

Kinetik der Metallkomplexbildung: Ein Metallkomplex bildet sich durch stufenweise Substitution der Wassermolekeln der Koordinationsschalen der Metallionen durch die Komplexliganden. Wassermolekeln der äußeren Koordinationsschalen werden im allgemeinen bereits in ca. 10^{-9} sec ersetzt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Gesamtvorganges liegt bei der Substitution der 1. H_2O -Molekel der inneren Koordinationsschale. Die Geschwindigkeitskonstanten hängen hier in charakteristischer Weise von der Natur des Metallions ab und zeigen Werte zwischen 10^2 (Be^{2+}), 10^7 (Ca^{2+}) und 10^9 sec^{-1} (oberer Grenzwert s. o.). Spezifische Einflüsse wie Kristallfeld-Stabilisation kommen bei den Übergangselementen (z. B. Ni^{2+}) deutlich zum Ausdruck. Die nunmehr zur Verfügung stehenden Daten gestatten die Erklärung einer Reihe von interessanten Erscheinungen (wie Metallionenspezifität bei enzymatischen Prozessen, Ca-Mg-Antagonismus, usw.).

Kinetik der protolytischen Reaktionen: Diese gehören zu den schnellsten der bisher untersuchten Reaktionen. Einfache Rekombinationen von Protonen oder Defektphtonen mit Gegenionen sind durchweg diffusionsbestimmt. Die Geschwindigkeitskonstante erreicht die Größenordnung 10^{10} bis 10^{11} l/mol-sec. Diese sehr hohen Werte werden durch den besonderen Bewegungsmechanismus der lösungsmitteligen Ionen (Protonensprünge in H-Brücken) erklärt. Ist die Verbindung des Protons mit der H-Brückenstruktur des Wassers durch innere H-Brücken blockiert (wie im Falle der Salicylsäure), so wird die Rekombination (hier mit OH^-) erheblich verzögert (um ca. 3 Größenordnungen im vorliegenden Falle). Den unmittelbaren Einfluß der H-Brückenstruktur erkennt man auch aus Messungen der Geschwindigkeit des Protonenübergangs zwischen den ionisierbaren Gruppen der gleichen Moleküle, z. B. bei Aminosäuren oder Polypeptiden. (Untersucht wurden die Aminobenzoesäuren sowie Cystein: Protonenübergang zwischen Sulfhydryl- und Amino-Gruppe). Sobald sich zwischen Protodonator und -acceptor eine H-Brückenverbindung — z. B. unter Beteiligung von H_2O -Molekeln der Umgebung — ausbilden kann, verläuft der Übergang unverhältnismäßig schnell, und zwar um mehrere Größenordnungen schneller als man aus der normalen Dissoziationsgeschwindigkeit der betreffenden Säuregruppe erwarten sollte.

Makroskopische H-Brückensysteme mit Überschuß und Defektphtonen zeigen ein analoges Verhalten wie p,n-Elektronenhalbleitersysteme. Derartige schnelle Regeleigenschaften protolytischer Systeme sind für biologische Prozesse von Bedeutung.

[VB 299]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 11. Februar 1960

K. PÄTZ, Berlin: *Anorganische Halbleiter und über die Darstellung des schwarzen Phosphors aus der weißen Modifikation.*

Der Begriff des Halbleiters wurde in Zusammenhang mit der Stellung der halbleitenden Elemente im Periodensystem erläutert.

Das Verhalten des gelben Phosphors unter Luftabschluß bei Temperaturen bis 573 °K und verschiedenem hohem Druck wurde geschildert. Ein Beispiel für eine irreversible, echte Modifikationsumwandlung unter erhöhter Temperatur bei hohem Druck ist die Darstellung des schwarzen Phosphors. Es gelang, an Reihenuntersuchungen bei varierten Bedingungen eine Gesetzmäßigkeit für die Modifikationsumwandlung zu finden. Außerdem wurde durch Untersuchungen mit hohem Druck im Gebiet von 223 °K bei anschließender Aufheizung eine Theorie des Umwandlungscharakters bestätigt, nach der dieser Prozeß in der Art einer Keimbildung abläuft.

