

gen isotropen thermischen Auslenkungsparametern „rcitend“). Die Verfeinerung von 101 Parametern führte zu $R_w = 0.042$ ($R = 0.058$) unter Verwendung der $\sigma(F_0)$ -²-Gewichtung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [10] Diese Bindung ist kürzer als die bekannte Cu-C-Bindungen: a) G. Nardin, L. Randaccio, E. Zangrandi, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *74*, C23: Cu-C = 1.962(15) Å in $[\{Cu(CH_3)_2P(CH_2)_2\}_2]$; b) A. Toth, G. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1599: Cu-C = 1.918(2) Å in $[Cu_2(\mu-Cl)_2\{(p-CH_3C_6H_4)NC\}_4]$; c) H. Schmidbaur, C. E. Zybill, G. Müller, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 729; Cu-C 1.906(2) Å in $[Cu(Cl)C(PPh_3)_2]$.
- [11] Bekannte Cu-Cl-Bindungslängen sind ähnlich: a) G. Müller, C. Krüger, C. Zybill, H. Schmidbaur, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, *40*, 1141: Cu-Cl = 2.113(1) Å in $[Cu(Cl)C(PPh_3)_2]$; b) J. S. Thompson, J. F. Whitney, *ibid.* **1984**, *40*, 756: Cu-Cl = 2.155(1) Å in $[Cu(HBpz_3)(C_6H_{10})CuCl]$, HBpz₃ = Hydrotris(1-pyrazolyl)borat.
- [12] Der Bindungswinkel ist größer als der N-Cu-Cl-Winkel von 159.24(4)° in $[Cu(HBpz_3)(C_6H_{10})CuCl]$ (siehe [11b]) und kleiner als der C-Cu-Cl-Winkel von 178.2(1)° in $[Cu(Cl)C(PPh_3)_2]$ (siehe [11a]).
- [13] Der Abstand von 2.905 Å ist zu groß, um von einer Dreifachkoordination des Kupfers zu sprechen. a) P. C. Healy, J. D. Kildea, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1989**, *42*, 137: Cu-Cl = 2.177(3), 2.475(3), 2.168(3) und 2.510(3) Å in $[(oha)CuCl_2Cu(oha)]$, oha = 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydroacridin; b) siehe auch [11a], Cu-Cl 2.618(1) Å in $[Cu(HBpz_3)(C_6H_{10})CuCl]$.

mosphäre am ehesten durch Messungen in quellenfernen Gebieten verifizieren. Ein Luft/Wasser-Gleichgewicht für die Verteilung der als Insektizide eingesetzten Hexachlorcylohexane^[3] im Arktischen Ozean wie auch im östlichen Nordpazifik wurde bereits diskutiert^[4]. Wir haben die Gehalte von α - und γ -Hexachlorcyclohexan (HCH), Pentachlormethoxybenzol (Pentachloranisol, PCA) und Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol (TMB) in Luft und Wasser des Nord- und Südatlantiks gemessen (Abb. 1), wobei auf eine Mittelwertbildung bewußt verzichtet wurde, um die den Einzelergebnissen inneliegenden Informationen nicht zu verlieren.

