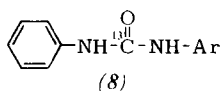
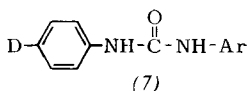


lagern; bei einer intermolekularen Reaktion müßte auch *p*-Deuterio-[α - ^{13}C]-phenylisocyanat entstehen. Wir isolierten das Reaktionsprodukt durch Umsetzung mit *o*-Toluidin als unsymmetrisches Harnstoffderivat. Massenspektrometrisch ließen sich nur die einfach markierten Derivate (7) und (8) nachweisen^[9].



Ar = *o*-CH₃-C₆H₄

Diese intramolekulare Umlagerung^[10], bei der sich die Bindungen nahezu gleichzeitig öffnen und schließen, könnte über einen aktivierten Übergangszustand (6) verlaufen. Als Konsequenz sollte die Gruppe R unter Retention der Konfiguration am verknüpfenden C-Atom vom Kohlenstoff zum Stickstoff wandern.

Eingegangen am 4. Mai 1970 [Z 224]

Anomale Spinzustände von Eisen(II) in [Fe(phen)₃](ClO₄)₂ · 2 H₂O^[**]

Von J. Ensling, B. W. Fitzsimmons, Philipp Gütlich und K. M. Hasselbach^[*]

Das Mößbauer-Spektrum des Komplexes [Fe^{II}(phen)₃](ClO₄)₂ · 2 H₂O^[1,2] (Symmetrie D₃; als Quelle) erweist sich als temperaturabhängig (Absorber: ⁵⁷Fe-angereichertes K₄[Fe(CN)₆] · 3 H₂O bei Raumtemperatur); im Bereich 4,2–296 °K beobachten wir nur Eisen(II) im Umwandlungsprodukt der markierten Kobaltverbindung.

Das bei 296 °K registrierte Spektrum ergibt die gleichen Werte für die Isomerieverschiebung ($\delta = 0.40 \pm 0.02$ mm/s) und die Quadrupolaufspaltung ($\Delta E_Q = 0.30 \pm 0.04$ mm/s) der Resonanzlinien wie Mößbauer-Messungen am syntheti-

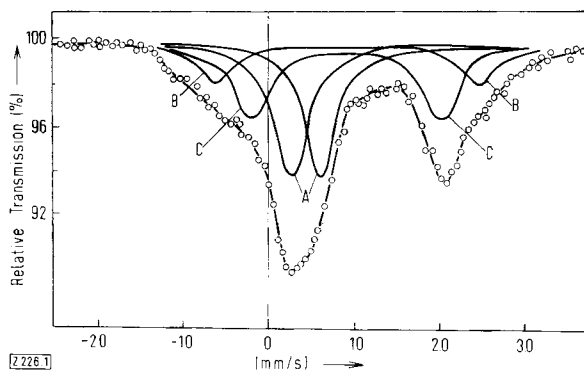


Abb. Mößbauer-Spektrum von [Fe^{II}(phen)₃](ClO₄)₂ · 2 H₂O bei 4,2 °K relativ gegen K₄[Fe(CN)₆] · 3 H₂O (296 °K).

Zerfall stammenden Eisens in jedem Fall gleich ist, muß die unterschiedliche Größe der Quadrupolaufspaltung für A, B und C hauptsächlich einer unterschiedlichen Valenzelektronenanordnung zugeschrieben werden. Daraus resultieren verschiedene große Beiträge zum elektrischen Feldgradienten am Kernort von Fe^{II} in den A, B und C entsprechenden Spezies. Für die Is-Form A ist der Valenzelektronenbeitrag zum Feldgradienten bekanntlich Null, da die d-Elektronen „kubisch“ um den Kern angeordnet sind. (Die geringfügige Quadrupolaufspaltung geht auf die trigonale Verzerrung des Oktaeders zurück, die gleichermaßen für die Spezies B und C gilt.) Aufgrund der Ligandenfeldtheorie (Aufspaltung der d-Orbitale^[6] und Aufsuchen der drei stabilsten 3d⁶-Elektronenkonfigurationen im Ligandenfeld von D₃-Symmetrie nach der Näherung des starken Feldes) schließen wir auf die angeregten Elektronenkonfigurationen a₂e₃e₁ mit S = 1 für das Dublett C und a₂e₃e₁ mit S = 2 für das Dublett B neben der Konfiguration a₁e₂e₁ mit S = 0 für die stabile Is-Form (A). Damit ist der beobachtete Wert der Isomerieverschiebung von $\delta = 1.08 \pm 0.06$ mm/s für die Spezies B und C in Einklang; er ist charakteristisch für hs-Fe^{II}-Verbindungen.

