Reinigung des Kristallvioletts

Käufliches Kristallvioletts wird in viel Wasser gelöst. In die siedende Lösung gibt man so lange in kleinen Portionen 1-n. Natronlauge, bis die Carbinolbase ausflockt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Dann wird zweimal aus Ligroin umkri-

stallisiert. Farblose, sich an der Luft schnell violett färbende Kristalle Schmp. 219° C. — Diese Carbinolbase diente zur Herstellung der Kristallvioletts-Lösungen, indem sie in Wasser, das durch ganz geringen Pufferzusatz auf p_H 4,5 gebracht worden war, im gewünschten Mengenverhältnis gelöst wurde.

NOTIZEN

Weitere magnetische Untersuchungen zur Struktur der Cyclopentadien- und Inden-Verbindungen der Übergangsmetalle

Von E. O. Fischer u. H. Leipfinger

Anorganisch-chemisches und Physikalisches Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. 10 b, 353—355 [1955]; eingeg. am 1. April 1955)

Die Annahme, daß es sich bei den Cyclopentadien- und Inden-Verbindungen der Übergangsmetalle um Durchdringungskomplexe handelt, konnte durch weitere Untersuchung der magnetischen Eigenschaften erhärtet werden.

Die Bindungsverhältnisse der Cyclopentadien- und Inden-Verbindungen mit Übergangselementen lassen sich durch die Annahme von Durchdringungskomplexen erklären, bei welchen die 3 π -Elektronenpaare der aromatisierten (C_5H_5)⁻ bzw. (C_9H_7)⁻-Reste koordinativ in die Schale des zentralen Metallions eintreten¹.

Bei den magnetischen Untersuchungen wurde die scheinbare Gewichtsänderung der Probe im inhomogenen Magnetfeld mit einer empfindlichen Torsionswaage gemessen und daraus die Molsuszeptibilität der Probesubstanz errechnet. Als Eichsubstanz wurde $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ verwendet. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 20° K bis 473° K durchgeführt. Ergab sich Paramagnetismus, so wurde von den gemessenen Suszeptibilitäten der aus den tabellierten Ionen- bzw. Atominkrementen berechnete diamagnetische Anteil subtrahiert. Aus dem so erhaltenen rein paramagnetischen Anteil wurde mittels des Curie-Weißschen Gesetzes, das mit Ausnahme von $Mn(C_5H_5)_2$ sehr gut erfüllt wird, das effektive magnetische Moment pro Mol. errechnet.

In den folgenden Tab. 1, 1a werden die aus der Bindungsvorstellung sich ergebenden effektiven Momente mit den Meßwerten verglichen. In der Spalte (a) sind die vorkommenden Zentralionen aufgeführt, in Spalte (b) deren Elektronenkonfiguration, von der ersten nicht vollbesetzten Schale an. Spalte (c) enthält die Elektronen-anordnung des Metalls nach der Komplexbildung und Spalte (d) die somit zu erwartende Zahl ungepaarter Elektronen. Für das magnetische Verhalten der Übergangselemente sind praktisch nur die Spinmomente verantwortlich, da die Bahnmomente durch elektrische Kri-

stallfelder völlig zerstört werden. So ergeben sich die in Spalte (e) aufgeführten Momente pro Molekül in Bohrschen Magnetonen

$$\mu_{eff} = \sqrt{4S(S+1)},$$

wenn S die Quantenzahl des Gesamtelektronenspins des Moleküls bedeutet. In Spalte (f) sind die untersuchten Verbindungen angegeben, in Spalte (g) die absoluten Temperaturen, bei denen sie untersucht wurden. Spalte (h) enthält die experimentell bestimmten magnetischen Momente².

Zwischen den erwarteten magnetischen Momenten und den Meßwerten besteht sehr gute Übereinstimmung, mit Ausnahme des $Ni(C_9H_7)_2$. Doch wurde hier die gleiche Magnetonenzahl auch bei Anwendung der Parawasserstoffmethode gefunden³. Wie die Tab. 1 ferner zeigt, wurde für alle Verbindungen, die nach der eingangs kurz erwähnten Bindungsvorstellung Krypton-, Xenon- bzw. Radonkonfiguration für das zentrale Metall ergeben, Diamagnetismus gefunden.

Außer den Verbindungen mit Übergangselementen wurden auch solche mit Magnesium als Zentralion untersucht (Tab. 1 a):

Beide Verbindungen sind als Ionenkomplexe aufzufassen, mit Neonkonfiguration des Magnesiumions.