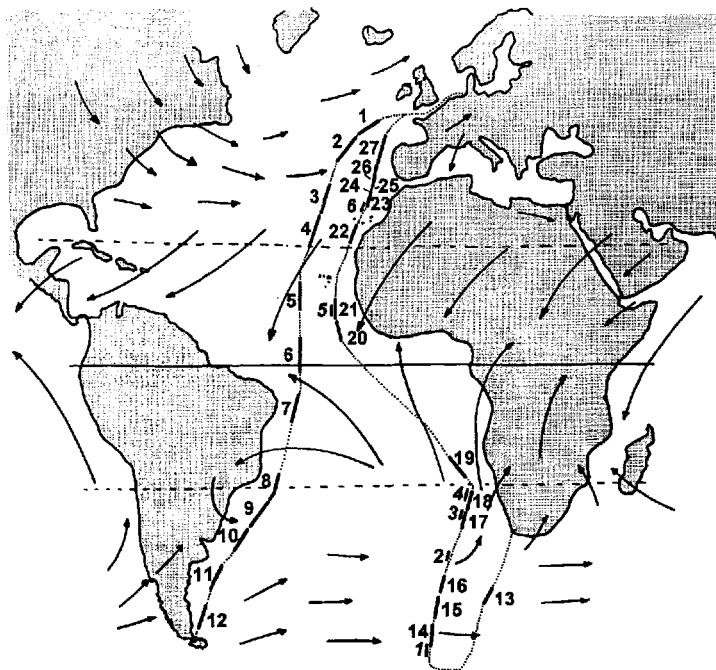


Abb. 1. Bereiche der Probenahme von Luftproben (1–27) und Wasserproben (1–6) im Atlantischen Ozean auf Nord/Süd-Traversen des Forschungsschiffes „Polarstern“. Die Luftproben 1–12 wurden im Herbst 1990 auf dem Fahrtabschnitt ANT IX/1 von Bremerhaven nach Punta Arenas (Chile) genommen, die Luftproben 13–27 sowie die Wasserproben 1–6 im Frühjahr 1991 auf dem Fahrtabschnitt ANT IX/4 von Kapstadt nach Bremerhaven. Die Hauptwindrichtungen sind durch Pfeile markiert.

Die Gleichgewichtsverteilung von schwerflüchtigen Organochlorverbindungen zwischen Atmosphäre und Oberflächenwasser im Atlantischen Ozean**

Jörn Schreitmüller und Karlheinz Ballschmiter*

Das Verteilungsverhalten von Chemikalien in der Umwelt wird mit mehreren Unit-world-Ansätzen beschrieben^[1], von denen der Fugazitätsansatz von Mackay der grundlegendste ist^[2]. Dieses Modell führt die Verteilung einer Substanz auf das Bestreben zurück, in allen beteiligten Umweltkompartimenten das gleiche chemische Potential und damit ein thermodynamisches Gleichgewicht zu erreichen.

Für das Vorkommen von anthropogenen oder biogenen Spurenstoffen in der marinen Atmosphäre sind drei Zustände, die ineinander übergehen können, zu diskutieren: 1. ein durch variierende Einträge über den Luftpfad zeitlich und räumlich schwankender Gehalt (Schlierenmodell), ein Beispiel dafür sind die kurzfristigen, starken Einträge von α - wie auch γ -Hexachlorcyclohexan in der Nordhemisphäre, 2. ein durch annähernd konstanten Eintrag über den Luft- oder Wasserpfad gegebener Steady-state – Nichtgleichgewichtszustand mit dem Ozean als Senke oder Quelle (Flußmodell), 3. eine temperaturabhängige Gleichgewichtsverteilung zwischen Oberflächenwasser und Atmosphäre mit nur differentiallem Eintrag über den Luft- oder Wasserpfad (Gleichgewichtsmodell). Bei einem ständigen Nachlauf aus unterschiedlichsten Quellen und einer langsamen Gleichgewichtseinstellung lässt sich ein mögliches thermodynamisches Gleichgewicht zwischen ozeanischem System und At-

mosphäre am ehesten durch Messungen in quellenfernen Gebieten verifizieren. Ein Luft/Wasser-Gleichgewicht für die Verteilung der als Insektizide eingesetzten Hexachlorcylohexane^[3] im Arktischen Ozean wie auch im östlichen Nordpazifik wurde bereits diskutiert^[4]. Wir haben die Gehalte von α - und γ -Hexachlorcyclohexan (HCH), Pentachlormethoxybenzol (Pentachloranisol, PCA) und Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol (TMB) in Luft und Wasser des Nord- und Südatlantiks gemessen (Abb. 1), wobei auf eine Mittelwertbildung bewußt verzichtet wurde, um die den Einzelergebnissen inneliegenden Informationen nicht zu verlieren.

Die Rückführung eines weiträumigen meridionalen Gradierten von Organochlorverbindungen in der unteren Atmosphäre auf ein temperaturregulierte, thermodynamisch bestimmtes Gleichgewicht des Luft/Wasser-Austausches wird im folgenden erstmals beschrieben. Außerdem wird zum ersten Mal die Belastung des Südatlantiks mit obigen Verbindungen dokumentiert.

* Prof. Dr. K. Ballschmiter, Dipl.-Chem. J. Schreitmüller
Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie der Universität
D-89069 Ulm
Telefax: Int. + 731/502-2763

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken dem Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven, für die gewährte Unterstützung.

