

**Ergebnisse:** Die Tabelle vermittelt einen Überblick über die enzymatische Wirksamkeit der löslichen Anteile der Trachea- und Lungenhomogenate von Ratten gegenüber den verschiedenen Cholinestern als Substrate. Dabei fällt auf, daß Lungengewebe die typischen Sub-

Substrat		Papierchromatographisch nachgewiesene Hydrolyseprodukte	Enzymatische Spaltung	
			Lunge	Trachea
Acetylcholin (0,51) <sup>a</sup>	Cholin	(0,44)	++	+
Acetyl- $\beta$ -methylcholin (0,57)	$\beta$ -Methylcholin		+	-
Acetylthiocholin (0,59)	Thiocholin	(0,32)	+++	+
Butyrylcholin (0,63)	Cholin	(0,44)	++	+
Benzoylcholin (0,68)	Cholin	(0,44)	+	-

Tab. 1. Ergebnisse der papierchromatographischen Untersuchung über die enzymatische Cholinestererspaltung durch Trachea- und Lungenhomogenat der Ratte. <sup>a</sup>  $R_f$ -Werte, - : keine Spaltungsaktivität, + : schwache Spaltungsaktivität (< 20-proz. Hydrolyse), ++ : mittlere Spaltungsaktivität (20–50-proz. Hydrolyse), +++ : starke Spaltungsaktivität (50–80-proz. Hydrolyse).

strate der spezifischen Acetylcholinesterase<sup>3</sup> (Acetylcholin und Acetyl- $\beta$ -methylcholin) ebenso hydrolysiert wie Acetylthiocholin, Butyrylcholin und Benzoylcholin, die vorzugsweise von einer Pseudocholinesterase<sup>3–4</sup> angegriffen werden. Hingegen werden Acetyl- $\beta$ -methylcholin sowie Benzoylcholin von den löslichen Anteilen des Tracheagewebes nicht umgesetzt. Die Spaltungs-

aktivitäten dieser Anteile gegenüber den übrigen Cholinestern sind nicht besonders stark ausgeprägt. Die Tatsache, daß hierbei Acetyl- $\beta$ -methylcholin im Gegensatz zum Acetylcholin nicht hydrolysiert wird, deutet auf das Fehlen der spezifischen Acetylcholinesterase im Tracheagewebe hin. Beim Vorliegen dieses Enzyms müßte Acetyl- $\beta$ -methylcholin, welches ein sehr charakteristisches Substrat der spezifischen Acetylcholinesterase darstellt, ebenfalls bei langen Inkubationszeiten gespalten werden. Denn es ist ein typisches Merkmal Acetylcholinesterase-haltiger Gewebe, wie beispielsweise Rattenhirn, daß sie außer Acetylcholin auch eindeutig Acetyl- $\beta$ -methylcholin hydrolysieren. So betragen z. B. die Hydrolysewerte von Acetylcholin und von Acetyl- $\beta$ -methylcholin für Rattenhirnhomogenat unter den beschriebenen Versuchsbedingungen etwa 70 bzw. 50 Prozent. Die Beobachtung, daß der Benzylester vom Tracheagewebe nicht angegriffen wird, weist auf die enzymatische Spaltung von Acetylcholin, Acetylthiocholin und Butyrylcholin durch eine unspezifische Esterase hin. Um welchen Esterasetyp es sich dabei handelt, kann aus den vorliegenden Versuchen natürlich nicht ermittelt werden.

Andererseits kann man annehmen, daß die hydrolytische Spaltung der bezeichneten Cholinester durch Lungengewebe sowohl von der Acetylcholinesterase als auch von einer Pseudocholinesterase verursacht wird. Die Ergebnisse dieser orientierenden Untersuchung machen die Annahme sehr wahrscheinlich, daß Trachea- und Lungengewebe der Ratte ein in qualitativer und quantitativer Hinsicht verschiedenes Cholinesterase-Muster aufweisen.

<sup>3</sup> K. B. AUGUSTINSON, Acta physiol. scand. Suppl. 15, 52 [1948].

<sup>4</sup> W. PILZ, Z. klin. Chem. 3, 89 [1965].

