

Ein weiterer Hinweis für das Auftreten der „anomalen“ 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 $-2/7 < r^{-3} \rangle$ und $-4/7 < r^{-3} \rangle$ 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 ^{57}Fe -Kerns sowie aus der Lebensdauer von angeregten Elektronenzuständen unter Berücksichtigung von erlaubten und verbotenen d-d-Übergängen geht für die „anomalen“ 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 zwangsläufig mit der (ebenfalls temperaturabhängigen) Spin-Gitter-Relaxation erklären.

Die „anomalen“ 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 Bernd Krebs^[*]

Aus nahezu gesättigter wäßriger Lösung von Ammonium-heptamolybdat (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 Ammoniumheptamolybdates $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und Ammoniumoktamolybdates $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

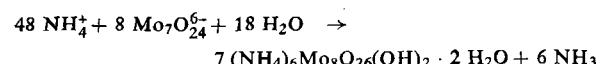
IR (cm^{-1}): 480 s, 570 s, 670 s, 700 s, 790 m, 845 sst, 865 m, 885 sst, 900 Sch, 912 m, 935 sst, 1405 sst, 1625 m, 3020 m.

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 $a = 9.50 \pm 0.03$, $b = 11.30 \pm 0.03$, $c = 15.00 \pm 0.04 \text{ \AA}$; $\beta = 109.5 \pm 0.5^\circ$. 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).

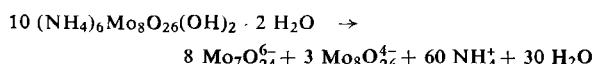
Da die allgemeine Punktlage in der Raumgruppe $P2_1/c$ vierzählig ist, muß die oktamer Struktureinheit ein Inversionszentrum besitzen. Ein zentrosymmetrisches Oktamolybdat mit einer ungeraden Anzahl von Sauerstoffatomen, d.h. mit einem Sauerstoffatom im Zentrum, kann nach den Regeln für die Aggregation der Polywolframate und -molybdate^[1] nicht ausschließlich aus Mo_6 -Oktaedern aufgebaut werden. Daher muß das Gerüst der Verbindung eine gerade Anzahl von Sauerstoffatomen haben, die außerdem nicht höher als 28 sein kann^[11]. 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 Heptamolybdates (1.14), jedoch niedriger als der von Okta-molybdat-A (1.50). Wie wir weiter fanden, ist die Bildung des festen Oktamolybdates-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

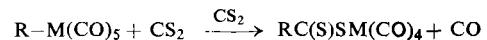
[1] K. H. Tytko u. O. Glemser, Chimia (Aarau) 23, 494 (1969);
K. H. Tytko u. O. Glemser, noch unveröffentlicht.

[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 Organometallcarbylen von Elementen der 7. Nebengruppe mit CS_2 gelang uns nun erstmals in einer Druckreaktion im Temperaturbereich 90–150 °C.



M \ R	CH ₃	C ₆ H ₅	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅ CH ₃	(C ₆ H ₅) ₃ C
Mn	(1a)	(1b)	(1c)			
Re	(2a)	(2b)	(2c)	(2d)	(2e)	(2f)

Mit Ausnahme von perfluorierten Organometallcarbylen 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 Absorptionswellen der irreduziblen Darstellungen $2 \text{ A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2$ 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 $\nu_s(\text{CS}_2)$ 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).

620—600 cm⁻¹ (z. B. für (2a) in CCl₄: $\nu_{as}(\text{CS}_2) = 1146 \text{ ss,}$
 $\nu_s(\text{CS}_2) = 619 \text{ cm}^{-1} \text{ sst}$). Spektroskopische und Röntgen-Strukturdaten ergeben für (1a)—(2f) pseudo-okaedrische Umgebung des Metalls mit (pseudo)-C_{2v}-Symmetrie. Aus den ¹H-NMR-Spektren geht insbesondere hervor, daß nur bei der Umsetzung von C₆H₅CH₂Re(CO)₅ mit CS₂ ein Isomerengemisch entsteht, das sich aus (2e) und einem Tolyldithiocarboxylato-Derivat zusammensetzt.