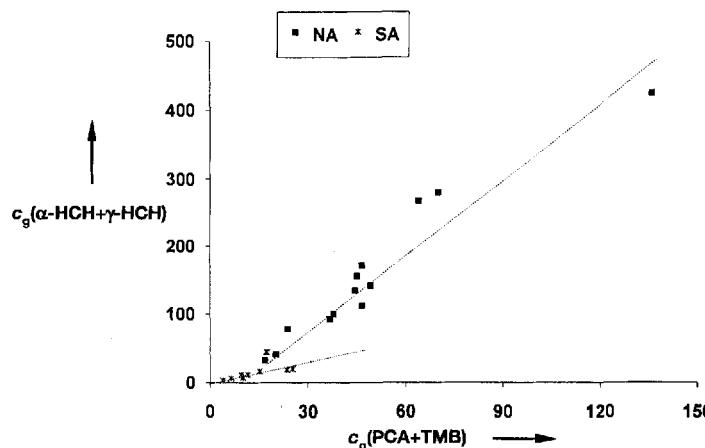


Abb. 2. Korrelation der Summen der Konzentrationen c_g [pg m⁻³] von α - und γ -HCH mit denen von Pentachlormethoxybenzol und Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol in der Troposphäre des Atlantischen Ozeans. NA: Nordatlantik, SA: Südatlantik

Für die Temperaturabhängigkeit einer Gleichgewichtskonstanten K gilt allgemein die Beziehung (1), wobei ΔG die Gibbs-Verteilungsenergie, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur ist.

$$\ln K = -\Delta G (RT)^{-1} \quad (1)$$

Für die Gleichgewichtsverteilung zwischen Atmosphäre und Oberflächenwasser, die durch den Gas/Wasser-Verteilungskoeffizienten $K_{gw} = a_g a_w^{-1} = f_g c_g (f_w c_w)^{-1}$ (mit a_g , a_w : Aktivitäten in der Gas- bzw. Wasserphase; f_g , f_w : Aktivitätskoeffizienten;

c_g , c_w Konzentrationen) beschrieben wird, gilt danach Gleichung (2) mit ΔH_{gw} = Gas/Wasser-Verteilungsenthalpie, ΔS_{gw} = Gas/Wasser-Verteilungsentropie.

$$\ln K_{gw} = -\Delta H_{gw} (RT)^{-1} + \Delta S_{gw} R^{-1} \quad (2)$$

Gleichung (2) lässt sich bei Annahme von $f_g, f_w = 1$ umformen in die Gleichungen (3.1) und (3.2), wobei $A = -\Delta H_{gw} R^{-1}$ und $B = \Delta S_{gw} R^{-1}$ ist.

$$\ln c_g = -\Delta H_{gw} (RT)^{-1} + \Delta S_{gw} R^{-1} + \ln c_w \quad (3.1)$$

$$\ln c_g = A T^{-1} + B + \ln c_w \quad (3.2)$$

Bei einem Wert des Gas/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{gw} von $< 10^{-2}$ ist die Änderung der Konzentration im Wasser durch Verdampfung oder Absorption als Folge der Temperaturabhängigkeit von K_{gw} nicht messbar. Nimmt man eine nahezu konstante Konzentration im Oberflächenwasser an, so erhält Gleichung (3.2) die Form (3.3) mit $C = \Delta S_{gw} R^{-1} + \ln c_w \approx$ konstant. Die Steigung der durch lineare Regression erhaltenen Geraden entspricht dabei $-\Delta H_{gw} R^{-1}$, der Achsenabschnitt $\Delta S_{gw} R^{-1} + \ln c_w$. Unterschiedliche Gehalte im Wasser machen sich bei Vorliegen eines Verteilungsgleichgewichts und bei gleicher Verteilungsenthalpie als parallele Geraden bemerkbar [Gl. (3.1)]. Bei einer Auftragung von $\ln c_g$ gegen den Kehrwert der mittleren Temperatur des Oberflächenwassers in Kelvin ergeben sich für die untersuchten Verbindungen für den Südatlantik die in den Abbildungen 3a–d dargestellten Zusammenhänge. Es wurden alle Luftproben aufgetragen, die auf den

$$\ln c_g = AT^{-1} + C \quad (3.3)$$

tenen Geraden entspricht dabei $-\Delta H_{gw} R^{-1}$, der Achsenabschnitt $\Delta S_{gw} R^{-1} + \ln c_w$. Unterschiedliche Gehalte im Wasser machen sich bei Vorliegen eines Verteilungsgleichgewichts und bei gleicher Verteilungsenthalpie als parallele Geraden bemerkbar [Gl. (3.1)]. Bei einer Auftragung von $\ln c_g$ gegen den Kehrwert der mittleren Temperatur des Oberflächenwassers in Kelvin ergeben sich für die untersuchten Verbindungen für den Südatlantik die in den Abbildungen 3a–d dargestellten Zusammenhänge. Es wurden alle Luftproben aufgetragen, die auf den

