

- Sättigung. c) Vier Chromatographieschritte und Reihenfolge der angewendeten Systeme, Puffer: 10 mM Tris/HCl, pH 7.7: 1.) Ultrogel AcA 54 (50 × 2.5 cm). 2.) DEAE Trisacryl M, 0 – 0.2 M KCl. 3.) Bio-Gel HPHT, 0.15 M Kaliumphosphat, pH 7.7. 4.) FPLC Mono Q HR 5/5, 0 – 0.25 M NaCl. Ausbeute: 2.5 mg 1aP.
- [4] a) H. O. Dauner, G. Müller, *Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem.* 356 (1975) 1353; b) R. Deeg, H. P. Kriemler, K. H. Bergmann, G. Müller, *ibid.* 358 (1977) 339; c) G. Müller, K. D. Gneuss, H.-P. Kriemler, A. J. Irwin, A. I. Scott, *Tetrahedron (Suppl.)* 737 (1981) 81.
- [5] T. E. Podschun, G. Müller, *Angew. Chem.* 97 (1985) 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 46.
- [6] a) Spektroskopische Daten von 1: UV/VIS (H_2O): $\lambda_{\max} = 270 \text{ nm}$ ($\lg e = 4.54$), 317 (sh. 4.52), 329 (4.69), 376 (3.73), 395 (3.69), 497 (4.26), 524 (4.28); MS (FAB): m/z 881 ($M^+ + \text{H}$); b) Die Numerierung von 1 und 2 in Schema 1 erfolgte in Anlehnung an NMR-spektroskopische Studien [10]. Die Numerierung des tetrapyrrolischen Liganden entspricht der üblichen, die der peripheren Substituenten kann zu Verwechslungen führen, da C20 von Uroporphyrinogen III mitsamt der C20-Methylgruppe von Präcorrin 3 bei der Corrinringbildung eliminiert wird [7, 8]. Die mit 20 in Schema 1 bezifferte Methylgruppe an C1 ist jedenfalls durch S-Adenosyl-L-methionin während des Methylierungsprozesses eingeführt worden.
- [7] a) H. C. Uzar, A. R. Battersby, T. A. Carpenter, F. J. Leeper, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1987, 1689; b) A. I. Scott, H. J. Williams, N. J. Stolowich, P. Karuso, M. D. Gonzalez, G. Müller, K. Hlineny, E. Savvidis, E. Schneider, U. Traub-Eberhard, G. Wirth, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1897.
- [8] a) C. Nussbaumer, M. Imfeld, G. Wörner, G. Müller, D. Arigoni, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 78 (1981) 9; b) L. Mombelli, C. Nussbaumer, H. Weber, G. Müller, D. Arigoni, *ibid.* 78 (1981) 11; c) A. R. Battersby, M. J. Bushell, L. Jones, N. G. Lewis, A. Pfenniger, *ibid.* 78 (1981) 13.
- [9] Ni^{II}-1a: 1 μmol 1a + 2.5 μmol Ni(OAc)₂ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (2:1, v/v) 6 h unter Rückfluß, dann DC. UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} = 252 \text{ nm}$ (rel. Intensität = 0.93), 261 (sh. 0.82), 318 (sh. 0.87), 335 (1.00), 400 (sh. 0.29), 448 (0.53), 468 (sh. 0.46); MS (FAB): m/z 1036 ($M^+ + \text{H}$). Esterhydrolyse mit 2 M wässrigem Piperidin [5].
- [10] A. Bax, *J. Magn. Reson.* 53 (1983) 517.
- [11] V. Rutar, *J. Magn. Reson.* 58 (1984) 306.
- [12] W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2229.
- [13] G. Wagner, *J. Magn. Reson.* 55 (1983) 151.

CsNa₂(OH)₃ · 6H₂O: Strukturelle Differenzierung im Hydrat eines ternären Alkalimetallhydroxids**

Von Dietrich Mootz* und Heinz Rütter

Professor Dietrich Babel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Strukturen der meisten Hydrate von Hydroxiden der leichten Alkalimetalle sind schon vor einer Reihe von Jahren bestimmt worden^[1, 2]. In jüngerer Zeit wurden auch entsprechende Verbindungen der schweren Alkalimetalle^[3] sowie wasserfreie ternäre Alkalimetallhydroxide^[4] strukturell charakterisiert. Hydrate ternärer Alkalimetallhydroxide sind dagegen unseres Wissens noch nicht Gegenstand einer Strukturanalyse gewesen. In der Literatur wird nur eine derartige Phase erwähnt, welcher die Zusammensetzung CsOH · 2NaOH · 4H₂O zugeschrieben wurde^[5]. Die Kristallstrukturanalyse^[6] ergibt nun eindeutig, daß es sich bei dieser bei 46.5 °C kongruent schmelzenden Verbindung um ein Hexahydrat handelt, das durch Differenzierung sowohl zwischen den verschiedenen großen Kationen als auch zwischen den H₂O-Molekülen und OH[⊖]-Ionen^[7] in charakteristischer Weise geprägt ist.