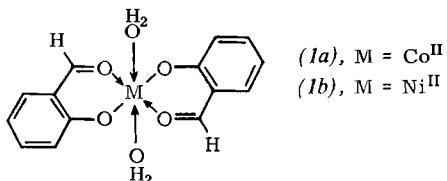
Die hier beschriebenen Dithiocarboxylato-Komplexe erweisen sich als reaktiv. So läßt sich z. B. (2b) bei 80 °C in Benzol mit P(C₆H₅)₃ unter CO-Eliminierung in das stabile, orangefarbene *cis*-C₆H₅C(S)SRe(CO)₃P(C₆H₅)₃ (Zers.-P. 190 °C) überführen.

Eingegangen am 19. Mai 1970 [Z 229]

Oxidation des Liganden Salicylaldehyd in Kobalt(II)- und Nickel(II)-Komplexen^[**]

Von Hans G. Biedermann und Karl E. Schwarzhans^[*]

Bis(salicylaldehydato)-diaquo-kobalt(II) (1a) reagiert mit Pyridin^[1] sowie auch mit anderen ungesättigten Heterocyclen^[2] unter Verdrängung der beiden in *trans*-Stellung im pseudo-okaedrischen Komplex angeordneten Wassermoleküle.



Die entsprechende Reaktion mit Morphin im Überschuß unter Inertgas (N₂) ergibt ebenfalls unter Austausch der neutralen Liganden ein tiefrotes 1 : 2-Addukt. Ohne Inertgas-Schutz verfärbt sich jedoch die Reaktionslösung von tiefrot nach rotbraun; wesentlich schneller tritt diese Farbänderung an der Luft beim Erhitzen auf etwa 120 °C, und wenn nur Morphin als Lösungsmittel zugegen ist, ein. Die Überprüfung der Suszeptibilität einer solchen Lösung nach der Methode von Evans^[3] zeigt, daß dabei das Zentralmetallion nicht oxidiert wird: Das magnetische Moment des Ausgangs- und das des isolierten Produktkomplexes wurde zu $\mu_{eff} =$

4.8 μ_B bestimmt. Läuft die Umsetzung von (1a) mit Morphin in CHCl₃-Lösung bei Raumtemperatur unter Luftzutritt ab, so werden während 48 Std. 3.4 mol Wasser freigesetzt (H₂O-Bestimmung nach K. Fischer) und gleichzeitig 0.7 bis 0.8 mol Sauerstoff pro mol (1a) aufgenommen (die O₂-Aufnahme wurde volumetrisch gemessen).

Bei der Zersetzung des Oxidationsproduktes mit 6 n HCl wird Salicylsäuremorpholid, beim Verseifen mit 6 n KOH und anschließender Spaltung mit 6 n HCl in bis zu 40-proz. Ausbeute [bez. auf (1a)] Salicylsäure erhalten. Der Produktkomplex Bis(salicylsäuremorpholidato)-bis(morpholin)-kobalt(II) wurde ebenso wie die aus seinem schonenden Abbau hervorgehenden Folgeprodukte durch Elementaranalyse, Bestimmung des Schmelz- oder Zersetzungspunktes und aufgrund der ¹H-NMR- und IR-Spektren identifiziert.