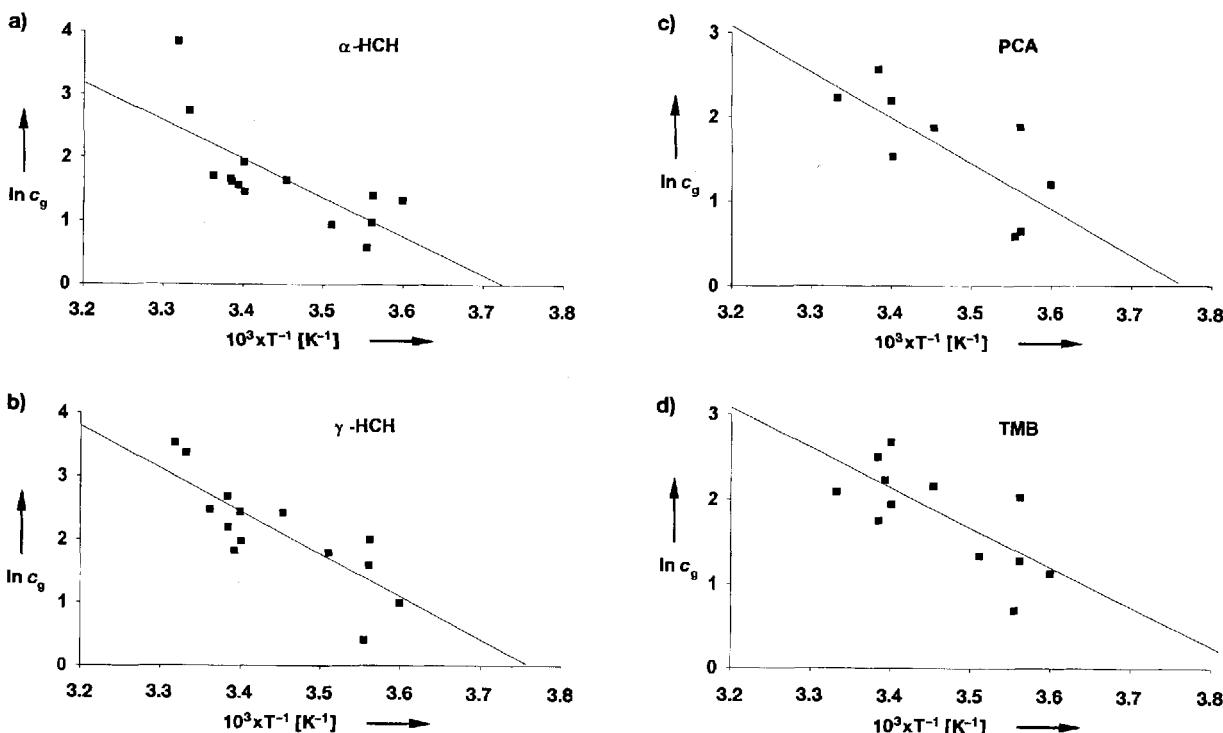


Abb. 3. Zusammenhang zwischen den Konzentrationen c_g [pg m⁻³] von α -HCH (a), γ -HCH (b), Pentachlormethoxybenzol (c) und Tetrachlor-1,4-dimethoxybenzol (d) in der Grundsicht der Troposphäre des Südatlantiks (Luftproben 6–12 und 13–19 aus Abb. 1) und dem Kehrwert der mittleren Wassertemperatur bei der jeweiligen Probenahme der Luftproben. Lineare Regressionen: a) $\ln c_g = -6170 \times T^{-1} + 22.94$, $r = -0.73$; b) $\ln c_g = -7130 \times T^{-1} + 26.68$, $r = -0.82$; c) $\ln c_g = -5380 \times T^{-1} + 20.31$, $r = -0.75$; d) $\ln c_g = -4730 \times T^{-1} + 18.20$, $r = -0.72$.

beiden Fahrten der „Polarstern“ südlich der durch das Aufeinandertreffen von Nordost- und Südostpassat gebildeten, hochreichenden intertropischen Konvergenzzone (ITCZ)^[1] genommen wurden. Es zeigt sich, daß für den Südatlantik von einer weitgehend gleichmäßigen Verteilung der vier Verbindungen im Wasser ausgegangen werden kann.