## Über die Zuordnung der IR-Spektren verschiedener Lithiumhexaaxometallate

J. HAUCK

Institut für anorganische Chemie der Universität Frankfurt/M.  
(Z. Naturforsch. 24 b, 645–647 [1969]; eingegangen am 12. März 1969)

Nachdem die Strukturen aller bisher bekannten  $\text{Li}_{12-2z}\overset{+z}{\text{X}}\text{O}_6$ -Verbindungen röntgenographisch aufgeklärt wurden<sup>1–5</sup>, schien es interessant, etwas über den Charakter der X–O-Bindungen in den  $\text{XO}_6$ -Oktaedern zu erfahren. Hierzu wurden die Festkörper-IR-Spektren der Verbindungen im KBr-Bereich untersucht. Da die Substanzen empfindlich gegen die Feuchtigkeit und das Kohlendioxid der Luft sind, erfolgte die Präparation in einem Manipulierkasten. Die störenden Carbonat- und Hydroxyd-Verunreinigungen waren relativ gering,

wenn die Darstellung der Verbindungen aus  $\text{Li}_2\text{O}$  (statt  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{LiOH}$ ) und den Schwermetalloxiden durch mehrstündiges Erhitzen bei 500–700 °C im Sauerstoffstrom erfolgte.

Bei allen Substanzen wurden breite Banden erhalten, deren Lagen in der folgenden Aufstellung auf  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$  genau wiedergegeben werden. Eine Zuordnung der Banden erfolgte mit Hilfe der Regel von BADGER<sup>6</sup> und der Beziehung zwischen Kraftkonstante und Wellenzahl nach dem Zweimassenmodell:

$$f_B = \frac{1,86}{(R-d)^3} \left[ \frac{m \text{ dyn}}{\text{Å}} \right], \quad \nu_B = \sqrt{17 \cdot 10^5 \frac{f_B}{\mu_{\text{XO}}}} \text{ [cm}^{-1}\text{]}.$$

Für die Berechnung der Kraftkonstanten  $f_B$  aus den X–O-Abständen  $R$  wurden die  $d$ -Werte 1,18 Å für Zentralatome der 5. Periode und 1,26 Å für solche der 6. Periode verwendet<sup>7</sup>. Die Bindungsabstände wurden

<sup>1</sup> M. TRÖMEL u. J. HAUCK, Z. Naturforsch. 23 b, 110 [1968].

<sup>2</sup> J. HAUCK, Z. Naturforsch. 23 b, 1603 [1968].

<sup>3</sup> J. HAUCK, Z. Naturforsch. 24 b, 251 [1969].

<sup>4</sup> J. HAUCK, Z. Naturforsch. 24 b, 252 [1969].

<sup>5</sup> J. HAUCK, Z. Naturforsch. 24 b, 647 [1969].

<sup>6</sup> R. M. BADGER, J. chem. Physics 2, 128 [1934].

<sup>7</sup> J. GAUNT, Trans. Faraday Soc. 50, 546 [1954].

bei  $\text{Li}_5\text{ZrO}_6$ ,  $\text{Li}_5\text{HfO}_6$ ,  $\text{Li}_5\text{PbO}_6$  (isotyp zu  $\text{Li}_5\text{SnO}_6$ <sup>1)</sup>,  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$ ,  $\text{Li}_7\text{TaO}_6$ ,  $\text{Li}_7\text{BiO}_6$  (isotyp zu  $\text{Li}_7\text{SbO}_6$ <sup>4)</sup>,  $\text{Li}_5\text{TcO}_6$  und  $\text{Li}_5\text{JO}_6$  (isotyp zu  $\text{Li}_5\text{ReO}_6$ <sup>2)</sup> jeweils aus den Gitterkonstanten dieser Verbindungen und den Parametern der isotypen Verbindungen berechnet. Mit Hilfe dieser Werte schien die im folgenden gemachte Zuordnung der Valenzschwingung  $\nu_3(\text{F}_{1u}) \cong \nu(\text{XO})$  sinnvoll. Eine Aufspaltung dieser Bande konnte manchmal, etwa bei  $\text{Li}_5\text{JO}_6$  ( $690, 710 \text{ cm}^{-1}$ ), gemessen werden (vgl. l. c.<sup>8)</sup>. Da die bisherigen Messungen infolge der großen Bandenbreiten zu ungenau sind, wurde auf deren Angabe verzichtet und statt dessen Mittelwerte angegeben. Mit diesen Werten wurden sodann die Kraftkonstanten  $f$  der X—O-Bindungen näherungsweise nach dem Zweimassenmodell berechnet und nach den Beziehungen von SIEBERT<sup>9</sup> die Bindungsgrade  $N$  bestimmt:

$$f_1 = 7,2 \frac{z_x \cdot z_0}{n_x^3 \cdot n_0^3} \left[ \frac{\text{m dyn}}{\text{\AA}} \right], \quad N = \frac{f}{f_1}$$

Bei der Berechnung der Bindungsstärken  $f_1$  für Einfachbindungen wurden für die Nebengruppenelemente der 5. Periode ein Valenzelektronenwert von  $n=4,7$ , für solche der 6. Periode  $n=5,7$ <sup>10</sup> herangezogen. Die vereinfachte Berechnung der Kraftkonstanten erschien für einen Vergleich der Bindungscharaktere sinnvoll, da  $f \sim \nu^2$  ist, wenn die Bewegung der schweren Zentralatome vernachlässigt wird<sup>8</sup>. Auch ergeben sich nach den Regeln von Siebert und Badger Werte derselben Größenordnung.

Neben der Valenzschwingung wurde immer eine etwa gleichstarke Bande bei niedrigeren Wellenzahlen gemessen, die der Deformationsschwingung  $\nu_4(\text{F}_{1u}) = \delta(\text{XO})$  zugeordnet werden kann (vgl. l. c.<sup>8</sup>, sowie l. c.<sup>11, 12)</sup>. Andererseits liegt die Valenzschwingung der Li-O-Bindung ebenfalls in diesem Bereich (z. B. bei  $\text{Li}_2\text{O}$   $480 \text{ cm}^{-1}$ ), so daß, abgesehen von  $\text{Li}_5\text{JO}_6$  und  $\text{Li}_6\text{WO}_6$ , eine Überlagerung dieser Banden auftritt. Auf Grund eines Vergleichs des  $\text{Li}_5\text{JO}_6$ -Spektrums mit dem  $\text{H}_5\text{JO}_6$ -Spektrum<sup>8</sup> ( $\nu_3 \approx 700$ ,  $\nu_4 = 426 \text{ cm}^{-1}$ ) dürfte die Bande bei  $430 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_4$  zuzuordnen sein und bei  $475$  der Valenzschwingung  $\nu(\text{LiO})$ . Bei  $\text{Li}_6\text{WO}_6$  werden die Banden bei  $425$  und  $485 \text{ cm}^{-1}$  entsprechend zugeordnet. Außerdem wurden hier noch drei schwächere Banden bei  $740$ ,  $450$  und  $360 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Da die Symmetrie des  $\text{Li}_6\text{WO}_6$ -Gitters<sup>3</sup> niedriger ist als in den übrigen Verbindungen, wird angenommen, daß diese Banden den im ungestörten Oktaeder IR-inaktiven Schwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  zuzuordnen sind.

Ein Vergleich der Kraftkonstanten  $f$  zeigt, daß bei Verbindungen gleicher Periode die Kraftkonstanten mit der Wertigkeit der Zentralatome zunehmen. Ein Zusammenhang läßt sich erkennen, wenn die Werte gegen die Bindungsabstände  $R$  graphisch aufgetragen werden. Dabei kann entnommen werden, daß der Bindungsabstand mit wachsender Bindungsstärke bis zu

einem Wert von etwa  $2,06 \text{ \AA}$  abnimmt und dann bei wachsender Bindungsstärke gleich bleibt. Diese Abweichung bei kleinen Bindungsabständen dürfte auf die Abstoßung der Sauerstoffatome untereinander zurückzuführen sein. Als minimaler Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand ergibt sich damit ein Wert von ca.  $2,9 \text{ \AA}$  (bei  $\text{Li}_6\text{TeO}_6$