Tabelle: Isomerieverschiebung (δ), Quadrupolaufspaltung (ΔE_Q), Intensität (I) und Halbwertsbreite (Γ_{exp}) der Resonanzlinien von [Fe^{II}(phen)₃](ClO₄)₂ · 2 H₂O als Funktion der Temperatur (A, B und C beziehen sich auf verschiedene Spinzustände von Fe^{II}).

T (°K)	$\delta(\text{A})$ (mm/s)	$\Delta E_Q(\text{A})$ (mm/s)	$\delta(\text{B}) = \delta(\text{C})$ [a] (mm/s)	$\Delta E_Q(\text{B})$ (mm/s)	$\Delta E_Q(\text{C})$ (mm/s)	I(A)	I(B)	I(C)	Γ_{exp} (mm/s)
296	0.40 ± 0.02	0.30 ± 0.04	—	—	—	1.00 ± 0.05	0	0	0.56 ± 0.04
223	0.44 ± 0.02	0.28 ± 0.04	1.05 ± 0.06	3.0 ± 0.1	1.70 ± 0.08	0.86 ± 0.05	0.08 ± 0.05	0.06 ± 0.05	0.53 ± 0.04
78	0.46 ± 0.02	0.27 ± 0.04	1.10 ± 0.06	3.0 ± 0.1	1.68 ± 0.08	0.65 ± 0.05	0.15 ± 0.05	0.20 ± 0.05	0.56 ± 0.04
4.2	0.44 ± 0.02	0.26 ± 0.04	1.08 ± 0.06	3.0 ± 0.1	1.86 ± 0.08	0.49 ± 0.05	0.16 ± 0.05	0.35 ± 0.05	0.56 ± 0.04

[a] Die Isomerieverschiebungen der Spezies B und C sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß.

sierten Komplex [Fe^{II}(phen)₃](ClO₄)₂ · 2 H₂O als Absorber ($\delta = 0.38$ mm/s relativ zu K₄[Fe(CN)₆] · 3 H₂O und $\Delta E_Q = 0.27$ mm/s)^[3–5]. Demnach werden die magnetischen Eigenschaften des durch Kernzerfall (K-Einfang) im Gitter der stark paramagnetischen Kobaltverbindung ($\mu_{\text{eff}} = 4.70 \mu_B$ bei 300 °K^[2]) entstehenden Eisens durch den „high-spin“ (hs)-Charakter der umgebenden Co^{II}-Ionen (S = 3/2) nicht beeinflusst; das Eisen zeigt das gleiche magnetische Verhalten, nämlich „low-spin“ (ls)-Charakter, wie im entsprechenden synthetisierten Fe^{II}-Komplex (S = 0).

Die bei oder unterhalb 223 °K aufgenommenen Spektren lassen jedoch neben dem Quadrupol-Dublett der Is-Form von [Fe(phen)₃](ClO₄)₂ · 2 H₂O neue Resonanzlinien erkennen, deren Intensität mit abnehmender Temperatur zunimmt. Die Abbildung zeigt z.B. das Spektrum bei 4,2 °K, dessen Auswertung mit einem Rechenprogramm eine Überlagerung dreier Quadrupol-Dubletts (A, B und C) ergibt. In der Tabelle sind die Werte für die Parameter aller gemessenen Spektren enthalten.

Die bei tiefer Temperatur auftretenden Dubletts B und C unterscheiden sich in der Größe der Aufspaltung annähernd um den Faktor 2 und sind beide diesbezüglich sehr stark verschieden von A. Da die Gitterumgebung des aus dem ⁵⁷Co-

[*] Doz. Dr. P. Gütlich, Dipl.-Ing. J. Ensling und Dipl.-Ing. K. M. Hasselbach
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule 61 Darmstadt, Hochschulstraße 4
Dr. B. W. Fitzsimmons
Birkbeck College, Chemistry Department
University of London (England)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] phen = 1,10-Phenanthrolin.

[2] B. N. Figgis u. R. S. Nyholm, J. chem. Soc. (London) 1959, 338.

[3] R. Jagannathan u. H. B. Mathur, Inorg. nuclear Chem. Letters 5, 89 (1969).

[4] R. L. Collins, R. Pettit u. W. A. Baker, J. inorg. nuclear Chem. 28, 1001 (1966).

[5] P. Gütlich, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Darmstadt 1968.

[6] L. E. Orgel: An Introduction to Transition-Metal Chemistry, Ligand-Field Theory. Methuen, London 1966.

