

verschiebung und der Quadrupolaufspaltung rückstoßfrei emittierter γ -Linien erhält man Aussagen über die Elektronendichte und den elektrischen Feldgradienten am Kernort. Das Emissionsspektrum ist deshalb charakteristisch für den Zustand der Elektronenhülle des nach der Kernumwandlung gebildeten Atoms, wie es zum Zeitpunkt des γ -Zerfalls vorliegt. Im Gegensatz zu radiochemischen und massenspektroskopischen Methoden können Nacheffekte mit der Mössbauerspektroskopie 10^{-7} bis 10^{-9} sec nach der vorausgehenden Kernumwandlung und ohne chemischen Eingriff im Festkörper untersucht werden.

Mit der beschriebenen Methode wurden die nach dem β^- -Zerfall von ^{193}Os in Kaliumhexachloroosmat(IV), K_2OsCl_6 , entstandenen Ladungszustände von Iridium bei $4,2^\circ\text{K}$ untersucht. Für den 73 keV -Übergang in ^{193}Ir wurden zwischen Resonanzabsorbern aus Ir-Metall und einigen drei- oder vierwertigen Ir-Verbindungen große Isomerieverchiebungen beobachtet. Eine Verschiebung um etwa $-2,4 \cdot 10^{-7} \text{ eV}$ von Ir^{3+} gegenüber Ir^{4+} , sowie die ebenso große Verschiebung von Ir^{4+} gegenüber Ir-Metall, kann an Hand eines unter Verwendung von optischen Isotopieverchiebungsdaten aufgestellten Eichschemas verstanden werden. Die Isomerieverchiebung zwischen Ir^{3+} und Ir^{4+} mit den Elektronenkonfigurationen $5d^6$ und $5d^5$ wird durch die Abschirmwirkung des sechsten $5d$ -Elektrons erklärt. Isotopieverchiebungsmessungen an $5d$ -Elementen zeigen, daß die Abschirmwirkung eines $5d$ -Elektrons nur geringfügig von der Zahl der vorhandenen $5d$ -Elektronen abhängt.

Man kann daher die für andere, chemisch weniger stabile Wertigkeitsstufen des Ir zu erwartenden Isomerieverchiebungen angeben. Die im rückstoßfreien Emissionsspektrum einer K_2OsCl_6 -Quelle auftretenden Linien konnten so den entsprechenden Ladungszuständen von Ir-Atomen zugeordnet werden. Neben Linien von Ir^{4+} und Ir^{3+} tritt eine intensive, für Ir^{2+} charakteristische Linie auf. Einige schwächere Linien entsprechen vermutlich höherwertigem Ir, können jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden. Es wird versucht, das während der Lebensdauer des Mössbauerniveaus ($\tau = 5,8 \text{ nsec}$) nach dem β^- -Zerfall beobachtete bevorzugte Auftreten von Ir^{2+} als Folge der nach der Kernladungsänderung ablaufenden sekundären Ionisationsprozesse zu deuten.

Aus aktivem Os-Metall hergestellte K_2OsCl_6 -Quellen und direkt neutronenaktiviertes K_2OsCl_6 zeigen im wesentlichen dasselbe Emissionsspektrum, jedoch mit etwas unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen. Einige im Mössbauerspektrum von direkt neutronenaktiviertem K_2OsCl_6 zusätzlich auftretende schwache Linien dürften durch Strahlenschäden bedingt sein.

[*] J. Klöckner, P. Rother, Dr. F. Wagner und Dr. U. Zahn
Physik-Department der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

Vergleichende Strukturbestimmung an gasförmigen Molekülen mit Hilfe der Methoden der Elektronenbeugung und Mikrowellenspektroskopie

Von W. Zeil^[*]

Bei den beiden Methoden der Strukturbestimmung freier gasförmiger Moleküle — der Mikrowellenspektroskopie und der Elektronenbeugung — stößt man auf prinzipielle Schwierigkeiten, wenn man die Genauigkeit der Abstandsbestimmung auf besser als $\pm 0,01 \text{ \AA}$ erhöhen will. Diese Schwierigkeiten röhren daher, daß die untersuchten Moleküle niemals starr sind. Selbst dann, wenn sich die Moleküle im Schwingungsgrundzustand befinden, unterliegen die berechneten Abstände einer Unschärfe, die durch die Nullpunkt-Schwingung bedingt ist. Darüberhinaus mittelt die Elektronenbeugungs-Methode die durch die Schwingungen bedingten zeitlich variablen Atomkoordinaten über r , während die Mikrowellenspektroskopie sowohl im Schwingungsgrundzustand als auch in den angeregten Schwingungszuständen über $1/r^2$ mittelt.

