

$\infty[\text{NbX}_{1/2}\text{X}_{1/2}\text{X}_{4/2}] = \text{NbX}_3$ verbunden, zwischen denen Reihen von Nb(1)- und Na-Atomen liegen. Die Nb-Atome sind paarweise auf den (bislang kürzesten) Abstand $d(\text{Nb}-\text{Nb}) = 261.4 \text{ pm}$ zusammengerückt. Mit den umgebenden X(3)-Atomen entsteht eine $[\text{Nb}_2\text{X}_8]$ -Gruppe (Abb. 2, links), wie man sie für molekulare Spezies, z.B. $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, aber auch in der Kristallstruktur des ternären Oxides $\text{La}_2\text{ReO}_5 = \text{La}_4\text{O}_{12}[\text{Re}_2\text{O}_8]$ findet. Kurze Nb-Nb-Abstände in (allerdings durch μ -Liganden koordinierten) Nb_2 -Paaren sind von $\text{Cs}_3\text{Nb}_2\text{Cl}_9$ (270 pm, Doppelbindung)^[19] oder $[\text{Nb}_2(\text{CO})_2\text{Cp}_2(\text{C}_2\text{R}_2)]$ ($\text{R} = \text{CH}_3\text{COO}$) (273 pm, Einfachbindung)^[20] bekannt.

Durch vergleichende Bindungslänge-Bindungsstärke-Rechnungen^[18] für NbO_2 und $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$ folgt, daß die Atome Nb(2) in der Oxidationsstufe +4 vorliegen; damit erhält man für die $[\text{Nb}_2\text{X}_8]$ -Einheit die formale Ladung -12 mit Nb(1) in der Oxidationsstufe +2. In Analogie zu molekularen Spezies, z.B. $\text{Mo}_2(\text{OR})_6$ ^[21], läßt sich eine $\sigma^2\pi^4$ -Dreifachbindung für die Nb-Nb-Bindungen diskutieren. Allerdings deutet Abbildung 2, rechts, an, daß das Nb_2 -Paar in der Struktur von $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$ „side-on“ durch vier Nb^{4+} -Ionen koordiniert ist. Die Nb^{4+} -Ionen sind um ca. 15 pm aus dem Schwerpunkt des (verzerrten) Koordinationsoktaeders in Richtung einer Kante X(3)-X(3) auf die Nb_2 -Hantel zu verschoben [$d(\text{Nb}(1)-\text{Nb}(2)) = 309 \text{ pm}$, Abstand zum Hantelschwerpunkt 281 pm]. Das d^1 -Ion Nb^{4+} tendiert offenbar wie in den Strukturen der Tetrahalogenide NbX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[1a,22] zur Metall-Metall-Bindung. Diese Bindungen könnten für $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$ als Zweielektronen-Dreizentren-Bindungen zwischen $\text{Nb}^{4+}(d_{x^2-y^2})$ und π -Orbitalen der Nb_2 -Hantel diskutiert werden; andere Konfigurationen sind denkbar. Der für $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$ gefundene Diamagnetismus steht mit der Annahme einer Spinpaarung aller zehn Valenzelektronen im resultierenden [1.1.1.1]-Propellan- Nb_6 -Cluster im Einklang, ist aber kein Beweis für diese Bindungsvorstellung, da auch NaNbO_2F ^[13] nicht den Magnetismus für eine d^1 -Konfiguration zeigt.