In kristallinem CsNa₂(OH)₃ · 6H₂O sind die Na⁺-Ionen verzerrt oktaedrisch von den sechs H₂O-Molekülen koordiniert (Na-O-Abstände zwischen 2.275(3) und 2.688(3) Å).

[*] Prof. Dr. D. Mootz, Dipl.-Chem. H. Rütter

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr.-Jost-Henkel-Stiftung gefördert. Sie ist ein Teil der geplanten Dissertation von H. Rütter, Universität Düsseldorf.

Die Oktaeder sind über gemeinsame Flächen zu Säulen parallel zur kristallographischen b-Achse verknüpft. Diese sind nach dem Muster einer dichtesten Packung zylindrischer Stäbe^[8] angeordnet und über ein komplexes System von Wasserstoffbrücken mit den H₂O-Molekülen als zweifachen Protonendonatoren und den OH[⊖]-Ionen als vierfachen Protonenacceptoren miteinander verbunden (O···O-Abstände zwischen 2.633(4) und 2.798(4) Å). Jedes OH[⊖]-Ion überbrückt dabei zwei Oktaederkanten in benachbarten Säulen. Jede Säule umschließt mit je zwei weiteren und den einbezogenen OH[⊖]-Ionen in pseudo-trigonaler Anordnung insgesamt drei kleine und drei große Hohlräume, von denen der letztgenannte Typ in Abbildung 1 hervorgehoben ist. In die

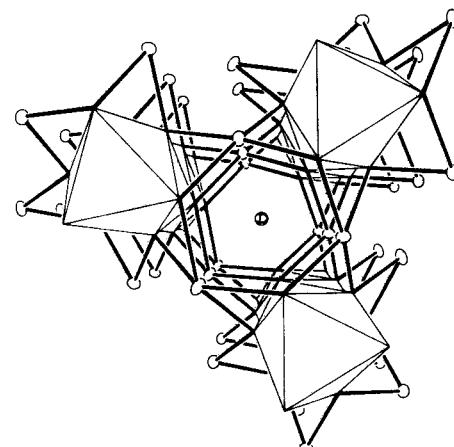


Abb. 1. Zentralprojektion der Struktur von CsNa₂(OH)₃ · 6H₂O gegen die b-Achse. (ORTEP [10], Schwingungsellipsoide mit 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ellipsoide ohne Äquatoren: OH[⊖]-Ionen, Ellipsoid mit Äquatoren: Cs⁺-Ion, dicke Linien: Wasserstoffbrücken). Dargestellt sind die pseudo-trigonale Anordnung dreier Säulen der flächenverknüpften Na(H₂O)₆-Oktaeder und die durch ihre Verbindung über die OH[⊖]-Ionen gebildeten, die Cs⁺-Ionen enthaltenden großen Hohlräume. Zur Komplettierung der drei kleinen Hohlräume ist je eine weitere – nicht abgebildete – Säule hinzuzunehmen.

kleinen Hohlräume ragen wahrscheinlich die H-Atome der OH[⊖]-Ionen, die in Übereinstimmung mit der allgemein geringen Protonendonatorstärke des OH[⊖]-Ions hier nicht an Wasserstoffbrücken beteiligt sind^[9]. Die großen Hohlräume schließen die Cs⁺-Ionen ein und können als längs der pseudo-dreizähligen Achse gestauchte Kuboktaeder aus neun H₂O-Molekülen und den drei OH[⊖]-Gruppen betrachtet werden (Abb. 2). Die zwölf Cs-O-Abstände in dieser Koordination betragen 3.287(3) bis 3.981(3) Å; der nächst-längere folgt aber bereits bei 4.113(3) Å.

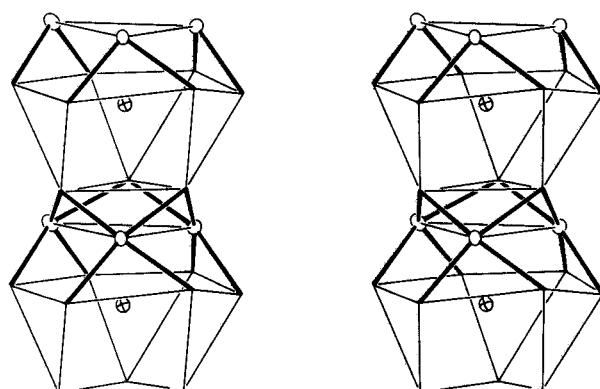


Abb. 2. Stereobild zweier längs der pseudo-dreizähligen Achse aufeinanderfolgender Koordinationspolyeder (Kuboktaeder) um die Cs⁺-Ionen (dicke Linien: Wasserstoffbrücken). Weitere Erläuterungen: siehe Abbildung 1.