Während diese Verhältnisse bei zwei- und dreiatomigen Molekülen noch relativ gut zu überschauen sind, liegen für größere Moleküle bisher kaum vergleichende Untersuchungen mit beiden Methoden vor. Gerade für größere Moleküle aber genügt im allgemeinen keine der beiden Methoden allein für eine vollständige Strukturbestimmung.

Wir haben uns zum Ziele gesetzt, beide Methoden bei der Strukturbestimmung größerer Moleküle zu kombinieren, um zu einer möglichst vollständigen Strukturinformation zu gelangen. Gleichzeitig sollte festgestellt werden, inwieweit überhaupt die durch die genannten physikalischen Erscheinungen bedingten Strukturunsicherheiten bei einer Strukturbestimmung mit beiden Methoden ins Gewicht fallen.

Kombinierte Strukturuntersuchungen an den Molekülen $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$ und COS scheinen den Schluß zuzulassen, daß — je größer und schwerer die Moleküle werden — desto genauer die Ergebnisse beider Methoden übereinstimmen.

[*] Prof. Dr. W. Zeil
Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Ulm
z. Zt. 75 Karlsruhe, Hertzstraße 16, Bau 35

Weitere Untersuchungen über die Isotopenfraktionierung der Alkalionen an biologischen Membranen

Von K. Wagener und U. Zimmermann (Vortr.)^[*]

In den meisten tierischen und pflanzlichen Membranen wirken aktive Ionenpumpen, die zu einer starken Entmischung der Komponenten führen können. Solche stationären Entmischungszustände können mit einer Isotopenfraktionierung verbunden sein, wobei deren Größe in spezifischer Weise von der Art des Ionendurchtritts abhängt. Diese Tatsache kann zur Aufklärung des Transportmechanismus herangezogen werden.

Nachdem bei früheren Messungen mit einer Genauigkeit von 0,1 % keine Verschiebung bei den Kaliumisotopen gefunden werden konnte, versuchten wir nun, die eventuell vorhandene Isotopendiskriminierung zu verstärken. Das gelingt am besten mit den Isotopen eines physiologisch geeigneten, seltenen Elementes.

Im Anschluß an unsere Kalium-Messungen an den Meeresalgen *Valonia macrophysa* und *Chaetomorpha linum* ließen wir nunmehr diese Algen in einem künstlich veränderten Seewasser wachsen, in dem K ganz oder teilweise durch Rb ersetzt war. Nachdem sich das Rb stationär zwischen Kulturmedium und Zellsaft verteilt hatte, benutzten wir den Zellsaft der Kulturzellen, um daraus ein neues Kulturmedium für eine zweite Kultur zu bereiten. Sobald in dieser stationäre Elektrolytverhältnisse eingetreten waren, wurde nunmehr deren Zellsaft zur Herstellung eines dritten Kulturmediums verwandt usf. Bei diesem Vorgehen wird die Isotopenfraktionierung offensichtlich vervielfacht, sofern eine solche überhaupt vorliegt. Hat der Isototentrennfaktor zwischen dem Rb im Zellsaft und dem Rb im Medium jeweils den Betrag $1 + \epsilon$, so ergibt sich zwischen dem Zellsaft der n-ten Stufe und dem Medium der ersten Stufe ein Trennfaktor $(1 + \epsilon)^n$.

