

Wie zu erwarten war, ließen die stellungsisomeren Carbonsäuren innerhalb der Meßgenauigkeit (Intensitätsmessungen an der Bande der assoziierten CO-Valenzschwingung) keine merklichen Unterschiede erkennen. Mit einer feinen Differenzierung muß aber doch gerechnet werden, denn eine Reihe charakteristischer Schwingungen zeigt einen deutlichen Gang entweder nach höheren oder niedrigeren Wellenzahlen. [VB 522]

GDCh-Ortsverband Bonn

am 11. Juli 1961

ERNST BAYER, Karlsruhe: *Struktur und Spezifität bei natürlichen und synthetischen Komplexbildnern.*

In der Natur gibt es Organismen, welche spezifisch nur ein Metallion anzureichern vermögen. Am Beispiel des Tintenfisches, welcher Kupfer aus dem Meerwasser in seinem Blut auf das 10⁵-fache anreichert, wurde untersucht, ob die Anreicherung auf eine selektive Komplexbildung zurückzuführen ist.

Der kupferhaltige, zur reversiblen Sauerstoffübertragung dienende blaue Blutfarbstoff von *Octopus*, Hämocyanin, erweist sich nach den Elektronenresonanzspektren und Austauschversuchen mit α,ω -Dichinolyl als ein Kupfer(I)-komplex, bei dessen Spaltung keine prosthetische Gruppe erhalten werden kann. Die nach Stein und Moore bestimmten, nach alkalischer bzw. saurer Hydrolyse erhaltenen Aminosäuren können als einzige organische Substanzen nachgewiesen werden. Cystin und Kupfer treten hierbei im molaren Verhältnis 1:1 auf. Das Kupfer bleibt auch im Oxyhämocyanin einwertig. Bei längerem Stehenlassen an Luft tritt eine irreversible Oxydation zu blaugrünen Methämocyanin ein, welches zweiwertiges Kupfer enthält. Das durch Kupferabspaltung erhaltene Apohämocyanin bindet nur einwertiges Kupfer und keine anderen Metallionen. Die Komplexbildung ist somit absolut selektiv.

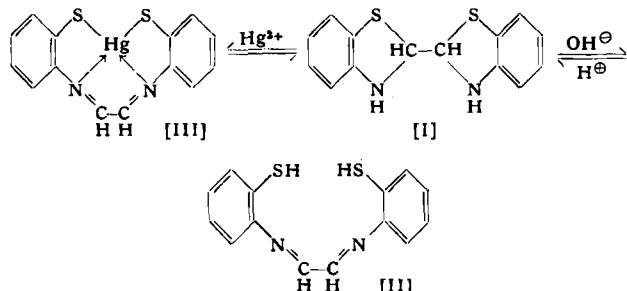
Bei synthetischen organischen Komplexbildnern ist eine solche „maßgerechte Selektivität“ für ein Metallion nicht erreichbar, da die im makromolekularen Hämocyanin (Molgew. = 2,8·10⁶) vorhandenen sterischen Bedingungen nicht nachgeahmt werden können.

Es ist jedoch möglich, synthetische hoch- und niedermolekulare Komplexbildner mit Spezifitäten für eine begrenzte Anzahl von Metallionen zu erhalten, wenn folgende Gesichtspunkte beachtet werden:

1. Erhöhung der Stabilität der Bindung eines Metallions durch Ausbildung eines Chelatringes mit cyclischer Konjugation unter Beteiligung von d-Elektronen. Die d-Elektronenzahl des jeweiligen Metallions kann hierbei für das Zustandekommen der cyclischen Konjugation maßgebend sein, wie z.B. bei den Tri-(dipyridyl)-eisen(II)-komplexen¹⁾.

2. Ein organischer Ligand mit mehreren zur Metallbindung befähigten Donatoratomen kann z. B. nur Metallionen mit größerem Radius kovalent binden, da aus sterischen Gründen nur dann eine Überlappung der Orbitale möglich ist.

