

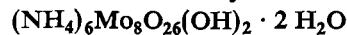
Ein weiterer Hinweis für das Auftreten der „anomalen“ Spinzustände $S = 1$ (C) und $S = 2$ (B) folgt aus den nach Ingalls^[7] berechneten Valenzelektronenbeiträgen zum Feldgradienten: der Faktor 2 zwischen den Werten von $-2/7 < r^{-3} >$ und $-4/7 < r^{-3} >$ für C bzw. B stimmt gut mit dem Unterschied 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 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 Ammoniumheptamolybdates $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und Ammoniumoktamolybdates $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

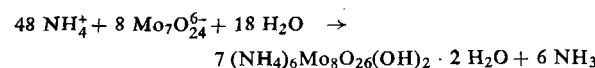
IR (cm^{-1}): 480 s, 570 s, 670 s, 700 s, 790 m, 845 sst, 865 m, 885 sst, 900 Sch, 912 m, 935 sst, 1405 sst, 1625 m, 3020 m.

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).

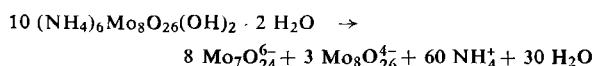
Da die allgemeine Punktlage in der Raumgruppe $P2_1/c$ vierzählig ist, muß die oktaedrale Struktureinheit ein Inversionszentrum besitzen. Ein zentrosymmetrisches Oktamolybdat mit einer ungeraden Anzahl von Sauerstoffatomen, d.h. mit einem Sauerstoffatom im Zentrum, kann nach den Regeln für die Aggregation 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 Oktamolybdat-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

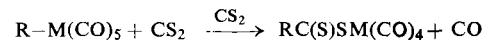
[1] K. H. Tytko u. O. Glemser, Chimia (Aarau) 23, 494 (1969); K. H. Tytko u. O. Glemser, noch unveröffentlicht.

[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 Absorptions 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. Gellius u. E. Kirbach, Z. Chem. 10, 117 (1970).

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