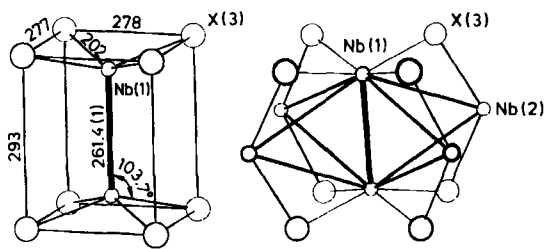


Abb. 2. Links: $[\text{Nb}_2\text{X}_8]$ -Baueinheit in $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$. Interatomare Abstände sind in pm angegeben. Rechts: $[\text{Nb}_2\text{Nb}_4\text{X}_8]$ -Einheit in $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$ mit der $\text{Nb}(1)_2$ -Hantel [$d(\text{Nb}(1)-\text{Nb}(1)) = 261.4 \text{ pm}$] und den „side-on“ gebundenen $\text{Nb}(2)$ -Atomen [$d(\text{Nb}(2)-\text{Nb}(1)) = 309 \text{ pm}$, $d(\text{Nb}(2)-\text{Nb}(2)) = 327 \text{ pm}$ und 456 pm].

Die Gruppierung $\text{M}_2\text{M}_4\text{X}_8$ (Abb. 2, rechts) findet sich überraschenderweise auch in der Struktur von Gd_2Cl_3 ^[23], allerdings als Teilstück einer unendlichen Kette. Die für die Kette berechnete Elektronenbandstruktur kann gleichfalls mit dem Vorliegen $\sigma^2\pi^4$ -gebundener Gd_2 -Paare interpretiert werden, die über die π -Systeme Gd-Gd-Bindungen in Kettenrichtung aufbauen^[24].

Arbeitsvorschrift

Getrocknetes NaF (p.A. Merck) wurde mit Nb-Pulver (LAB, Merck) und Nb_2O_5 (Merck, Patinal®) zu einem Gemenge verrieben und in einen Korundtiegel gefüllt. Dieser wurde unter Ar in eine Quarzampulle eingeschmolzen

und 3 d bei 800°C getempert. Neben NbO , NbO_2 und Oxidfluoriden (z.B. NaNbO_2F) entstehen dabei schwarze, metallisch glänzende, quaderförmige Einkristalle von $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$. Durch wiederholtes Verreiben, Pressen und Tempern einer Tablette aus NaF, Nb und Nb_2O_5 (Molverhältnis 1.2:1:1; jeweils 1 d bei 750°C) wurde $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$ in ca. 80% Ausbeute erhalten. Ein solches mit Salzsäure gewaschenes Produkt enthielt 5.6% F. Dieser Wert liegt um nur 0.9% über dem für $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$ errechneten (4.7%) und läßt sich durch den höheren F-Gehalt der Nebenprodukte, z.B. NaNbO_2F (11.4% F), erklären.

Eingegangen am 27. Juni,
veränderte Fassung am 21. August 1986 [Z 1833]