Abweichungen von der Linearität nach Gleichung (3.3) ergeben sich zum einen durch eine noch nicht vollständige Gleichgewichtseinstellung. Dies kann z.B. der Fall sein, wenn Luftmassen aus kälteren oder wärmeren Regionen schnell heranströmen und eine Gleichgewichtseinstellung mit dem Wasser die zu geringen oder zu hohen Gehalte in der Luft noch nicht ausgeglichen hat. Zum anderen führen Wechselwirkungen in der Wasserphase, die zur Minderung der Aktivitäten, $a_w = f_w c_w$ mit $f_w < 1$, führen, wie auch merkliche Schwankungen in den Konzentrationen im Oberflächenwasser selbst zu scheinbaren Abweichungen vom Gleichgewichtszustand, da dann die Voraussetzungen für Gleichung (3.3) nicht mehr gegeben sind. Trotz dieser grundsätzlichen Einflußgrößen kommt der über einen weiten Bereich des Südatlantiks erhaltene Zusammenhang für alle vier untersuchten Verbindungen einem linearen Verhalten nach Gleichung (3.3) überraschend nahe.

Aus den Steigungen der Geraden wurde ΔH_{gw} bestimmt und mit experimentell gemessenen Werten^[8] verglichen (Tabelle 1). Die aus unseren Umweltmessungen für die HCH-Isomere berechneten Daten entsprechen in guter Näherung den experimentell im Labor bestimmten Werten für die Verteilungenthalpien.

Tabelle 1. Vergleich von aus Umweltmessungen im Südatlantik berechneten Verteilungenthalpien mit experimentell bestimmten Verteilungenthalpien [8]. Für die Chlormethoxybenzole konnten den berechneten Werten noch keine Labordaten gegenübergestellt werden.

	K_{gw} (20 °C, Meer- wasser [8])	ΔH_{gw} [a] (Südatlantik) [kJ mol ⁻¹]	ΔH_{gw} [b] (Labor [8]) [kJ mol ⁻¹]
α -HCH	3.2×10^{-3}	51 ± 11	55 ± 4
γ -HCH	2.4×10^{-3}	59 ± 11	52.5 ± 5.5
TMB		38 ± 11	
PCA		45 ± 11	

[a] Die Abweichung ergibt sich bei einem statistischen Fehler der Analysenergebnisse von $\pm 20\%$. [b] Die Werte wurden aus den in [8] angegebenen Henry-Konstanten (Meerwasser zwischen 0.5 und 23 °C) berechnet.

Die Gehalte in Luft wurden ferner den Gleichgewichtskonzentrationen gegenübergestellt, die durch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der untersuchten Substanzen definiert werden. Aus den gemessenen Gehalten in sechs Wasserproben und den experimentell bestimmten Werten für K_{gw} der HCH bei der jeweiligen Wassertemperatur^[8] wurden deren Gleichgewichtskonzentrationen in der Luft berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 dargestellt. Hierbei sind nur die Luftproben berücksichtigt, die im gleichen Fahrtabschnitt wie die Wasserproben genommen wurden („Polarstern“ ANT IX/4 von Kapstadt nach Bremerhaven, Luftproben 13–27, Wasserproben 1–6). In der Nordhemisphäre sind die für α -HCH aus den Wasserproben berechneten Gleichgewichtswerte in der Luft niedriger als die gemessenen, d.h. das Oberflächenwasser ist bezogen auf α -HCH deutlich untersättigt^[9]. Es findet neben dem Abbau durch OH-Radikale (Lebensdauer $\tau_{OH} = 26$ d^[10]) ein Netto-Austrag dieser Verbindung aus der Atmosphäre durch Gasdiffusion statt. In der Südhemisphäre dagegen be-

steht zwischen Luft- und Oberflächenwasser- α -HCH weitgehend ein Gleichgewicht. Das Oberflächenwasser fungiert dabei als Quelle und gleicht die Minderung in der Atmosphäre durch den Abbau durch OH-Radikale aus. Für γ -HCH ist das Luft/Wasser-System im Nordatlantik – mit Ausnahme der Bereiche, die durch einen starken kontinentalen Eintrag von γ -HCH charakterisiert sind – dem Gleichgewichtszustand nahe, im Südatlantik hat sich wie für α -HCH ein Luft/Wasser-Gleichgewicht eingestellt. Für beide HCH-Isomere muß die Einstellung des Luft/Wasser-Gleichgewichts schneller sein als der Austrag durch den Abbau durch OH-Radikale.