Besonders interessante Verhältnisse liegen bei $Mn(C_5H_5)_2$ vor⁴. Diese Verbindung wurde bei 20° K, 77° K, 90° K, 202° K, 292° K, 393° K, 418° K, 433° K, 453° K und 473° K magnetisch untersucht. Das Ergebnis ist in der Abb. 1 dargestellt. Das $1/\chi$ -T-Diagramm zeigt einen Sprung in den magnetischen Eigenschaften bei 158° K. Bei dieser Temperatur hat die Substanz einen charakteristischen Umwandlungspunkt; denn die bei tieferen Temperaturen braunen Kristalle nehmen nach dem Überschreiten des Umwandlungspunktes einen hellorange-braunen Farbton an. Dieser Vorgang ist reversibel. Im Gegensatz zu den anderen Cyclopentadien-Verbindungen, die monoklin kristallisieren, haben die braunen $Mn(C_5H_5)_2$ -Kristalle rhombische Struktur.

Es wurden auch isomorphe Mischkristalle von $Mn(C_5H_5)_2$ (53%) und $Mg(C_5H_5)_2$ (47%) bei den gleichen zehn Temperaturen untersucht. Es ergab sich jedoch, daß hier, nach Abzug der bereits bekannten diamagnetischen Suszepti-

² Einige der Werte wurden von W. Lechner gemessen.

³ Nach Messungen von J. Voithländer, Phys. chem. Institut der Universität München.

⁴ Der von F. Engelmann l. c. gemessene Wert ist zu streichen.

¹ E. O. Fischer u. W. Pfab, Z. Naturforschg. 7b, 377 [1952]; E. Ruch u. E. O. Fischer, Z. Naturforschg. 7b, 676 [1952]; F. Engelmann, Z. Naturforschg. 8b, 775 [1953].

a	b	c	d	e	f	g	h
V^{+2}	$3d^3$	$3d^7 4s^2 4p^6$	3	3,87	$V(C_5H_5)_2$	423, 291, 202, 90, 77, 20	$3,78 \pm 0,19$
Cr^{+2}	$3d^4$	$3d^8 4s^2 4p^6$	2	2,83	$Cr(C_5H_5)_2$	295, 90	$3,02 \pm 0,15$
Ni^{+2}	$3d^8$	$3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2$	2	2,83	$Ni(C_5H_5)_2$	291, 201, 90, 77, 20	$2,86 \pm 0,09$
V^{+1}	$3d^3 4s^1$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	0	0	$V(C_5H_5)(CO)_4$	293, 202, 90, 20,	0
$\{Cr^{+3}$	$3d^3$	$3d^7 4s^2 4p^6$	3	3,87	$\{[Cr(C_5H_5)_2] \cdot$	285, 90	$3,83 \pm 0,19$
Cr^0	$3d^5 4s^1$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$			$[Cr(C_5H_5)(CO)_3]$		
Cr^{+1}	$3d^5$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	0	0	$[Cr(C_5H_5)(CO)_3]_2$	294, 202, 90	0
Cr^{+1}	$3d^5$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	0	0	$Cr(C_5H_5)(CO)_3H$	293, 90	0
Cr^0	$3d^5 4s^1$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	0	0	$Cr(C_5H_5)(CO)_2NO$	294, 90	0
Mn^{+1}	$3d^5 4s^1$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	0	0	$Mn(C_5H_5)(CO)_3$	293, 90, 20	0
Fe^{+1}	$3d^6 4s^1$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	0	0	$[Fe(C_5H_5)(CO)_2]_2$	293, 90	0
Co^{+1}	$3d^7 4s^1$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	0	0	$Co(C_5H_5)(CO)_2$	296, 90	0
Ni^0	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	0	0	$Ni(C_5H_5)NO$	287, 90	0
Mo^{+1}	$4d^5$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$	0	0	$Mo(C_5H_5)(CO)_3H$	292, 90	0
W^{+1}	$5d^4 6s^1$	$5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6$	0	0	$W(C_5H_5)(CO)_3H$	291, 90	0
Fe^{+2}	$3d^6$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	0	0	$Fe(C_9H_7)_2$	296, 90	0
Fe^{+2}	$3d^6$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	0	0	$Fe(C_9H_{11})_2$	293, 90	0
Co^{+2}	$3d^7$	$3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^1$	1	1,73	$Co(C_9H_7)_2$	293, 90	$1,76 \pm 0,09$
Ni^{+2}	$3d^8$	$3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2(?)$	2	2,83	$Ni(C_9H_7)_2$	291, 90	$2,12 \pm 0,10$
Ru^{+2}	$4d^6$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$	0	0	$Ru(C_9H_7)_2$	289, 90	0