- [1] a) H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* 76 (1964) 833; b) A. Simon, *ibid.* 93 (1981) 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1.
- [2] R. E. McCarley, K.-H. Lii, P. A. Edwards, L. F. Brough, *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 17.
- [3] a) A. Simon, H. Mattausch, E.-M. Peters, *Z. Kristallogr.* 174 (1986) 188; b) H. Mattausch, A. Simon, E.-M. Peters, *Inorg. Chem.*, im Druck; c) A. Simon, M. Mertin, H. Mattausch, R. Gruhn, *Angew. Chem.* 98 (1986) 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 845.
- [4] B. O. Marinder, *Chem. Scr.* 11 (1977) 97.
- [5] K. Waltersson, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 1485.
- [6] N. L. Morrow, L. Katz, *Acta Crystallogr. Sect. B* 24 (1968) 1466.
- [7] K.-A. Wilhelm, E. Lagerwall, O. Müller, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 3406.
- [8] R. E. McCarley, persönliche Mitteilung, 1985.
- [9] P. C. Donohue, L. Katz, R. Ward, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 306.
- [10] a) G. Meyer, R. Hoppe, *J. Less-Common Met.* 46 (1976) 55; b) *Z. Anorg. Allg. Chem.* 424 (1976) 128.
- [11] J. K. Burdett, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1741.
- [12] H. Schäfer, H. G. Schnering, K.-J. Niehaus, H. G. Nieder-Vahrenholz, *J. Less-Common Met.* 9 (1965) 95.
- [13] W. Rüdorff, D. Krug, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 329 (1964) 211.
- [14] O. Ruff, E. Schiller, *Z. Anorg. Chem.* 72 (1911) 329; P. Ehrlich, F. Pflogger, G. Pietzka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 282 (1955) 19.
- [15] C. C. Addison, M. G. Barker, R. M. Lintonbon, R. J. Pulham, *Spec. Publ. Chem. Soc.* 22 (1967) 460.
- [16] Raumgruppe *Immm* (Nr. 71), $a = 649.7(1)$, $b = 1030.5(1)$, $c = 711.8 \text{ pm}$, $Z = 4$, Syntex-R3-Diffraktometer; $\text{MoK}\alpha$: 338 Reflexe, davon 322 Reflexe mit $|F_0| \geq 3\sigma(F_0)$, $R(\text{aniso}) = 0.0193$, $R(w) = 0.0197$; $\rho_{\text{ber.}} = 5.58 \text{ g/cm}^3$. Aufgrund der Ähnlichkeit der Gitterkonstanten ist anzunehmen, daß die durch Elektronenbeugung charakterisierte Phase $\text{Ca}_{0.75}\text{Nb}_3\text{O}_8$ (orthorhombisch, $a = 711.2$, $b = 1028.9$, $c = 656.1 \text{ pm}$) mit $\text{NaNb}_3\text{O}_5\text{F}$ isotyp ist (S. J. Hibble, A. K. Cheetham: *IIIrd European Conference on Solid State Chemistry, Book of Abstracts, Vol. 1*, Regensburg 1986, S. 136). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51994, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 82 (1970) 7; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 25.
- [18] I. D. Brown in M. O'Keeffe, A. Navrotsky (Hrsg.): *Structure and Bonding in Crystals, Vol. II*, Academic Press, New York 1981.
- [19] A. Broll, H. G. Schnering, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* 22 (1970) 243.
- [20] A. I. Gusev, N. I. Kirillova, Ya. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* 11 (1970) 62.
- [21] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982.
- [22] L. F. Dahl, D. L. Wampler, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 946; R. E. McCarley, B. A. Torp, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 540.
- [23] J. E. Mee, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 88.
- [24] P. W. Bullett, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1780.

O₂-Erzeugung durch Oxidation von Wasser mit zwei- und dreikernigen Rutheniumkomplexen als Homogen- und Heterogenkatalysatoren

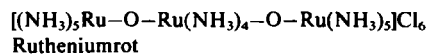
Von Ramasamy Ramaraj, Akira Kira und Masao Kaneko*

Die Wasseroxidation unter O₂-Erzeugung ist in den letzten Jahren realisiert worden^[1]: Das starke 1e-Oxidations-

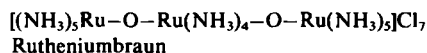
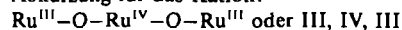
* Prof. Dr. M. Kaneko, Dr. R. Ramaraj, Prof. Dr. A. Kira
Solar Energy Science Research Group
The Institute of Physical and Chemical Research
Wako, Saitama, 351-01 (Japan)

mittel $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridyl) kann an der Oberfläche eines kolloidalen oder pulverisierten Oxidkatalysators wie RuO_2 die 4e-Oxidation von Wasser zu Sauerstoff bewirken^[2]. Diese Katalysatoren sind aber bei weitem nicht ideal, denn die Reaktion ist langsam, und ihre Anwendung in Modellsystemen wirft Probleme auf. Die Hauptschwierigkeit ist dabei die Kopplung des 1e-Oxidationsmittels mit der 4e-Bildung von Sauerstoff aus Wasser. Wir halten die Entwicklung von chemischen Modellen und die Untersuchung der Wasseroxidation in nichtbiologischen Systemen für den besten Weg, um den Mechanismus der photosynthetischen O_2 -Entwicklung zu verstehen. Zweikernige Rutheniumkomplexe können Wasser bekanntlich durch einen 4e-Prozeß oxidieren, ohne daß ein externer Katalysator wie RuO_2 zugesetzt werden muß^[3,4]. Die Wechselzahl (turnover number) des Katalysators ist aber nicht hoch, und die O_2 -Ausbeute bleibt klein^[4]. Nach neuesten Befunden können auch heterogene Systeme von Bedeutung sein^[5]. Wir berichten hier über die katalytische Aktivität von oxo-verbrückten zwei- und dreikernigen Rutheniumkomplexen bei der homogenen und heterogenen Wasseroxidation.