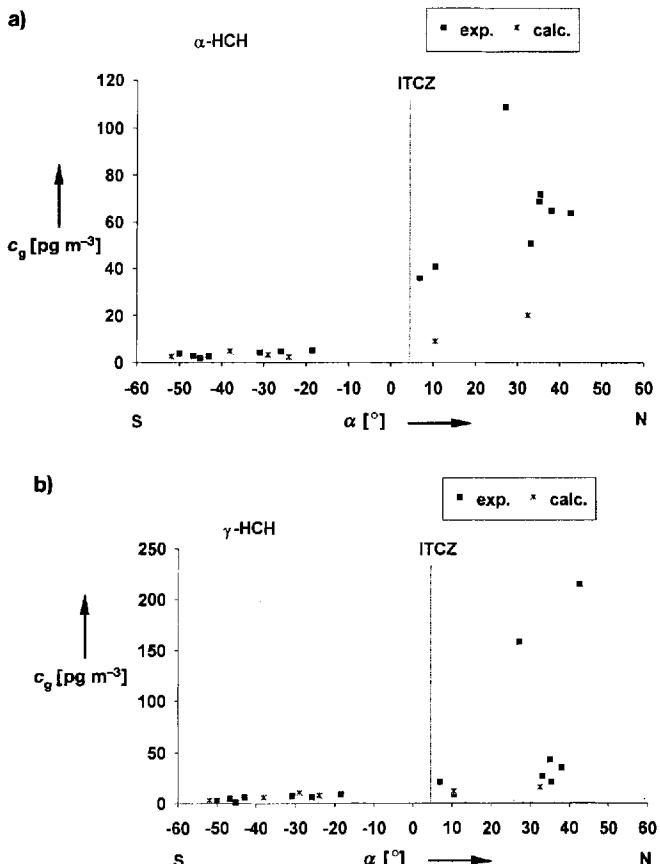


Abb. 4. Vergleich von gemessenen Konzentrationen c_g von α -HCH (a) und γ -HCH (b) in der Grundsicht der Troposphäre im Atlantik (Luftproben 13–27) mit berechneten Konzentrationen, die aus den Wasserproben 1–6 mit experimentell bestimmten, temperaturbezogenen Gas/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{gw} (aus Lit. [8]) erhalten wurden. exp.: gemessene Konzentrationen, calc.: berechnete Konzentrationen, α = Breitengrad.

Der Nachweis eines im Sinne der klassischen Thermodynamik temperaturregulierten Gleichgewichts von anthropogenen Umweltchemikalien zwischen der Atmosphäre und dem Oberflächenwasser für die globalen Dimensionen des Südatlantiks hat weitreichende praktische Konsequenzen für die Beurteilung gemessener Gehalte anthropogener wie auch biogener Spurenstoffe in der marinen Atmosphäre der Südhemisphäre und darüber hinaus. Aktuelle Einträge belasteter Luft von den Kontinenten wie auch von niederbelasteter oder unbelasteter Luft aus dem Rücklauf aus der Stratosphäre im Bereich der subtropischen Hochdruckzonen wären als Abweichungen von den Gleichgewichtskonzentrationen bis zur Relaxation des gestör-

ten Luft/Wasser-Gleichgewichts erkennbar^[11]. Darüber hinaus wird die langfristige Rolle der Ozeane als Depot und als Quelle für den Eintrag in die Atmosphäre deutlich. Die Ergebnisse zeigen, daß mit richtigen und signifikanten Daten – eine Grundforderung der Umsetzung des Analytischen Prozesses der modernen Analytischen Chemie – für die globale Umweltchemie allgemeine chemische Beziehungen deutlich werden. Sie wird damit auf der Basis von Tatsachen modellierbar und somit in Teilbereichen vorhersagbar.

Experimentelles

Einzelheiten der Probenahme an Bord der „Polarstern“ auf Fahrten von Bremerhaven nach Punta Arenas (Chile) 1990 (Luftproben 1–12) und von Kapstadt nach Bremerhaven 1991 (Luftproben 13–27, Wasserproben 1–6) finden sich in Lit. [12]. [13]. Die Probenahmeregionen sind in Abbildung 1 wiedergegeben.