Der Versuchsbereich liegt zwischen 11700 kg cm^{-2} und 48538 kg cm^{-2} bei 223 °K bis 573 °K. Elektronenoptische Aufnahmen und Debye-Scherrer-Diagramme bestätigen den kristallinen Charakter der schwarzen Modifikation mit den Gitterkonstanten $a = 3,31 \text{ Å}$, $b = 4,38 \text{ Å}$, $c = 10,50 \text{ Å}$ in einem rhombischen Gitter.

[VB 301]

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

am 2. Februar 1960

IDA NODDACK-TACKÉ, Bamberg: *Über eine Erweiterung des Periodensystems der chemischen Elemente.*

Vortr. schilderte neuere gemeinsame Arbeiten mit W. Noddack über natürliche transurane Elemente, die 1923 begonnen wurden.

Im Periodensystem bestehen häufig einfache Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Elemente und den Ordnungszahlen. Sie wurden benutzt, um Eigenschaften der Elemente von $Z = 93$ bis $Z = 118$ zu berechnen: Wellenlängen der Röntgenserien, Atomgewichte, Atomvolumina, Dichten, Schmelz- und Siedepunkte, Ionenradien, Ionisationsarbeiten und magnetische Suszeptibilitäten.

Von den Eigenschaften der chemischen Verbindungen wurden extrapoliert die Bildungsarbeiten einiger Ionen, einiger Salze, der Oxyde, der Chloride und der Sulfide. Aus diesen Daten lassen sich die Arten der Vorkommen in der Natur, sowie Wege zur präparativen Anreicherung bestimmen, — vorausgesetzt, daß diese Transurane in der Natur vorhanden sind.

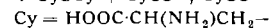
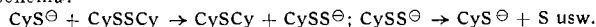
Experimentelle Arbeiten galten vor allem der Eka-Platin-Gruppe. Einer in älteren Arbeiten auch von anderer Seite beobachteten natürlichen Radioaktivität des Platins und der Platinerze wurde 30 Jahre lang nachgegangen. Vortr. konnte in vielen dieser Erze, vor allem Osmiridium-Arten, eine schwache Aktivität nachweisen. Im Osmiridium sollten danach mindestens zwei β -Strahler vorhanden sein. Schloß man das Erz nach der klassischen Methode auf, so ging ein Teil der Aktivität mit dem OsO_4 in das Destillat. Dieser Anteil, der einen β -Strahler enthält, ist nach den Befunden der Vortr. dem Os sehr ähnlich, konnte aber durch chemische Reagentien abgetrennt und um den Faktor 500 angereichert werden. Wegen seiner Eigenschaften, die weitgehend mit den für das Eka-Os vorausgesagten übereinstimmen, scheint es Vortr. wahrscheinlich, daß es sich bei diesem β -Strahler um das bisher unbekannte natürliche Eka-Os handelt. Durch seinen Zerfall sollte dann das Element Eka-Ir entstehen. Da im Rückstand der Alkalischmelze ein zweiter β -Strahler vorkommt, dessen chemische Eigenschaften denen des Ir ähneln, sprach ihn die Vortr. als Eka-Ir an. (Aus ihm sollte das Eka-Pt entstehen). [VB 300]

am 16. Februar 1960

H. ZAHN, Aachen: *Neues aus der Protein-Chemie der Wolle.*

In carbonisierter Wolle ist der Gehalt an Amino-Endgruppen des Serins auf das fünffache, des Threonins auf das doppelte gestiegen (Analyse durch Chromatographie von Hydrolysaten der bei pH 5 dinitrophenylierten Faserpräparate an Nylon 66-Pulver nach der erstmalig 1956 von H. Steuerle¹⁾ beschriebenen Methode). In gründlich neutralisierter Wolle ist der Amino-Endgruppengehalt von Serin- und Threonin wieder fast auf den Wert der nicht carbonisierten Wolle gesunken. Die Befunde werden durch reversible N-O-Peptidyl-Verschiebung erklärt.