[7] R. Ingalls, Physic. Rev. 133, A 787 (1964).

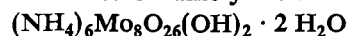
Ein weiterer Hinweis für das Auftreten der „anormalen“ Spinzustände $S = 1$ (C) und $S = 2$ (B) folgt aus den nach Ingalls^[7] berechneten Valenzelektronenbeiträgen zum Feldgradienten: der Faktor 2 zwischen den Werten von $-2/7 \langle r^{-3} \rangle$ und $-4/7 \langle r^{-3} \rangle$ für C bzw. B stimmt gut mit dem Unterschied in den Quadrupolaufspaltungen für C und B überein.

Aus der mittleren Lebensdauer des 14.4 keV-Niveaus des ⁵⁷Fe-Kerns sowie aus der Lebensdauer von angeregten Elektronenzuständen unter Berücksichtigung von erlaubten und verbotenen d-d-Übergängen geht für die „anormalen“ Spinzustände B und C eine mittlere Lebensdauer $10^{-9} < \tau \lesssim 10^{-8}$ s bei Raumtemperatur und $\tau \gtrsim 10^{-8}$ s bei $T \leq 223^\circ\text{K}$ hervor. Die Temperaturabhängigkeit von τ läßt sich zwanglos mit der (ebenfalls temperaturabhängigen) Spin-Gitter-Relaxation erklären.

Die „anormalen“ Spinzustände sehen wir als Folge verschiedenartiger Vorgänge in der hochangeregten Elektronenhülle unmittelbar im Anschluß an die Kernumwandlung an.

Eingegangen am 13. April 1970 [Z 226]

Ein neues Oktamolybdat:



Von Oskar Glemser, Gebhard Wagner und Bernt Krebs^[*]

Aus nahezu gesättigter wäßriger Lösung von Ammoniumheptamolybdat (0.20 bis 0.25 M) bilden sich während einiger Wochen langsam fast farblose Kristallnadeln, die nach Filtration ohne Veränderung an der Luft trocknen. Das Ergebnis der Analyse solcher Kristalle entspricht der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_8\text{O}_{27} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, das IR- und das Raman-Spektrum unterscheiden sich deutlich von den Spektren des festen Ammoniumheptamolybdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) und Ammoniumoktamolybdat ($(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$).

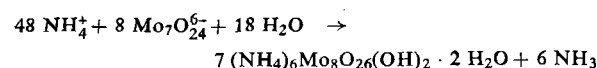
IR (cm^{-1}): 480 s, 570 s, 670 s, 700 s, 790 m, 845 sst, 865 m, 885 sst, 900 Sch, 912 m, 935 sst, 1405 sst, 1625 m, 3020 m.

Raman (cm^{-1}): 45 m, 78 m, 106 s, 123 s, 136 m, 154 s, 185 m, 208 m, 307 s, 338 m, 360 m, 393 s, 706 m, 826 s, 857 st, 875 st, 886 st, 918 st, 945 sst.

Nach Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen an einem etwa 0.1 mm großen Einkristall kristallisiert die Verbindung in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 9.50 \pm 0.03$, $b = 11.30 \pm 0.03$, $c = 15.00 \pm 0.04$ Å; $\beta = 109.5 \pm 0.5^\circ$. Mit der in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff pyknometrisch bestimmten Dichte $3.01 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ findet man unter der Annahme von $Z = 2$ das Molekulargewicht zu 1376 (ber. für $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_8\text{O}_{27} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ 1362).

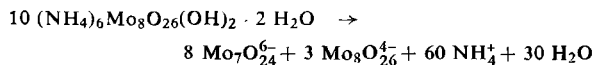
Da die allgemeine Punktgruppe in der Raumgruppe $P2_1/c$ vierzählig ist, muß die oktaedrische Struktureinheit ein Inversionszentrum besitzen. Ein zentrosymmetrisches Oktamolybdat mit einer ungeraden Anzahl von Sauerstoffatomen, d.h. mit einem Sauerstoffatom im Zentrum, kann nach den Regeln für die Aggregation der Polywolframate und -molybdate^[1] nicht ausschließlich aus MoO_6 -Oktaedern aufgebaut werden. Daher muß das Gerüst der Verbindung eine gerade Anzahl von Sauerstoffatomen haben, die außerdem nicht höher als 28 sein kann^[1]. Weiterhin darf nach der Symmetrie der Raumgruppe nur eine gerade Zahl von Kristallwassermolekülen auftreten. Infolgedessen ist das neue Oktamolybdat mit zwei OH-Gruppen als $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zu formulieren. Um die beiden Oktamolybdate zu unterscheiden, bezeichnen wir das bekannte Oktamolybdat als „Oktamolybdat-A“, das neue als „Oktamolybdat-B“.