Die Grenzen dieser Methode liegen darin, daß bei jedem folgenden Kulturansatz eine Verdünnung des Rb-Anteils im Medium eintritt (die durch K-Zusatz kompensiert werden muß), die sich potenziert. Nach 5–10 Umsetzungen wird dann meist die Nachweigrenze des Rb erreicht. Nach einer Änderung des Mediums wird der neue stationäre Zustand nach etwa 6 Tagen erreicht; wir warteten jeweils 8–9 Tage bis zur Zellsaftgewinnung. In den ersten 15 Tagen ruht Rb keine Veränderungen an den Zellen hervor.

Die massenspektrometrisch gemessenen Isotopenverhältnisse des Rb im Zellsaft betragen (in Klammern jeweils die Anzahl der Messungen):

1. Stufe $2,612 \pm 0,005$ (2)
2. Stufe $2,610 \pm 0,006$ (4)
3. Stufe $2,610 \pm 0,005$ (5)
4. Stufe $2,611 \pm 0,006$ (3)
5. Stufe $2,612 \pm 0,004$ (4)

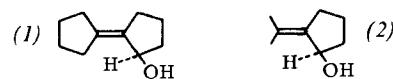
und im Nährmedium der ersten Stufe $2,613 \pm 0,005$ (4). Ergebnis dieser 5-fachen Potenzierung: der Isotopieeffekt zw.

RUNDSCHEAUS

Zur stereoselektiven Wirksamkeit von Hydrierungskatalysatoren stellten T. J. Howard und B. Morley Untersuchungen an. Die Hydrogenolyse substituierter Benzylalkohole führt an Raney-Ni-Katalysatoren immer zur Retention, an Pd-Katalysatoren immer zur Inversion. Dies wird durch verschiedene Orientierung der OH-Gruppe, einmal zur Oberfläche hin, zum andernmal davon weg, erklärt. Bei der Hydrierung (110 atm; 20°C) von Allylalkoholen wie (1) und (2) (siehe Tabelle) entstehen aber mehr oder weniger vorwiegend *trans*-Alkohole (identifiziert als Phenylurethane). Dies

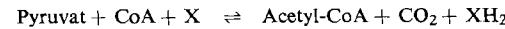
Katalysator	trans-Hydrierungsprodukt (%) mit:					
	Ni	Ni ₂ B	Ru/C	Pt	Rh/C	Pd/C
(1)	98	92	90	87	82	85
(2)	97	91	89	88	86	81

lässt auf eine Koordination der OH-Gruppe zur Katalysatoroberfläche hin, d.h. auf deren Wechselwirkung mit den π-Elektronen der Doppelbindung und den einsamen Elektronen des Sauerstoffs schließen; zu einer teilweisen Inversion



scheint es erst sekundär zu kommen (die Fähigkeit zur Isomerisierung nimmt allgemein zu in der Reihe Ni < Ru < Pt < Rh < Pd). / Chem. and Ind. 1967, 73 / -Jg. [Rd 739]

Pyruvat: Ferredoxin-Oxidoreduktase haben K. Uyeda und J. C. Rabinowitz aus *Clostridium acidi urici* bis zur ca. 90-proz. Reinheit angereichert. Das Enzym katalysiert die Reaktion



X bedeutet Ferredoxin, das durch Rubredoxin, FAD, FMN und künstliche Elektronenakzeptoren wie Benzylviologen ersetzt werden kann. Weiter werden der CoA-abhängige ¹⁴CO₂-Pyruvat-Austausch und die Acetoinsbildung aus Pyruvat (in Abwesenheit von Elektronenakzeptoren) katalysiert; es handelt sich vermutlich um ein TPP-Enzym. Bei Einsatz von Substratmengen Enzym in Gegenwart von CoA beobachtet man die Reduktion eines Enzym-Chromophoren bei 410 nm unter Acetyl-CoA-Bildung. Der reduzierte Chromophor kann durch Ferredoxin oder FAD reoxidiert werden. Folgender Reaktionsablauf wird angenommen:

1. Pyruvat + TPP-Enzym_{ox} ⇌ Hydroxyäthyl-TPP-Enzym_{ox} + CO₂
2. Hydroxyäthyl-TPP-Enzym_{ox} + CoA
⇒ TPP-Enzym_{red} + Acetyl-CoA
3. TPP-Enzym_{red} + X ⇌ TPP-Enzym_{ox} + XH₂.