Die ca. 25μ Mole Cystein/g Wolle lösen nicht nur Disulfid-Austauschreaktionen²⁾ aus, sondern katalysieren die Lanthionin-Bildung³⁾ bei der Einwirkung z. B. von n/10 Sodalösung bei 45 °C auf Wolle. In 4 h werden 1,1 % Lanthionin gebildet, dagegen nur 0,4 %, wenn 15μ Mole Cystein zuvor durch Reaktion mit N-Äthylmaleinimid blockiert wurden. Erhöht man die Zahl der Cystein-Reste in Wolle durch Einwirkung von Reduktionsmitteln wie Na_2SO_3 , $NaHSO_3$, $SH-CH_2-COOH$, so entsteht Lanthionin auch im sauren Milieu⁴⁾. Die Ergebnisse werden unter Anlehnung an den Mechanismus von A. J. Parker und N. Kharasch⁵⁾ für die Lanthionin-Bildung mit KCN, durch C-nucleophilen Angriff von RS^- am β -Kohlenstoff der Cystein-Derivate $HOOC-CH(NH_2)CH_2-S-X$ ($X = SO_3H$, $-S-CH_2COOH$) gedeutet. Auch aus Serumalbumin entsteht bei der irreversiblen Denaturierung (z. B. durch Einwirkung von 8 m Harnstoff-Lösung bei pH 9,7 und 30 °C in 2 h) Lanthionin (z. B. 0,6 %)⁶⁾. Diese SH-Gruppen katalysierte Bildung von intermolekularen Lanthionin-Brücken verläuft vermutlich simultan zur Disulfid-Austauschreaktion nach folgendem Schema:



[VB 303]

GDCh-Ortsverband Göttingen

am 11. Februar 1960

L. KÜCHLER, Frankfurt/M.: *Möglichkeiten und Aussichten der technischen Strahlenchemie⁷⁾.*

Die Aussichten für die Verwendung energiereicher Strahlen zur Auslösung chemischer Reaktionen im technischen Maßstab werden vielfach sehr optimistisch beurteilt. Ein Vergleich mit der Photochemie, die in der chemischen Industrie nur eine äußerst bescheidene Rolle spielt, läßt erkennen, daß die hochgespannten Er-

¹⁾ Diplomarb., Heidelberg 1956, Dissert., Heidelberg 1957; H. Zahn u. E. Hille, Z. Naturforsch. 13b, 824 [1958]; H. Zahn u. H. Steuerle, Biochem. Z. 337, 29 [1958]; H. Steuerle u. E. Hille, Biochem. Z. 337, 220 [1959].

²⁾ Ch. Huggins, D. F. Tapley u. E. V. Jensen, Nature [London] 167, 592 [1951]; H. Zahn, Angew. Chem. 77, 83 [1959].

³⁾ Deutung der Lanthionin-Bildung via α -Aminoacrylsäure vgl. A. Schöberl u. A. Wagner sowie J. M. Swan, Angew. Chem. 68, 215 [1956].

⁴⁾ H. Zahn, F. W. Kunitz u. D. Hildebrand, Diskussionsvortrag 2. Intern. Wolforschungskonferenz, Harrogate, 18.—28. Mai 1960.

⁵⁾ A. J. Parker u. N. Kharasch, Chem. Reviews 59, 583 [1959].

⁶⁾ H. Zahn u. F. W. Kunitz, unveröffentl. Versuche 1960.

⁷⁾ Eine ausführliche Veröffentlichung des Vortrags wird demnächst in der „Chemie-Ingenieur-Technik“ erscheinen.