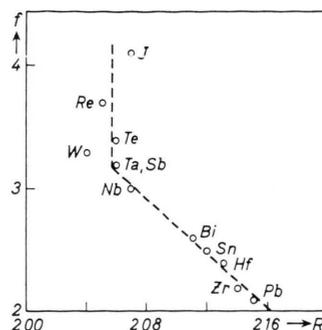


Abb. 1. Darstellung der X—O-Kraftkonstanten verschiedener Lithiumhexaaxometallate in Abhängigkeit von den Kernabständen.

ist ein Abstand geringer). Der in der Darstellung etwas außerhalb liegende Wert von  $\text{Li}_5\text{JO}_6$  ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß im  $\text{Li}_5\text{JO}_6$  andere Parameter vorliegen als im  $\text{Li}_5\text{ReO}_6$ , so daß sich ein kleinerer J—O-Abstand ergibt ( $I(\text{hh}0) \neq 0$  im Röntgendiagramm). Auch kann aus der Darstellung die Abweichung der  $\nu_B$ -Werte für kleine Bindungsabstände erklärt werden. Der Verlauf der Kurve läßt ebenso Rückschlüsse zu, daß keine Verbindung  $\text{Li}_6\text{MoO}_6$  dargestellt werden konnte<sup>13</sup>. In den vergleichbaren Sauerstoffverbindungen von Molybdän und Wolfram ist der Mo—O-Abstand etwa so groß wie der W—O-Abstand, dagegen ist die Bindungsstärke etwas geringer. Bei einem Bindungsabstand von  $2,04 \text{ \AA}$  wäre eine Kraftkonstante von

	$R$ [Å]	$\nu_B$	$\nu(\text{XO})$	$\delta(\text{XO}), \nu(\text{LiO})$	$f$ $\left[ \frac{\text{m dyn}}{\text{\AA}} \right]$	$N$
$\text{Li}_5\text{ZrO}_6$	2,14	510	520	430	2,2	0,9
$\text{Li}_7\text{NbO}_6$	2,07	570	610	420	3,0	1,3
$(\text{Li}_6\text{MoO}_6)$		keine Verbindung <sup>13</sup>				
$\text{Li}_5\text{TcO}_6$	2,05	keine Messung				
$\text{Li}_5\text{SnO}_6$	2,12	520	550	460	2,5	0,9
$\text{Li}_7\text{SbO}_6$	2,06	570	620	430	3,2	1,1
$\text{Li}_6\text{TeO}_6$	2,06	570	640	470	3,4	1,1
$\text{Li}_5\text{JO}_6$	2,07	560	700	430, 475	4,1	1,3
$\text{Li}_5\text{HfO}_6$	2,13	570	530	430	2,4	1,0
$\text{Li}_7\text{TaO}_6$	2,06	650	610	410	3,2	1,3
$\text{Li}_6\text{WO}_6$	2,04	670	620	425, 485	3,3	1,4
$\text{Li}_5\text{ReO}_6$	2,05	660	650	450	3,7	1,5
$\text{Li}_5\text{PbO}_6$	2,15	550	490	430	2,1	0,8
$\text{Li}_7\text{BiO}_6$	2,11	590	550	420	2,6	1,0

Tab. 1. Bindungsabstände, Bindungsstärken und Bindungsgrade der Lithiumhexaaxometallate.

<sup>8</sup> H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **303**, 162 [1960].

<sup>9</sup> H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 170 [1953].

<sup>10</sup> H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 225 [1954].

<sup>11</sup> H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **301**, 161 [1959].

<sup>12</sup> A. MÜLLER u. E. J. BARAN, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

<sup>13</sup> R. SCHOLDER, Angew. Chem. **70**, 583 [1958].

ca. 2,7<sup>14</sup> zu erwarten, d. h. ein außerhalb der Kurve liegender Wert.

Die Bindungsgrade zeigen, daß überall einfache Bindungen vorliegen. Die niedrigeren Werte dürften auf einen teilweise heteropolaren Bindungscharakter der X—O-Bindungen zurückzuführen sein, während die

höheren Werte der Aufstellung auf einen partiellen Doppelbindungscharakter hinweisen (vgl. l. c.<sup>8</sup>).

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für Mittel und Geräte sowie der Firma Degussa für die Bereitstellung von Ausgangssubstanzen.

<sup>14</sup> F. A. COTTON u. R. M. WING, *Inorg. Chem.* **4**, 867 [1965].