Weitere Einzelheiten zur Bestimmung der atmosphärischen Spurenstoffe durch hochvolumige Probenahme (500–1000 m³) unter Adsorption an vorgereinigtem Kieselgel sowie Probenaufarbeitung unter strenger Kontrolle einer möglichen Kontamination, Vortrennung durch Absorptionsflüssigkeitschromatographie sowie Trennung und Nachweis durch hochauflösende Kapillar-Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetection (HRGC-ECD) sind in Lit. [13] beschrieben. Die Hexachlorcyclohexane im Oberflächenwasser wurden nach einer in Lit. [14] beschriebenen Methode analysiert (Adsorption an vorgereinigtem Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer (XAD-2), Probenaufarbeitung und Bestimmung mit HRGC-ECD) [12].

Eingegangen am 30. September 1993 [Z 6382]

- [1] K. Ballschmiter, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 501–528; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 487–515. Diese Übersicht ermöglicht den Zugang zu einem weiten Spektrum der in diesem Zusammenhang interessierenden Literatur.
- [2] D. Mackay, *Multimedia Environmental Models: the Fugacity Approach*, Lewis Publishers, Chelsea, MI, USA, 1991; D. Mackay, S. Paterson, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 427–436.
- [3] *Lindan-Informationen über einen Wirkstoff* (Hrsg.: Centre International d'Etudes du Lindan (C.I.E.L.)), Schillinger, Freiburg, 1983.
- [4] D. A. Hinckley, T. F. Bidleman, C. P. Rice, *J. Geophys. Res.* **1991**, *96*, 7201–7213; W. E. Cotham, T. F. Bidleman, *Chemosphere* **1991**, *22*, 165–188; D. A. Kurtz, E. L. Atlas in *Long Range Transport of Pesticides* (Hrsg.: D. A. Kurtz), Lewis Publishers, Chelsea, MI, USA, 1990, S. 143–160.
- [5] K. Rango Rao, *Pentachlorophenol: Chemistry, Pharmacology and Environmental Toxicology*, Plenum, New York, 1978, S. 402; *Stoffbericht Pentachlorphenol*, (Hrsg.: Gesellschaft Deutscher Chemiker, Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA)), VCH, Weinheim, 1986, S. 55–64.
- [6] *Stoffbericht Hexachlorbenzol* (Hrsg.: Gesellschaft Deutscher Chemiker, Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA)), S. Hirzel, Stuttgart, 1993, im Druck.
- [7] R. Engst, R. M. Macholz, M. Kujawa, *Res. Rev.* **1977**, *68*, 59–90.
- [8] J. R. Kucklick, D. A. Hinckley, T. F. Bidleman, *Mar. Chem.* **1991**, *34*, 197–209.
- [9] Diese Ergebnisse modifizieren und verfeinern die im Grundsatz gleichen Aussagen für den Nordatlantik von H. Iwata, S. Tanabe, N. Sakai, R. Tatsukawa, *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 1080–1098.
- [10] Berechnet für eine mittlere Konzentration von 1.5×10^6 OH-Radikalen pro cm³ und eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für α - und γ -HCH von 0.6×10^{-12} cm³ s⁻¹ (C. Zetsch, *Z. Umweltchem. Ökotoxikol.* **1991**, *3*, 59–64).
- [11] Der Massenfluß in der Atmosphäre und im globalen ozeanischen System wird bisher nur wenig in die Diskussion der Ausbreitung von organischen Spurenstoffen eingebettet [1]. Der Austausch von Luftmassen zwischen Troposphäre und Stratosphäre wird auch oft unterschätzt (E. R. Reiter, *Rev. Geophys. Space Phys.* **1975**, *13*, 459–474). Für den östlichen Südpazifik könnte über Messung der Gehalte in der Luft in einem genügend weiten Bereich im Verlauf der Küste von Chile überprüft werden, ob ein dem Südatlantik gleichartiges temperaturreguliertes Luft/Wasser-Gleichgewicht vorliegt. Die weiträumigen Gehalte im Oberflächenwasser ließen sich dann allein aus den Luftwerten berechnen. Das von uns „Ulmer 4-W-Ansatz“ – Was, Wieviel, Wo, Warum – genannte Konzept einer globalen Umweltchemie, die auf der Basis einer leistungsfähigen Analytischen Chemie die Chemie der untersuchten Verbindungen und die globalen Massenflußphänomene zu verbinden sucht, ist mit den hier geschilderten Ergebnissen beispielhaft bestätigt.
- [12] J. Schreitmüller, Dissertation, Universität Ulm, 1994.
- [13] R. Wittlinger, K. Ballschmiter, *Chemosphere* **1987**, *16*, 2497–2513; J. Schreitmüller, K. Ballschmiter, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, *348*, 226–239.
- [14] W. Krämer, Dissertation, Universität Ulm, 1987.