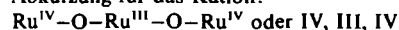
Als dreikernige Rutheniumkomplexe verwendeten wir käufliches Rutheniumrot (Wako Chemicals); Rutheniumbraun stellten wir nach der Vorschrift in^[6] (leicht modifiziert) her. Dabei wurde das Rutheniumrot-Kation reversibel in saurer Lösung zum Rutheniumbraun-Kation oxidiert.



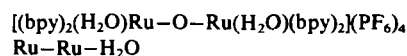
Abkürzung für das Kation:



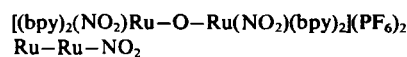
Abkürzung für das Kation:



Die zweikernigen Rutheniumkomplexe „ $\text{Ru}-\text{Ru}-\text{H}_2\text{O}^{++}$ “ und „ $\text{Ru}-\text{Ru}-\text{NO}_2$ “ wurden auf bekannte Weise erzeugt und charakterisiert^[3,4].

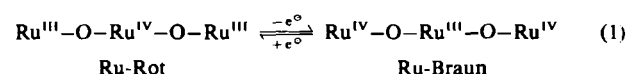


Abkürzung für das Kation: $\text{Ru}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Ru}^{\text{III}}$



Abkürzung für das Kation: $\text{Ru}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Ru}^{\text{III}}$

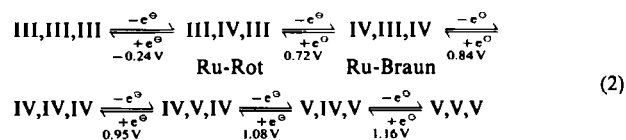
Die Heterogenkatalysatoren erhielten wir durch Mischen der zwei- oder dreikernigen Rutheniumkomplexe mit käuflichem Kaolin (Nakarai Chemicals Ltd.) in Wasser und Rühren bis zur vollständigen Adsorption (Entfärbung der Lösung). Das Produkt wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die unterschiedlichen Mößbauer- und Elektronenspektren der Kationen von Rutheniumrot und Rutheniumbraun sind nach Literaturangaben^[6,7] mit der in Gleichung (1) angedeuteten Ladungsverteilung in Einklang.



Die Absorptionsspektren zeigen, daß sich Rutheniumrot in wäßriger Lösung thermisch und photochemisch zersetzt,

Rutheniumbraun dagegen in saurer Lösung nicht. Dies könnte auf einer Ladungsdelokalisation im linearen oxo-verbrückten Kation von Rutheniumbraun beruhen^[8].