3. Durch Umlagerung eines nicht zur Komplexbildung befähigten organischen Moleküls in eine komplexbildende Form kann die Spezifität gesteigert werden. So vermag sich Bis-(benzthiazolinyl)



[I] nur bei Gegenwart von Alkali bzw. im pH-Bereich von 2 bis 7 nur bei Gegenwart von Metallionen des Quecksilbers, Silbers und Golds in die tautomere Schiffische Base [II] bzw. direkt in die entsprechenden Komplexverbindungen [III] umzulagern. Beim Einfüllen der komplexbildenden Gruppierung [II] in Makromoleküle sollten Substanzen entstehen, die zur Anreicherung der Edelmetalle Verwendung finden könnten.

Eine selektive Anreicherung von Kupfer und Uran aus Meerwasser ist mit Substanzen gelungen²⁾, deren Spezifität durch die unter 1 und 3 genannten Eigenschaften verursacht wird. [VB 518]

¹⁾ Vgl. E. Bayer, Angew. Chem. 73, 533 [1961].

²⁾ E. Bayer u. H. Fiedler, Angew. Chem. 72, 921 [1960].

GDCh-Ortsverband Marburg/L.

am 21. Juli 1961

J. STAUFF, Frankfurt/M.: *Zusammenhänge zwischen Koagulation und Schwefelfunktion der Proteine.*

Der Mechanismus der Aggregation, die Proteinmoleküle beim Erwärmen in wässriger Lösung erleiden, hängt in erster Linie von der Konstitution des Proteins ab. Proteine ohne freie SH-Gruppen, ungeachtet ihres Gehalts an Disulfidbrücken, koagulieren beim Erhitzen mit großer Wahrscheinlichkeit infolge der Ausbildung von H-Brücken zwischen NH- und anderen hiefür als Partner geeigneten Gruppen (z.B. CO-Gruppen), denn Formaldehyd und Harnstoff verhindern die Aggregation vollständig. Acetylierung und Bildung von Dinitrofluorbenzol-Derivaten der Lysyl-, Arginyl- und Histidyl-Reste haben hingegen keinen Einfluß, weder auf Ausmaß noch auf Geschwindigkeit der Aggregation.

Proteine mit freien SH-Gruppen aggregieren nach komplizierteren Mechanismen, da zumindest im alkalischen Bereich eine Redoxreaktion zwischen einer SH- und einer S-S-Gruppe zweier verschiedener Proteinmoleküle zu einer Polymerisation führt. Im isoelektrischen Gebiet reagiert Rinderserumalbumin nach dem H-Brückenmechanismus, was durch Blockierung der SH-Gruppe mit Chinon nachgewiesen werden konnte. Im alkalischen pH-Gebiet – höhere Nettoladung – reagiert es ausschließlich nach dem Redoxmechanismus. Hier ist es durch SH-blockierende und S-S-spaltende Reagenzien beeinflußbar. Beim β -Lactoglobulin ist eine SH-S-S-Reaktion der H-Brücken-Reaktion vorgelagert; letztere verursacht zwar die eigentliche Aggregation, wird aber von ersterer gesteuert.

Die Kinetik der Aggregation ist nicht durch einen einfachen Koagulations- oder Polymerisationsmechanismus zu beschreiben, doppelte Umsetzungen zwischen Aggregaten durch Reaktion mit den intermolekularen H- oder S-S-Brücken führen zu stationären Zuständen in bezug auf die Konzentration der Einzelmoleküle und der Zahl der insgesamt vorhandenen Partikeln, nicht aber in bezug auf den Gewichtsmittelwert, der bis zur Ausfällung des Proteins ansteigt.

Im Gegensatz zur Harnstoff-Denaturierung ändert sich die λ_c -Konstante der Drudeschen Gleichung der optischen Rotationsdispersion längerer Zeit erwärmter Proteinlösungen nur wenig und ist unabhängig vom Ausmaß der Aggregation, was auf eine wahrscheinlich nicht sehr große Änderung der spiraling angeordneten Anteile der Peptidkette schließen läßt. Da bei durch Harnstoff denaturierten Proteinen die Aggregation zumindest durch H-Brücken ausbleibt, ist die völlige Umordnung des Proteins (Denaturierung) keine hinreichende Voraussetzung für das Eintreten einer Aggregation in der Wärme. [VB 519]