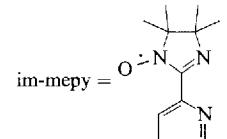
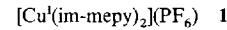
Starke, über ein diamagnetisches Cu^I-Ion vermittelte ferromagnetische Austauschwechselwirkungen zwischen Iminonitroxid-Liganden in [Cu^I(im-mepy)₂](PF₆)**

Hiroki Oshio*, Takashi Watanabe, Akihiro Ohto, Tasuku Ito* und Umpei Nagashima

Molekulare Einheiten mit inter- oder intramolekularen ferromagnetischen Wechselwirkungen sind unverzichtbar für den Aufbau von molekularen Ferromagneten. Um bei hoher Temperatur eine magnetische Ordnung zu erzielen, sind starke ferromagnetische Wechselwirkungen nötig. Diese pflanzen sich dann fort, wenn die magnetischen Orbitale orthogonal zueinander sind^[1]. Mit einer orthogonalen Anordnung der paramagnetischen Baueinheiten gelang es, die Spins paramagnetischer Verbindungen wie Cu^{II}-V=O^{IV}^[2] und Cr^{III}-Ni^{III}-Komplexe parallel auszurichten und damit ferromagnetische Wechselwirkungen zu erzielen^[3]. Nach diesem Konzept wurde kürzlich auch beim Aufbau diamagnetischer Metallkomplexe mit organischen Radikalen verfahren: In Ti^{IV}^[4] und Ga^{III}-Semichinon-Komplexen^[5] zeigen die Liganden ferromagnetische Austauschwechselwirkungen, und Messungen der magnetischen Suszeptibilität ergaben Austauschkopplungskonstanten J von -56 cm^{-1} ($H = JS_1S_2$) bzw. 7.8 cm^{-1} ($H = -2JS_1S_2$).

Die intensiv untersuchten Metallkomplexe mit den erstmals von Ullman et al. hergestellten Nitronylnitroxid- und Iminonitroxid-Radikalen^[6] als Liganden sind paramagnetisch, und einige von diesen Komplexen zeigen spontane Magnetisierung^[7]. Cu^I-Ionen bevorzugen eine tetraedrische Koordinationsgeometrie^[8]; wenn also zwei zweizähnige radikalische Liganden die tetraedrische Koordinationssphäre aufbauen, schließen zwei Ebenen der beiden Liganden einen Diederwinkel von 90° ein (oder zwei magnetische Orbitale der radikalischen Liganden stehen orthogonal zueinander), und eine ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den beiden Liganden sollte auftreten. Wir berichten nun über eine recht starke Wechselwirkung dieses Typs zwischen zwei Iminonitroxid-Liganden im Cu^I-Komplex **1**.

Zur Darstellung von **1** wurde eine Lösung von 0.32 g [Cu^I(CH₃CN)₄](PF₆)^[9] in 25 mL Ethanol unter Stickstoff mit 0.32 g des zweizähnigen, radikalischen Liganden im-mepy^[10] versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 12 h stehen gelassen, und die im Laufe dieser Zeit ausgefallenen dunkelroten Kristalle wurden abfiltriert. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **1**^[11] ist in Abbildung 1 gezeigt: Das Kupferatom liegt auf einer zweizähligen Achse und wird von zwei im-mepy-Liganden koordiniert, die über diese Achse ineinander überführbar sind. Die tetraedrische Koordinationssphäre des Kupferzentrums wird von den vier Stickstoffatomen der Imino- und Pyridyl-Einheiten



[*] Prof. H. Oshio, Prof. T. Ito, T. Watanabe, A. Ohto
Department of Chemistry, Faculty of Science
Tohoku University

Aoba-ku, Sendai 980 (Japan)
Telefax: Int. + 22/262-1077

Prof. U. Nagashima
Department of Information Sciences, Faculty of Science
Ochanomizu University, Tokyo (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil durch einen Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Area „Molecular Magnetism“ (Area No. 228/No. 05226203) und No. 05453039 vom Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur, Japan, gefördert.