Die bemerkenswerte Oxidierbarkeit der Aldehydfunktion im Komplex (1a) durch Luftsauerstoff kann damit erklärt werden, daß, durch die Delokalisierung der ungepaarten Elektronen des Zentralmetallions in die Liganden, gerade an der Aldehydgruppe eine sehr hohe Spindichte vorhanden ist. Im ¹H-NMR-Spektrum von Bis(salicylaldehydato)-bis(pyridin)-kobalt(II) findet sich z. B. das C(O)H-Signal bei —365 ppm relativ zu TMS^[4]. Gibt man einen Überschuß an Morphin zu einer Lösung dieses Komplexes und schüttelt sie an der Luft, so ist nach kurzer Zeit das Signal des Aldehydprotons nicht mehr nachweisbar. Die NMR-Spektroskopie erlaubt also Aussagen über reaktive Zentren in solchen Komplexverbindungen. Analoge Komplexe mit ähnlichen NMR-Parametern sollten die gleiche Reaktion zeigen. Dies konnten wir bereits für Bis(salicylaldehydato)-diaquo-nickel(II) (1b) bestätigen.

Eingegangen am 20. Mai 1970 [Z 230]

[*] Doz. Dr. K. E. Schwarzhans und
 Dipl.-Chem. H. G. Biedermann
 Anorganisch-chemisches Laboratorium
 der Technischen Hochschule
 8 München 2, Arcisstraße 21

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

[1] H. P. Fritz, W. Gretner, H. J. Kel' er u. K. E. Schwarzhans, Z. Naturforsch. 23b, 906 (1968).

[2] H. G. Biedermann, Diplomarbeit, Technische Hochschule München 1969.

[3] D. F. Evans, J. chem. Soc. (London) 1959, 2003.

[4] W. Gretner, Dissertation, Technische Hochschule München 1969.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Proteinfraktionierungen in Polyacrylamid und die Anwendung auf die genetische Analyse bei Pflanzen

Von Hermann Stegemann^[*]

Die zur Zeit besten Trennungen von geladenen Makromolekülen gelingen in Gelen aus vernetztem Polyacrylamid (PAA) als Träger. Bei der PAA-Elektrophorese ist für die Wanderrungsstrecke sowohl die Ladung als auch die Größe des Moleküls entscheidend; die Weglänge ist eine Funktion der Zeit.

Bei einer Elektrofokussierung (in PAA-Gel mit Ampholine®) ist nach Einstellung des pH-Gradienten der Ort der fokussierten Amphylyte konstant (in der Praxis ist eine leichte kationische Wanderung der Ampholine® zu beobachten), die Proteine, Nucleinsäuren usw. trennen sich nach ihren isoelektrischen Werten.

Fokussiert man Proteine in einem PAA-Stab und legt zur anschließenden Elektrophorese diesen Stab waagerecht auf die 3-mm-Stirnseite einer 13 × 18 cm großen PAA-Platte, so starten Proteine gleicher Ladung in die Gel-Matrix und werden nach der Molekülgröße getrennt. Diese „Mapping“ be-

nannte Technik liefert „Landkarten“ von Proteinflecken und dürfte die derzeit schnellste und trennschärfste Methode sein, um derartige Mischungen zu charakterisieren. Die untere Nachweisgrenze liegt bei 0.5 Mikrogramm Protein oder Bruchteilen von Nanogramm Phosphorylase nach unserer Primertechnik; in einer bald handelsüblichen Apparatur für Schichtdicken zwischen 1 und 16 mm kann bis zu 1 g Gemisch analysiert werden. Das absolute Molekulargewicht wird — nach Maizel — in PAA an Proteinen ermittelt, die in einem neuen kontinuierlich arbeitenden Mikrodialyse-Apparat mit Dodecylsulfat beladen werden.

Die Knollenproteine der Kartoffel haben Molekulargewichte zwischen 20000 und 25000; die Verteilung der Ladung und des Molekulargewichts ist genetisch bedingt (worauf sich eine Sortendiagnose begründen läßt). Die Mapping-Methode ermöglicht es, auch sehr nahe verwandte Kreuzungen zu differenzieren.

[GDCh-Ortsverband Bonn, am 26. Mai 1970] [VB 242]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Stegemann
 Institut für Biochemie der Biologischen Bundesanstalt
 33 Braunschweig, Messeweg 11