Tab. 1. Magnetisches Verhalten von Komplexen des Cyclopentadiens und Indens mit Übergangsmetallen.

a	c	d	e	f	g	h
Mg^{+2}	$2s^2 2p^6$	0	0	$Mg(C_5H_5)_2$	293, 201, 90, 77, 20	0
Mg^{+2}	$2s^2 2p^6$	0	0	$Mg(C_9H_7)_2$	294, 90	0

Tab. 1 a. Magnetisches Verhalten von $Mg(C_5H_5)_2$ und $Mg(C_9H_7)_2$.

bilität der Magnesiumverbindung, der Mangananteil allein das Gesetz von Curie-Weiß erfüllt (vgl. Abb. 1), mit einem effektiven Moment von $(5,71 \pm 0,29)$ B.M. Dies entspricht fünf ungepaarten Elektronen. Damit ist anzunehmen, daß in diesem Fall $Mn(C_5H_5)_2$ in Form eines Ionenkomplexes vorliegt. Bemerkenswerterweise kristallisieren die Mischkristalle monoklin.

Wie die Abb. 1 weiter zeigt, laufen oberhalb des Umwandlungspunktes die beiden Kurven zusammen, woraus geschlossen werden kann, daß in diesem Bereich die reine Mn-Verbindung als Ionenkomplex vorliegt. Bezüglich des übrigen Temperaturbereichs läßt sich nur die Vermutung⁵ aussprechen, daß der bei Manganverbindungen öfters auftretende Antiferromagnetismus eine Rolle spielen kann; Genauerer läßt sich darüber zur Zeit noch nicht sagen.

Abb. 1. $\frac{1}{\chi}$ -T-Kurven für $Mn(C_5H_5)_2$ und $Mn(C_5H_5)_2 - Mg(C_5H_5)_2$.

Dem Direktor des Tieftemperaturforschungsinstituts der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Herrn Prof. Dr. W. Meißner, sind wir für die Lieferung des benötigten flüssigen Wasserstoffs zu besonderem Dank verbunden, ebenso Herrn Prof. Dr. G. Joos für stete Betreuung.

⁵ Von G. Wilkinson in einer privaten Mitteilung zuerst angegeben. Vgl. auch C. Wilkinson u. F. A. Cotton, Chem. and Ind. **11**, 307 [1954]; G. Wilkinson u. J. M. Birmingham, J. Amer. chem. Soc. **76**, 6210 [1954].

Cyclopentadienyl-kobalt-dicarbonyl

Von E. O. Fischer und R. Jira

Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **10 b**, 355 [1955]; eingeg. am 14. April 1955)

Es wird über Darstellung und Eigenschaften eines flüssigen, rotbraunen, diamagnetischen Cyclopentadienyl-kobalt-dicarbonyls $(C_5H_5)Co(CO)_2$ berichtet.

In weiterer Bestätigung unserer vor kurzem erstmals dargelegten Ansicht¹ über das Aufbauprinzip der Cyclopentadienyl-metall-carbonyle, wonach Übergangsmetalle ungerader Ordnungszahl solche monomeren Charakters, gerade hingegen dimere Typen ergeben, kann nach der Darstellung des orangen $(C_5H_5)V(CO)_4$ ² Schmp. 138°, des gelben, völlig luftbeständigen $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ ³ Schmp. 77° nun auch über ein bereits vor einiger Zeit erstmals erhaltenes flüssiges Cyclopentadienyl-kobalt-dicarbonyl $(C_5H_5)Co(CO)_2$ ³ kurz berichtet werden.

Wir erhielten es bei der Umsetzung von $Co(C_5H_5)_2$ ⁴ mit CO bei Reaktionstemperaturen von 90–150° und 200 Atm. Druck als rotbraune, leicht flüchtige Flüssigkeit, welche sich nur sehr schwer von organischen, gleichzeitig in Nebenreaktionen entstandenen Verunreinigungen trennen ließ. Bereits beim Erwärmen wenig über Zimmertemperatur zeigen sich bei der Hochvakuumdestillation Zersetzungserscheinungen. Die Verbindung neigt zur CO-Abspaltung, welche auch die Analyse erschwert.