/ Federat. Proc. 26, 561 (1967) / -Hö.

[Rd 714]

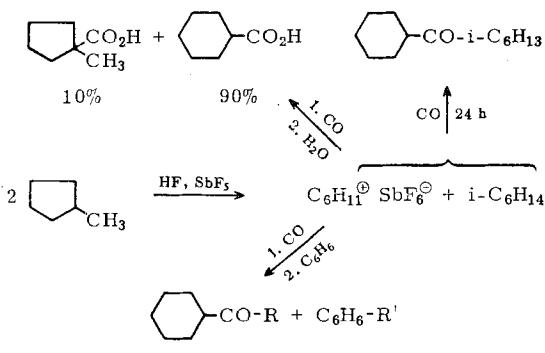
schen Zellsaft und Medium muß kleiner als 0,05 % sein. Mit diesem Meßergebnis sind die Transportmodelle der singlefile-Diffusion sowie der Komplexkinetik an Carriern in ihrer gegenwärtigen Form nicht verträglich [1]. [VB 103]

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Wagener und Dipl.-Chem. U. Zimmermann Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung 1 Berlin 39, Glienicker Straße 100

[1] K. Wagener u. U. Zimmermann, Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck.

Durch Elektronenstoß erzeugte ungeladene Bruchstücke aromatischer Moleküle konnten H. Genzel und O. Osbergerhaus nachweisen. Der Dampf einer zu untersuchenden Substanz (Benzol, Toluol, Fluor- u. Jodbenzol, Azobenzol, Anisol, Biphenyl) wird als Molekularstrahl in eine Vakuumkammer (10^{-4} bis 10^{-6} Torr) eingelassen, wo ein senkrecht dazu eintretender Elektronenstrahl (200 eV, ca. 10 mA) die Moleküle fragmentiert. Ein Teil der Fragmente gelangt in die Ionenquelle (dort zweiter Elektronenstrahl; 50 eV) eines Massenspektrometers. Auf geeignetem Potential befindliche Netze verhindern, daß Ionen oder Elektronen aus dem Elektronenstoßraum in die Ionenquelle gelangen. Der erste Elektronenstrahl ist mit 32 Hz rechteckförmig moduliert. So können die primär gebildeten neutralen Fragmente von den erst in der Ionenquelle aus den Gasmolekülen gebildeten Partikeln unterschieden werden. Die Ionisierungspotentiale der neutralen Fragmente C₆H₅, C₆H₄ und C₆H₂ wurden zu $9,35 \pm 0,15$ eV, $9,50 \pm 0,15$ eV und $9,85 \pm 0,15$ eV gemessen. / Z. Naturforsch. 22a, 331 (1967) / -Hz. [Rd 710]

Die Carbonylierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe in flüssigem Fluorwasserstoff gelingt in übersichtlicher Weise und mit besten Ausbeuten nach einem Verfahren von R. Paatz und G. Weisgerber, indem man der Lösung SbF₅ zusetzt. Bei 0 bis 20°C nimmt die Lösung bei 1 atm CO innerhalb weniger Minuten die der SbF₅-Menge äquivalente CO-Menge auf. In allen Fällen bilden sich zunächst wohl Carbenium-hexafluoroantimonate; aus Cycloalkanen (z.B. Cyclopantan und -hexan; Methylcyclopantan und -hexan) unter Disproportionierung (es entstehen der SbF₅-Menge äquivalente Mengen offenkettiger gesättigter Kohlenwasserstoffe), aus Alkanen (z.B. Isopantan) unter H₂-Entwicklung. Je nachdem, ob man dann mit H₂O oder Alkohol solvolysiert, oder ob man längere Zeit einen Kohlenwasserstoff einwirken läßt, erhält man Carbonsäuren, Carbonsäureester, einfache oder gemischte Ketone, z.B.:



R = C₆H₅, c-C₆H₁₁, C₆H₄-c-C₆H₁₁; R' = c-C₆H₁₁, C₆H₅

/ Chem. Ber. 100, 984 (1967) / -Jg.

[Rd 751]