Die magnetischen Eigenschaften einiger Di-cyclopentadienyl-Verbindungen bei sehr tiefen Temperaturen

Von H. LEIPFINGER

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, München, und Kommission für Tieftemperaturforschung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Herrsching (Z. Naturforschg. **13 b**, 53—54 [1958]; eingeg. am 7. November 1957)

Die magnetische Suszeptibilität von $V(C_5H_5)_2$, $Mn(C_5H_5)_2$ und $Ni(C_5H_5)_2$ wurde im Temperaturbereich des flüssigen Stickstoffs, des flüssigen Wasserstoffs und des flüssigen Heliums gemessen. Es ergab sich, daß $V(C_5H_5)_2$ im Temperaturbereich des flüssigen Heliums und $Mn(C_5H_5)_2$ für $T < 150^\circ K$ antiferromagnetisch ist. $Ni(C_5H_5)_2$ zeigt für $T < 77^\circ K$ eine Abweichung vom Curie-Weißschen Gesetz im Sinne kleinerer Suszeptibilität.

1. Di-cyclopentadienyl-vanadin

Die magnetische Suszeptibilität von $V(C_5H_5)_2$ wurde bereits früher¹ gemessen. Nun wurde die Untersuchung auf die Temperaturbereiche zwischen $76,7^\circ K$ und $64,4^\circ K$, zwischen $20,2^\circ K$ und $14,3^\circ K$ und zwischen $4,15^\circ K$ und $1,46^\circ K$ ausgedehnt. In Abb. 1 sind die

Abb. 1. Suszeptibilitäts-Verlauf von $V(C_5H_5)_2$ zwischen 1,5 und $400^\circ K$.

für die reziproke Molsuszeptibilität gefundenen Werte gegen die Temperatur aufgetragen. Für $T \geq 14,3^\circ K$ gilt das Curie-Weißsche Gesetz mit $\Theta = -6,5^\circ K$ und $p = (3,78 \pm 0,19)$ Bohr'sche Magnetonen. In Abb. 2 ist der Bereich $T < 20^\circ K$ herausgezeichnet. Im Temperaturbereich des flüssigen Heliums nimmt die Suszeptibilität mit abnehmender Temperatur ab, d. h. zwischen $14,3^\circ K$ und $4,2^\circ K$ durchläuft die Suszeptibilität ein Maximum. Durch Extrapolation findet man dieses, wie in Abb. 2 gezeigt, bei ungefähr $13,3^\circ K$. $V(C_5H_5)_2$ ist also bei Temperaturen $< 13,3^\circ K$ antiferromagnetisch. Auch in diesem Bereich konnte keine

Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke bis zum Maximalfeld von 3000 Oersted festgestellt werden.

Abb. 2. Suszeptibilitäts-Verlauf von $V(C_5H_5)_2$ zwischen 1,5 und $20^\circ K$.

2. Di-cyclopentadienyl-mangan

Auch diese Verbindung wurde bereits früher untersucht¹. Da der damals gefundene Punkt für $T = 20^\circ K$ aus der neugemessenen Kurve für $4^\circ K$, $77^\circ K$ und $90^\circ K$ völlig herausfällt, wurde die ganze $\chi - T$ -Kurve frisch aufgenommen. Bei den damals gemessenen Werten für $20^\circ K$ und $202^\circ K$ ist offenbar ein Fehler bei der Eichung unterlaufen. Die neue Kurve hat nunmehr den typischen Verlauf von antiferromagnetischen Stoffen, wie ihn bereits WILKINSON² angegeben hat. Es wurden 3 Proben aus verschiedenen Darstellungen mit gleichem Ergebnis untersucht³. In Abb. 3 ist die neu er-

Abb. 3. Suszeptibilitäts-Verlauf von $Mn(C_5H_5)_2$ im Bereich 1,5– $470^\circ K$.

¹ E. O. FISCHER u. H. LEIPFINGER, Z. Naturforschg. **10 b**, 353 [1955].

² G. WILKINSON, F. A. COTTON u. J. M. BIRMINGHAM, J. Inorg. Nucl. Chem. **2**, 95 [1956].

³ Die Punkte für $T > 77^\circ K$ sind von Herrn cand. phys. W. MEER gemessen worden.

mittelte Molsuszeptibilität, zusammen mit der reziproken Molsuszeptibilität, gegen die Temperatur aufgetragen. Das Maximum der Suszeptibilität liegt danach bei $(150 \pm 10)^\circ \text{K}$. Die Anwendung des Curie-Weißschen Gesetzes auf den Temperaturbereich 250°K bis 400°K führt zum Θ -Wert -150°K . Das magnetische Moment für $T > 250^\circ \text{K}$ beträgt $p = (5,69 \pm 0,30)$ Bohrsche Magnetonen. Dies entspricht den 5 ungepaarten Elektronen des Mn^{2+} -Ions.

