe(II) dem Mössbauerspektrum und der chemischen Analyse nach nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, wird die grüne Farbe des Glaukonits also offenbar durch Fe(III)-Ionen in oktaedrischer Umgebung bewirkt. Gleiches dürfte für den Seladonit und allgemein für Schichtsilicate gelten, die Eisen im Gitter enthalten.

Eingegangen am 19. April und 5. Mai 1967 [Z 512]

[*] Prof. Dr. U. Hofmann, Doz. Dr. E. Fluck und Dipl.-Phys. P. Kuhn
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] J. W. Gruner, American Mineralog. 20, 699 (1935); E. Maegdefrau u. U. Hofmann, Z. Kristallogr. (A) 98, 31 (1937).

[2] R. Scholder, Angew. Chem. 49, 255 (1936).

[3] E. Fluck, Fortschr. chem. Forsch. 5, 395 (1966).

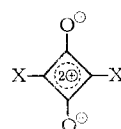
[4] M. DeCoster, H. Pollak u. S. Amelinckx, Physica Status solidi 3, 283 (1963).

Das Cyclobuten-dylium-Kation, ein neuartiger Chromophor aus Quadratsäure

Von H.-E. Sprenger und W. Ziegenbein[*]

Herrn Professor F. Asinger zum 60. Geburtstag gewidmet

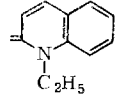

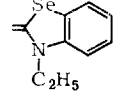
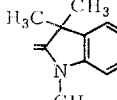
Tertiäre Amine^[1] und Azulene^[2] bilden — ähnlich wie aktive Pyrrole und Phenole^[3] — mit Quadratsäure (Dihydroxycyclobutendion) glatt Kondensationsprodukte, die das Strukturelement des Cyclobutenonolats enthalten. Obwohl diese Verbindungen tieffarbig sind, ist es problematisch, sie als Cyaninfarbstoffe aufzufassen^[4]. In Übereinstimmung mit den Anschauungen über den aromatischen Charakter und mit Ergebnissen anderer Autoren^[5] kann diesen Farbstoffen Struktur (1) zuerteilt werden.



(1a), X = N, N-Dialkylamino-phenyl

(1b), X = 1-Azulenyl

(2), X = -CH=Z

Verbindung	Z	λ_{max} (m μ)	Fp (°C)	Ausb. (%)
(2a)		730, 670, 480, 443, 334, 273 (CHCl ₃)	320 (Zers.)	30
(2b)		670, 490, 372, 347, 291 (CHCl ₃)	300 (Zers.)	80
(2c)		678, 495, 435, 390, 354, 290 (DMF)	286 (Zers.)	42
(2d)		630, 279,5 (CHCl ₃)	301,5	92