Cyclovoltammogramme der dreikernigen Rutheniumkomplexe in wäßriger Lösung wurden mit Arbeitselektroden aus pyrolytischem Graphit und einer gesättigten Kalomелеlektrode (SCE) als Referenzelektrode aufgenommen. Im höheren Potentialbereich machte sich die Wasseroxidation störend bemerkbar. Bei Verwendung von Elektroden aus pyrolytischem Graphit mit Poly(styrolsulfonat)-Überzug konnte jedoch im gleichen Potentialbereich ein wohldefiniertes Cyclovoltammogramm erhalten werden. Sowohl über die reversible 1e-Reduktion von Rutheniumbraun [Gl. (1)] als auch über die Reduktion von Rutheniumrot ist schon berichtet worden^[6]. Wir fanden bei Rutheniumrot im Potentialbereich von -0.5 bis $+1.4$ V sechs elektrochemisch reversible Redoxreaktionen. Die Wellenformen zeigen, daß fünf 1e-Transferprozesse bei recht eng benachbarten Potentialen stattfinden. Der Redoxprozeß bei -0.24 V ähnelt den bei monomeren Amminruthenium(III)-Komplexen beobachteten Reaktionen^[9]. Das Cyclovoltammogramm ist mit einer Serie von 1e-Oxidationen [Gl. (2)] in Einklang; das System könnte als „Elektronenschwamm“ bezeichnet werden.



Für die Versuche zur Wasseroxidation wurde eine Lösung von Rutheniumrot oder -braun in einem geschlossenen und entgasten Gefäß mit $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ versetzt. In der Lösung traten Gasblasen auf, nachdem das $\text{Ce}(\text{IV})$ -Salz im Überschuß zugesetzt worden war. Das entwickelte Gas wurde gaschromatographisch als Sauerstoff identifiziert. Aus H_2^{18}O entstanden $^{16}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ und $^{18}\text{O}_2$ (massenspektrometrisch bestimmt).

Tabelle 1. Wasseroxidation durch Ammoniumcer(IV)-nitrat in Gegenwart von zwei- und dreikernigen Rutheniumkatalysatoren in 1 h bei 25°C unter homogenen und heterogenen Bedingungen (an Kaolin). Lösungsvolumen 5 mL. Molverhältnis Katalysator : $\text{Ce}(\text{IV})$ 1 : 400.

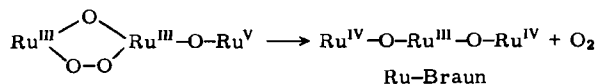
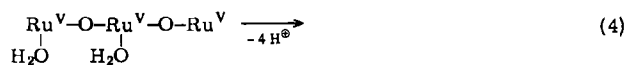
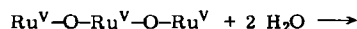
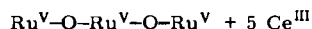
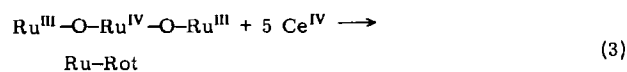
Katalysator	[mol]	homogen		heterogen		Kaolin [mg]
		O_2 [μL]	Wechselzahl	O_2 [μL]	Wechselzahl	
Ru-Rot	$1 \cdot 10^{-6}$	1325	54.7	1022	42.2	300
Ru-Braun	$1 \cdot 10^{-6}$	1503	62.1	1084	44.8	300
$\text{Ru}-\text{Ru}-\text{H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{-7}$	88	7.3	55	4.5	250
$\text{Ru}-\text{Ru}-\text{NO}_2$	$5 \cdot 10^{-7}$	30	2.5	18	1.5	250

Die experimentellen Befunde sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Demnach sind die dreikernigen Rutheniumkomplexe bedeutend bessere Katalysatoren für die Wasseroxidation als die zweikernigen Komplexe, und zwar in homogener und in heterogener Phase. Die dreikernigen Komplexe zersetzen sich jedoch bei der katalytischen Reaktion, so daß die maximale Wechselzahl nur 62 beträgt. Die unterschiedliche Konzentration des Katalysators in homogener und heterogener Phase hat auf die katalytische Aktivität keinen Einfluß. Dieser Befund legt nahe, daß ein einziges Molekül des zwei- oder dreikernigen Komplexes den 4e-Prozeß der O_2 -Erzeugung bewirkt. Auch der Zusatz von 0.1 M HNO_3 oder 0.1 M NaOH verändert die katalyti-

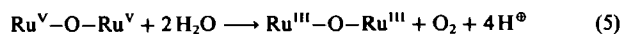
sche Aktivität nicht. Dies zeigt, daß die oxidierte Spezies ein Wassermolekül und kein Hydroxid-Ion ist. Rutheniumrot wird in saurer Lösung in das stabile Rutheniumbraun umgewandelt. Auch bei der anodischen Oxidation von Rutheniumrot (+1.3 V vs. SCE) entsteht Rutheniumbraun; RuO₂ wird nicht beobachtet.