## Zur Kristallstruktur des $\text{Li}_6\text{TeO}_6$

J. HAUCK

Institut für anorganische Chemie der Universität Frankfurt/M.

(*Z. Naturforsch.* **24 b**, 647 [1969]; eingegangen am 12. März 1969)

$\text{Li}_6\text{TeO}_6$  ist als einzige bisher bekannte Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Li}_6\text{XO}_6$  nicht isotyp zu den in vorhergehenden Arbeiten untersuchten Verbindungen  $\text{Li}_6\text{WO}_6$ <sup>1</sup> und  $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ <sup>2</sup>. Ein reines Präparat mit scharfen Röntgenreflexen wurde durch 6-stdg. Tempern einer  $\text{LiOH}\cdot\text{TeO}_2$ -Mischung im Molverhältnis 6:1 bei 700 °C im trockenen Sauerstoffstrom erhalten (vgl. l. c.<sup>3</sup>). Die Röntgen-Diffraktometer-Aufnahmen ( $\text{Cu}\text{-K}\alpha$ -Strahlung) der Pulverpräparate ließen sich rhomboidisch mit folgenden Gitterkonstanten indizieren:

$$a = 5,128 \pm 3 \text{ \AA}, \quad \alpha = 101,2 \pm 1^\circ.$$

Den weiteren Untersuchungen wurde die hexagonale Zelle mit drei Formeleinheiten zugrunde gelegt:

$$a' = 7,922 \pm 3 \text{ \AA}, \quad c = 6,956 \pm 3 \text{ \AA}.$$

In den möglichen Raumgruppen  $R\bar{3}$ ,  $R\bar{3}$ ,  $R32$ ,  $R3m$  und  $R\bar{3}m$  kommt für Tellur jeweils nur die dreizählige Lage in Betracht. Kleinste-Quadrate-Rechnungen für die Sauerstoffatome und trial-Rechnungen für die röntgenographisch schwierig zu lokalisierenden Lithiumatome führten in der Raumgruppe  $R\bar{3}\text{-C}_{3i}^2$  zu befriedigender Übereinstimmung zwischen gemessenen und

berechneten Reflexintensitäten (bei 47 Reflexen  $R = 0,108$ ). Die resultierenden Parameter waren:

Te (3 a)	0	0	0
O (18 f)	0,17	0,22	0,19
Li (18 f)	0,19	0,25	-0,07

Damit wird das Gitter aus isolierten  $\text{TeO}_6$ -Oktaedern mit einem Tellur-Sauerstoff-Abstand von 2,06 Å aufgebaut. Die Sauerstoffatome allein bilden eine unvollständig besetzte nahezu kubisch-dichteste Kugelpackung, wobei die einzelnen Schichten nicht eben sind, da immer drei Sauerstoffatome zu einem  $\text{TeO}_6$ -Oktaeder gehören, dessen Zentralatom unter der Schicht liegt, und die benachbarten Sauerstoffatome zu darüberliegenden Oktaedern ( $z(\text{O}) = 0,19$  statt 1/6 bei ebenen Schichten). Die Lithiumatome besetzen die Tetraederlücken zwischen den Schichten. Die unvollständige Besetzung der Sauerstoffpackung in der Art, daß jeder siebente Platz frei ist, ergibt sich auch aus raumchemischen Betrachtungen. Während im vergleichbaren  $\text{Li}_6\text{WO}_6$ <sup>1</sup> oder  $\beta\text{-Li}_6\text{ReO}_6$ <sup>2</sup> mit annähernd kubisch-dichtesten Sauerstoffpackungen die Volumina pro Formeleinheit 104,8 bzw. 103,4 Å<sup>3</sup> betragen, hat  $\text{Li}_6\text{TeO}_6$  ein größeres Molvolumen von 126,0 Å<sup>3</sup>.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für Mittel und Geräte. Die Rechnungen wurden auf der IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt ausgeführt.

<sup>1</sup> J. HAUCK, *Z. Naturforsch.* **24 b**, 251 [1969].

<sup>2</sup> J. HAUCK, *Z. Naturforsch.* **24 b**, 455 [1969].

<sup>3</sup> V. SCHNEIDER, Dissertation, Karlsruhe 1959.