$(C_5H_5)Co(CO)_2$	Ber. Co 32,73	C 46,69	H 2,80
	Gef. Co 33,67	C 45,54	H 2,75

Das an Luft zersetzliche Produkt ist löslich in organischen Medien wie Benzol oder Äther und bei Sauerstoff-Ausschluß darin beständig. In Wasser tritt weder Lösung noch rasche Hydrolyse ein. Mit Jod-Pyridin erfolgt Zersetzung unter CO-Abspaltung. Der Schmp. liegt nach vorläufigen Messungen bei –22°, der von teilweiser Zersetzung begleitete Sdp. (710 mm Hg) bei 139°–140°. Das Mol.-Gew. wurde in O_2 -freiem Benzol nach der kryoskopischen Methode zu 176 (ber. 180) gefunden, so daß die monomere Formel bewiesen ist.

¹ E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforschg., im Erscheinen.

² E. O. Fischer u. W. Hafner, *ibid.* **9 b**, 500 [1954].

³ E. O. Fischer u. R. Jira, *ibid.* **9 b**, 618 [1954].

⁴ a) E. O. Fischer u. R. Jira, *ibid.* **8 b**, 327 [1953]. b) G. Wilkinson, P. L. Pauson u. F. A. Cotton, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1970 [1954].

$(C_5H_5)Co(CO)_2$ ist entsprechend einer Molsuszeptibilität von $\chi_{Mol}^{291^\circ K} = -76 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ diamagnetisch wie alle anderen Cyclopentadienyl-metall-carbonyle. Wir fassen die Verbindung als krypton-konfigurierten Durchdringungskomplex auf, in welchem die gesamten π -Elektronen des Fünfrings wie auch die einsamen Elektronenpaare der zwei CO-Moleküle in die Elektronenhülle des Metalls mit einbezogen sind. Im Falle der von anderer Seite für die Cyclopentadienyl-Verbindungen mit Übergangsmetallen angenommen Einfachbindung⁵ würden wir unter den absichtlich scharf gewählten Druckbedingungen der Darstellung die Entstehung eines $(C_5H_5)Co(CO)_4$ erwarten. Die sterische Möglichkeit für ein solches zeigt die Existenz von $(C_5H_5)V(CO)_4$.

Für die Durchführung der magnetischen Messung sind wir Herrn cand. phys. H. Leipfinger zu besonderem Dank verpflichtet.

⁵ a) J. D. Dunitz u. L. E. Orgel, Nature **171**, 121 [1953]. b) W. Moffit, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3386 [1954]. c) F. A. Cotton u. G. Wilkinson, Z. Naturforschg. **9 b**, 453 [1954].

Fluoreszenz und Fluoreszenzpolarisation myelotroper Nervenfasern nach Fluorochromierung in der Umgebung des IEP des Fluoresceins

Von Joachim-Hermann Scharf

Anatomisches Institut der Johannes-Gutenberg-Universität
Mainz

(Z. Naturforschg. **10 b**, 355–356 [1955]; eingeg. am 4. Mai 1955)

Während in der physikalisch-chemischen Literatur die Umladbarkeit des Fluoresceins bei $p_H \sim 3$ entweder eindeutig bekannt ist (Förster¹), oder zwar die damit verbundenen Phänomene des Wiederauftretens einer stärkeren Fluoreszenz beobachtet, aber falsch gedeutet wurden (Batscha²), kennen andere Autoren nur das Absinken von Absorption und Fluoreszenzhelligkeit bzw. das Auftreten eines Niederschlages im p_H -Bereich der freien Säure dieses Farbstoffes (Bandow³, Bouchard⁴, Boutaric und Roy⁵, Holmes⁶, Schultz⁷). In der biologischen Literatur ließen sich keinerlei Angaben über den IEP oder ein elektropositives Protomer des Fluoresceins finden. Im Gegenteil, Strugger⁸ betont ausdrücklich, daß dieser Farbstoff nicht umladbar sei und bei jedem p_H anodisch wandere. Außerdem soll der Farbstoff völlig lipoid-unlöslich sein und ausschließlich elektro-

¹ Th. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen. Göttingen 1951.

² B. Batscha, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 311 [1926].

³ F. Bandow, Lumineszenz. Ergebnisse und Anwendung in Physik, Chemie u. Biologie. Stuttgart 1950.

⁴ J. Bouchard, J. Chim. physique **33**, 51 [1936].

⁵ A. Boutaric et M. Roy, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **209**, 162 [1939].

⁶ W. C. Holmes, J. Amer. chem. Soc. **46**, 27 [1924].

⁷ G. Schultz, Farbstofftabellen. 7. Auflage. Leipzig 1931.

⁸ S. Strugger, Flora [Jena] **132**, 253 [1937/38]