In jüngster Zeit wurde über Bildung und Stabilität von Ru^V in oxo-verbrückten zweikernigen Komplexen und deren katalytische Aktivität berichtet^[3,4,10]. Bei der Wasseroxidation mit Rutheniumrot und Cer(IV) im Molverhältnis 1:100 ließ sich nach der Reaktion spektrophotometrisch Rutheniumbraun nachweisen; beim Molverhältnis 1:400 zersetzte sich der Katalysator jedoch, und nach der Reaktion wurde ein monomerer Rutheniumkomplex gefunden. Schwarzes RuO₂ schied sich nicht ab.

Aus den Beobachtungen geht hervor, daß das System Rutheniumrot/Rutheniumbraun die Wasseroxidation durch Cer(IV) katalysiert. Rutheniumrot bildet das sehr stabile Rutheniumbraun, und zwar sowohl in saurer Lösung als auch in Gegenwart von Anionen wie NO₃⁻, Cl⁻ und SO₄²⁻. Zweikernige Rutheniumkomplexe zersetzen sich dagegen zu monomeren Komplexen.



Ein dreikerniger Rutheniumkomplex im Oxidationszustand V,V,V [Gl. (2)] bildet sich bei Zugabe von Cer(IV) im Überschuß zu Rutheniumrot [Gl. (3)]. Umsetzung mit Wasser liefert Sauerstoff und Rutheniumbraun [Gl. (4)]. Dieses Rutheniumbraun katalysiert einen Kreisprozeß für die Oxidation von Wasser durch Cer(IV) im Überschuß. Bei zweikernigen Rutheniumkomplexen wird die Wasseroxidation durch Gleichung (5) beschrieben^[4].



Earley und Fealey^[6] untersuchten die Kinetik der Reduktion von Rutheniumbraun durch das OH⁻-Ion. Sie schlugen als wahrscheinlichsten Schritt vor, daß OH⁻ am zentralen Ru-Atom von Rutheniumbraun angreift, und daß die Reduktion zu Rutheniumrot führt. Nach Endicott und Taube^[11] kann ein spingepaartes d⁴-Ion (Ru^{IV}) sieben Liganden in der Koordinationssphäre unterbringen; die Autoren nehmen an, daß auch Ru^{III} siebenfach koordinierte Spezies (als kinetische Zwischenprodukte) bildet^[12]. Wir folgern nun, daß zwei Wassermoleküle an der Bildung von einem Sauerstoffmolekül beteiligt sind. Das erste Wassermolekül greift das zentrale Ru^V im dreikernigen Rutheniumkomplex an [Gl. (3)], das zweite addiert sich an eines der terminalen Ru^V-Atome. Diese Spezies wandelt sich unter Bildung einer O-O-Bindung zwischen den beiden Wassermolekülen in ein cyclisches Zwischenprodukt um. Es zerfällt unter Freisetzung von Sauerstoff und Rückbildung von Rutheniumbraun [Gl. (4)]. Ein Peroxid-Zwischenprodukt bei der Wasseroxidation mit zweikernigen

Rutheniumkomplexen unter O₂-Erzeugung ist bereits von Meyer et al.^[3] vorgeschlagen worden. Ein analoges Modell für die Wasseroxidation mit Mangankomplexen in heterogener Umgebung könnte das Verständnis der O₂-Erzeugung bei der Photosynthese erleichtern^[13].