Auch in den höheren Hydraten von NaOH sind die OH⁻-Ionen nicht an die kleinen, harten Na⁺-Ionen koordiniert^[2], was allgemein mit der erniedrigten Ladungsdichte der OH⁻-Ionen als Folge mehrfacher Protonenacceptorfunktion in Wasserstoffbrücken zusammenhängt. Umgekehrt sind in der Titelverbindung bei der Koordination des großen, weicheren Cs⁺-Ions zwei der OH⁻-Ionen mit Cs-O-Abständen von 3.287(3) und 3.296(3) Å die nächsten Nachbarn, und auch das dritte, das nach fünf H₂O-Molekülen folgt, ist mit 3.542(3) Å noch ziemlich fest gebunden.

Eingegangen am 28. September 1989,
ergänzte Fassung am 9. April 1990 [Z 3567]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummer:
CsNa₂(OH)₃ · 6H₂O, 128112-95-8.

- [1] P. A. Agron, W. R. Busing, H. A. Levy, *Winter Meet. 1972 Am. Crystallogr. Assoc. Albuquerque (NM), Collect. Abstr.*, S. 52; J. A. Wunderlich, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 81 (1958) 287; G. Beurskens, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 924; P. Hemily, *C.R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, 236 (1953) 1579.
- [2] R. Seidel, *Dissertation*, Universität Düsseldorf 1988.
- [3] H. Jacobs, T. Tacke, J. Kockelkorn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 516 (1984) 67; H. Jacobs, A. Scharday, *ibid.* 565 (1988) 34; H. Jacobs, B. Harbrecht, P. Müller, W. Bronger, *ibid.* 491 (1982) 154.
- [4] H. Jacobs, A. Scharday, B. Harbrecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 555 (1987) 43.
- [5] L. A. Sadokhina, V. V. Otdel'nov, G. V. Zimina, S. B. Stepina, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* 25 (1980) 1266.
- [6] Große, farblose Säulen der Titelverbindung wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels Wasser erhalten; Raumgruppe *Pca2₁*; $a = 13.951(3)$, $b = 6.089(1)$, $c = 12.508(3)$ Å, $V = 1062.6$ Å³, $Z = 4$; Siemens-Stoe-AED2, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphit-Monochromator, Meßbereich $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$, 2430 gemessene symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 2202 mit $F > 4\sigma(F)$, Absorptionskorrektur mit ψ -Scan, $R = 0.026$, $R_w = 0.040$. Bedingt durch die stark streuenden Cs-Atome konnten die H-Atome nicht eindeutig lokalisiert werden; eine Neutronenbeugungsuntersuchung ist geplant. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54521, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Auch ohne die nicht eindeutig bestimmten H-Atompositionen ist die für die nachfolgende Strukturbeschreibung getroffene Zuordnung von H₂O und OH⁻ praktisch zwangsläufig.
- [8] M. O'Keeffe, S. Andersson, *Acta Crystallogr. Sect. A* 33 (1977) 914.
- [9] Ein zur Überprüfung dieses Befundes geeignetes IR-Spektrum der Substanz konnte wegen Schwierigkeiten bei der Probenbereitung bisher nicht erhalten werden. In der Struktur treten aber außer den O···O-Abständen, die bereits Wasserstoffbrücken zugeordnet wurden (siehe Text), keine weiteren mit OH⁻-Ionen unter 3.385(5) Å auf.
- [10] C. K. Johnson, *ORTEP II, Report ORNL-5138*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge (TN) 1976.

Gläsern und Keramiken eingesetzt, obwohl diese Methoden in vielen Fällen noch immer schlecht aufgelöste Spektren und relativ uninformative Ergebnisse liefern. Dies ist z. B. häufig der Fall in den glasigen und kristallinen Metallphosphiden und Phosphorchalcogenid-Systemen, die wir wegen ihrer Bedeutung in der Infrarotoptik und der Halbleitertechnologie untersuchen.