3. Di-cyclopentadienyl-nickel

Diese Verbindung wurde in den gleichen Temperaturbereichen, die oben angegeben wurden, untersucht. Das Ergebnis ist in Abb. 4 dargestellt. Gestrichelt ist das Ergebnis früherer Messungen⁴ eingetragen. Für $T > 77^\circ \text{K}$ gilt das Curie-Weißsche Gesetz mit $p = (2,82 \pm 0,14)$ Bohrsche Magnetonen entsprechend 2 ungepaarten Elektronen und $\Theta = 10^\circ \text{K}$. Bei

⁴ F. ENGELMANN, Z. Naturforschg. **8b**, 775 [1953].

Abb. 4. Suszeptibilitäts-Verlauf von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

$T < 77^\circ \text{K}$ macht sich eine Abweichung vom Curie-Weißschen Gesetz bemerkbar.

Herrn Professor Dr. E. O. FISCHER danke ich wärmstens für die mühevollen Herstellung der untersuchten Verbindungen.

Hemmung der Wasserstoffgärung von *Chlorella p.* durch Gifte

Von KURT DAMASCHKE und MARGOT LÜBKE

Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. **13b**, 54—55 [1958]; eingegangen am 27. November 1957)

Wie schon in einer früheren Arbeit berichtet wurde¹, besitzt auch *Chlorella pyrenoidosa* die Fähigkeit, im Dunkeln unter Anaerobiose Glucose und andere Zucker zu Wasserstoff zu vergären, ähnlich wie dies von GAFFRON bei *Scenedesmus* gefunden wurde². Jedoch ist die Adaptationszeit, d. h. die Zeit, die zur Umstellung der Zellen auf diesen Stoffwechsel bzw. zur Aktivierung der Hydrogenase benötigt wird, bei *Chlorella* viel länger als bei *Scenedesmus*. Erst nach vier Tagen Anaerobiose ist eine vollständige Adaptation erreicht. Nach dieser Zeit wird nach Zusatz von Glucose zu den Zellen diese nicht mehr zu Milchsäure, sondern 100-proz. zu Wasserstoff vergoren. Die Wasserstoffmenge ist der Glucosemenge proportional. Aus 1 Mol Glucose entstehen 2 Mole Wasserstoff.

Außer Glucose werden auch Fructose, Maltose, Mannose, Galaktose und Saccharose zu Wasserstoff vergoren.

Es wurde der Einfluß von Na_2S , Jodessigsäure, 2,4-Dinitrophenol, *o*-Phenanthrolin, NH_2OH , NaN_3 und NaF auf die Wasserstoffgärung der *Chlorella* untersucht.

¹ K. DAMASCHKE, Z. Naturforschg. **12b**, 441 [1957].

² H. GAFFRON u. J. RUBIN, J. gen. Physiol. **26**, 219 [1942].

³ K. DAMASCHKE u. D. WINKELMANN, Z. Naturforschg. **11b**, 85 [1956].

⁴ K. DAMASCHKE, Z. Naturforschg. **12b**, 155 [1957].

⁵ W. SCHWARZ, Chemie-Ing.-Techn. **6**, 423 [1956].

Methodik

Die *Chlorella*-Zellen wurden zentrifugiert und in 1,3-proz. Phosphatpuffer vom pH 5,4 suspendiert. Die Zellkonzentration betrug 40 mm^3 Zellen/ cm^3 Lösung ($c = 40$).

Der Wasserstoff wurde elektrochemisch mit der H_2O_2 -Meßmethode nach WINKELMANN³ gemessen, die außer H_2O_2 noch die Messung vieler anderer reduzierender Stoffe sowie Wasserstoff erlaubt⁴. Als Meßelektrode diente eine platiniierte Platinelektrode, als Gegenelektrode eine blanke Platinelektrode und als Vergleichselektrode eine $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -Elektrode. Zur Konstanthaltung des Potentials diente ein Potentiostat nach SCHWARZ⁵. Die Arbeitstemperatur betrug 25°C . Zur Beschleunigung der Adaptation wurde sie während der Adaptationszeit auf 30°C erhöht.

Da mit der elektrochemischen Meßmethode nur der gelöste Wasserstoff gemessen wird, muß man die Glucosekonzentration so niedrig halten, daß die entstehende Wasserstoffmenge noch in der Meßlösung löslich ist. Bis zu einer Glucosekonzentration von $0,3 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ ist dafür Gewähr gegeben.

Versuche

Die Zellsuspension wurde durch Einleiten von Stickstoff sauerstofffrei gemacht und so lange unter Sauerstoff-Ausschluß im Dunkeln aufbewahrt, bis nach Zu-