Eingegangen am 8. Juli,
veränderte Fassung am 15. September 1986 [Z 1849]

- [1] M. Grätzel (Hrsg.): *Energy Resources Through Photochemistry and Catalysis*, Academic Press, New York 1983; J. S. Connolly (Hrsg.): *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Academic Press, New York 1981.
- [2] J. Kiwi, M. Grätzel, *Angew. Chem.* 90 (1978) 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 860; *ibid.* 91 (1979) 659 bzw. 18 (1979) 624; J. M. Lehn, J. P. Sauvage, R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 423; M. Kaneko, N. Awaya, A. Yamada, *Chem. Lett.* 1982, 619.
- [3] J. A. Gilbert, D. S. Eggleston, W. R. Murphy, Jr., D. A. Geselowitz, S. W. Gersten, D. J. Hodgson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3855.
- [4] R. Ramaraj, A. Kira, M. Kaneko, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 82 (1986), im Druck.
- [5] R. Ramaraj, A. Kira, M. Kaneko, *Angew. Chem.* 98 (1986) 824; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 825.
- [6] J. E. Earley, T. Fealey, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 323.
- [7] J. M. Fletcher, B. F. Greenfield, C. J. Hardy, D. Scargill, J. L. Woodhead, *J. Chem. Soc.* 1961, 2000; C. A. Clausen, R. A. Prados, M. Good, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 7 (1971) 485.
- [8] T. R. Weaver, T. J. Meyer, S. A. Adeyemi, G. M. Brown, R. P. Eckberg, W. E. Hatfield, E. C. Johnson, R. W. Murray, D. Untereker, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3039.
- [9] H. S. Lim, D. J. Barclay, F. C. Anson, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1460.
- [10] W. Kutner, J. A. Gilbert, A. Tomaszewski, T. J. Meyer, R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.* 205 (1986) 185.
- [11] J. F. Endicott, H. Taube, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 437.
- [12] H. Scheidiger, J. Armor, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5928.
- [13] G. Renger (Hrsg.): *Photosynthetic Water Oxidation*, Academic Press, New York 1978, S. 229; Govindjee, T. Kambara, W. Coleman, *Photochem. Photobiol.* 42 (1985) 187.

Ein Beitrag zur Strukturaufklärung des pharmakologisch wirksamen Magnesium-L-aspartat-Komplexes

Von Hubert Schmidbaur*, Gerhard Müller, Jürgen Riede, Gebhard Manning und Joachim Helbig

Die Bedeutung der Magnesium-Therapie hat auf mehreren breiten medizinischen Anwendungsgebieten in jüngster Zeit sprunghaft zugenommen^[1,2]. Von besonderem Interesse sind die Magnesiumsalze der L-Asparagin- und L-Glutaminsäure, die häufig als Applikationsform bevorzugt werden^[3,4]. Es bestehen Gründe für die Annahme, daß die beiden Aminodicarbonsäuren mit Magnesium schwache Komplexe bilden^[5,6], die für den Magnesiumtransport durch Membranen sowie über die Blut-Hirn-Schranke und über Gefäßbarrieren hinweg entscheidend sind. Zugleich aber wird das Magnesium-Ion nicht irreversibel komplexiert, sondern ist offenbar leicht wieder freizusetzen^[7].

Neben den durch Neutralisation von Mg(OH)₂, MgO oder MgCO₃ mit den freien Säuren leicht erhältlichen (aber strukturell noch nicht aufgeklärten) Salzen **1a** und **1b**^[8] spielen die Magnesiumhalogenid-aspartate bzw. -glutamate therapeutisch eine herausragende Rolle, denn es geht aus in-vivo-Versuchen hervor, daß z. B. mit der Zusammensetzung Mg:Cl:Asp(Glu)=1:1:1 optimale phy-

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dr. G. Müller, J. Riede
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
Dr. G. Manning, Dr. J. Helbig
Wissenschaftliche Abteilung der Verla-Pharm GmbH & Co. KG
D-8132 Tutzing