Der Z^* -Wert^[2] von Oktamolybdat-B (1.25) ist höher als der des Heptamolybdat (1.14), jedoch niedriger als der von Oktamolybdat-A (1.50). Wie wir weiter fanden, ist die Bildung des festen Oktamolybdat-B beendet, wenn sich etwa 60–70% der Heptamolybdatlösung umgesetzt haben; dabei entsteht freies NH_3 .



Das neue Isopolymolybdat kann sich nur infolge seiner geringeren Löslichkeit als festes Ammoniumsalz bilden. Bei der Bildung eines Alkalimetallsalzes dieses Typs müßten OH^- -Ionen entstehen, die sofort Desaggregation bewirken.

Das Ammoniumoktamolybdat-B löst sich langsam in Wasser unter Hydrolyse,



wobei Heptamolybdat und Oktamolybdat-A entstehen. Die Röntgenstrukturanalyse von Oktamolybdat-B ist im Gange.

Eingegangen am 14. Mai 1970 [Z 228]

[*] Prof. Dr. O. Glemser, Dipl.-Chem. G. Wagner und Priv.-Doz. Dr. B. Krebs
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

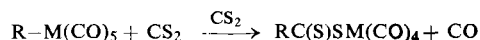
[1] K. H. Tytko u. O. Glemser, *Chimia* (Aarau) 23, 494 (1969); K. H. Tytko u. O. Glemser, noch unveröffentlicht.

[2] Unter dem Z^* -Wert ist das Verhältnis von umgesetzter Menge an H^+ zu umgesetzter Menge an MoO_4^{2-} zu verstehen.

Spaltung von Übergangsmetall-Kohlenstoff- σ -Bindungen mit Schwefelkohlenstoff

Von Ekkehard Lindner, Rudolf Grimmer und Helmut Weber^[*]

CS_2 -Einschiebungsreaktionen von Organometall-Verbindungen, die zu Dithiocarboxylato-Derivaten führen, sind bisher nur bei Hauptgruppenmetallen bekannt^[1–3]. Die viel mehr Energie erfordernde Spaltung der Übergangsmetall-Kohlenstoff- σ -Bindung in Organometallcarbonylen von Elementen der 7. Nebengruppe mit CS_2 gelang uns nun erstmals in einer Druckreaktion im Temperaturbereich $90\text{--}150^\circ\text{C}$.



$\begin{matrix} \text{R} \\ \text{M} \end{matrix}$	CH_3	C_6H_5	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$
Mn	(1a)	(1b)	(1c)			
Re	(2a)	(2b)	(2c)	(2d)	(2e)	(2f)

Mit Ausnahme von perfluorierten Organometallcarbonylen läßt sich die Umsetzung, bei der CS_2 zugleich als Lösungsmittel fungiert, allgemein anwenden. Die in Abhängigkeit vom Substituenten R gelben bis tiefroten, diamagnetischen Produkte (1a)–(2f) sind sublimierbar und in fast allen organischen Solventien löslich. Thermisch und gegenüber Sauerstoff sind die Rhenium-Derivate (2) im Gegensatz zu denjenigen des Mangans (1) stabil.

Zusammensetzung und Struktur von (1a)–(2f) resultieren aus Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR-, Raman-, ^1H -NMR- und Massenspektren sowie durch Röntgenstrukturuntersuchungen^[4]. Die IR-Spektren weisen im Bereich endständiger CO-Gruppen vier scharfe Absorptionen der irreduziblen Darstellungen $2 A_1 + B_1 + B_2$ auf (z.B. für (2a) in n-Hexan: 2110 m, 2011 sst, 2000 st, 1963 cm^{-1} st-sst). Die im Raman-Spektrum beobachteten Schwingungen ν_{as} und $\nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$ liegen im Bereich 1270–1140 bzw.

[*] Priv.-Doz. Dr. E. Lindner, Dipl.-Chem. R. Grimmer und Dr. H. Weber
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Fahrstraße 17

[1] H. Reinheckel u. D. Jahnke, *Chem. Ber.* 99, 23 (1966).

[2] J. Weidlein, *Angew. Chem.* 81, 947 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 927 (1969).

[3] R. Gelius u. E. Kirbach, *Z. Chem.* 10, 117 (1970).

[4] E. Lindner, R. Grimmer u. H. Weber, *J. organometallic Chem.* 23, 209 (1970).