Es ist wohlbekannt, daß sich der Informationsgehalt von Festkörper-NMR-Spektren durch Doppelresonanz-Experimente erheblich steigern läßt. So nutzen z. B. Kreuzpolarisations- und Protonenspinentkopplungsmethoden die Wechselwirkungen zwischen ¹H (in einigen Fällen ¹⁹F) und „Heterokernen“ wie ¹³C, ²⁹Si und ¹⁵N sowohl zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit als auch zur Zuordnung von Signalen^[1]. Obwohl es wünschenswert wäre, derartige Techniken auch bei keramischen Materialien, die keine Protonen enthalten, anzuwenden, sind Versuche in dieser Richtung nur selten durchgeführt worden und haben sich im wesentlichen auf Spin-Echo-Doppelresonanz(SEDOR)-Experimente an statischen Proben beschränkt^[2-5].

Die hier vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen die Vorteile heteronuklearer ³¹P-Spinentkopplung in der MAS-NMR-Spektroskopie seltener Heterokerne wie ¹¹³Cd und ⁷⁷Se. Abbildung 1 zeigt ¹¹³Cd-NMR-Spektren der halbleitenden Verbindung CdGeP₂, die in der Chalcopyritstruktur kristallisiert. Hier limitieren dipolare ¹¹³Cd-³¹P-Wechselwirkungen die Auflösung der einfachen ¹¹³Cd-MAS-NMR-Spektren (Abb. 1a); in Analogie zum Fall ¹H-¹³C, der von Maricq und Waugh ausführlich diskutiert wurde^[6], hat die begrenzte Auflösung ihre Ursache in den starken ³¹P-³¹P-Wechselwirkungen, aufgrund derer die heteronukleare ¹¹³Cd-³¹P-Wechselwirkung zur homogenen Linienverbreiterung beiträgt. Da die Ausmittelung derartiger Verbreiterungsmechanismen sehr hohe Rotationsfrequenzen relativ zur Linienbreite erfordert, überrascht es nicht, daß die Resonanz bei einer Rotationsfrequenz von 5 kHz immer noch

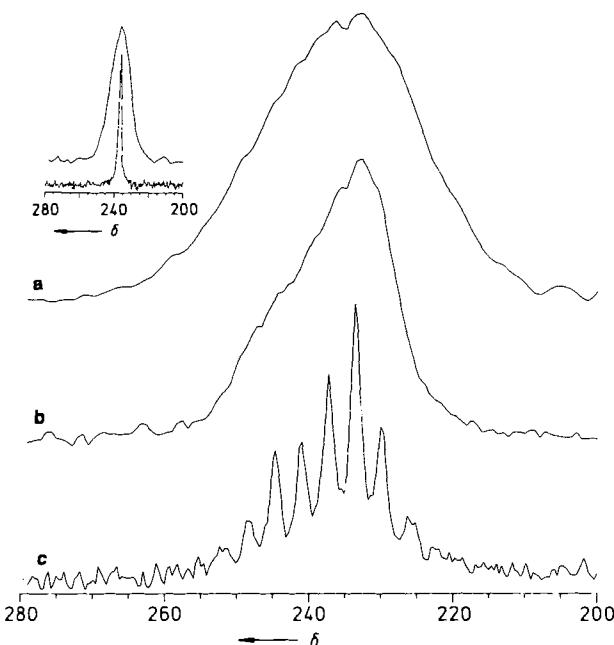


Abb. 1. 66.70 MHz ¹¹³Cd-NMR-Spektren von kristallinem CdGeP₂, 7 µs-90°-Impulse, 15 min Triggerzeit. a) Einfaches ¹¹³Cd-MAS-NMR-Spektrum (Rotationsfrequenz 0.25 kHz); dieses Spektrum gleicht dem der nichttrottierenden Probe. b) ¹¹³Cd{³¹P}-Doppelresonanz-NMR-Spektrum (nichttrottierende Probe). c) ¹¹³Cd{³¹P}-MAS-Doppelresonanz-NMR-Spektrum (Rotationsfrequenz 0.25 kHz). Der Ausschnitt im oberen Teil zeigt den Vergleich zwischen Einfach- und Doppelresonanz-NMR-Spektrum (oben bzw. unten) bei einer Rotationsfrequenz von 5.0 kHz.

Heteronukleare X-Y-Spinentkopplung in der hochauflösenden NMR-Spektroskopie anorganischer Festkörper **

Von Robert Maxwell, David Lathrop, Deanna Franke
und Hellmut Eckert *

Festkörper-NMR-spektroskopische Methoden mit schneller Probenrotation unter dem magischen Winkel (magic angle spinning, MAS) werden immer häufiger zur Klärung von Strukturproblemen in anorganischen Materialien wie

[*] Prof. Dr. H. Eckert, R. Maxwell, D. Lathrop, D. Franke
Department of Chemistry
University of California, Santa Barbara
Santa Barbara, CA 93106 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem ACS Petroleum Research Fund gefördert.