GDCh-Ortsverband Marburg/L.

am 28. Juli 1961

E. HENGGE, Marburg: *Farbe und Fluoreszenz ringförmiger Silicium-Verbindungen.*

In der Si-Chemie treten bei einigen Verbindungsgruppen Farben und z.T. auch Fluoreszenzen auf. Außer den in letzter Zeit von G. Fritz¹⁾ untersuchten cyclischen Si-CH₃-Si-Verbindungen sind zwei Verbindungsgruppen farbig, das Siloxen und seine Derivate²⁾ und die Gruppe der (SiX)_n-Verbindungen. Beide Gruppen enthalten Si_n-Ringe, einmal über Sauerstoff hochpolymer verknüpft, einmal direkt aneinander gebunden.

Als Ausgangsmaterial diente ein besonders reines CaSi₂³⁾. Über ein Spektralphotometer, das gestattet, an nicht durchstrahlbaren Pulvern Fluoreszenz-, Absorptions- und Phosphoreszenzspektren (auch bei tiefer Temperatur und unter Schutzgas) aufzunehmen, wurde bereits berichtet⁴⁾.

Die Frage, ob im Siloxen eine Art Kristallphosphor oder ein Bindungssystem vorliegt, das von sich aus im Sichtbaren absorbiert, kann auf Grund von annähernder Spiegelsymmetrie der Absorptions- und Fluoreszenzspektren, der Abklingzeit der Fluoreszenz (10^{-8} sec), der fehlenden Photoleitfähigkeit und der gesetzmäßigen Verschiebung der Spektren mit steigender Substitution des Si_n-Ringens dahingehend beantwortet werden, daß beim Siloxen ein Bindungssystem vorliegen muß, das von sich aus im Sichtbaren absorbiert. Die Tatsache, daß die die Si_n-Ringe verknüpften Si-O-Si-Bindungen kein BF₃ addieren und vermutlich gestreckt sind, führt zu der Ansicht, daß das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs an einer zusätzlichen Bindungsstruktur in einer

¹⁾ G. Fritz u. J. Grobe, Z. anorg. allg. Chem. 299, 316 [1959].

²⁾ H. Kautsky, Z. Naturforsch. 7b, 174 [1952].

³⁾ E. Hengge, s. a. Angew. Chem. 73, 539 [1961].

⁴⁾ E. Hengge, G. Krüger u. H. Kubsa, Chemie-Ing.-Techn. 32, 355 [1960].

Art $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung beteiligt ist⁸). Gruppen mit freien Elektronenpaaren verschieben bei Substitution am Si₆-Ring Farbe und Fluoreszenz in der Reihenfolge H, OC₂H₅, OCH₃, OH zu längeren Wellen. Durch Blockierung der freien Elektronenpaare der Substituenten tritt eine hypsochrome Verschiebung auf. Durch Beteiligung der d-Bahnen des Si und damit durch die Ausbildung von $d_{\pi}-p_{\pi}$ - und $d_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindungen kommt also ein mesomeres System zustande, das für Farbe und Fluoreszenz verantwortlich ist.

Auch die Gruppe der (SiX)_n-Verbindungen ist farbig, zeigt jedoch keine Fluoreszenz. In Weiterführung einer Arbeit von Bonitz⁹) konnte CaSi₂ statt mit Cl₂ mit JCl umgesetzt werden und so in einfacher Weise ein lepidoides (SiCl)_n erhalten werden. Eine weitere Möglichkeit, Derivate dieser Verbindungsgruppe zu erhalten, ergibt sich aus der Tatsache, daß CaSi₂ mit Ammoniumhalogeniden unter Bildung eines lepidoiden Nitrides (Si₆N₂)_n reagiert⁹. [VB 520]

Gemeinsames Kolloquium der chemischen Institute Heidelberg

am 10. Juli 1961

H. ZEISS, Zürich: Über die Rolle von Komplexen bei der Katalyse.

Ein ausgezeichnetes Beispiel für die Rolle von Komplexen bei katalysierten Reaktionen bietet der durch Eisen(III) katalysierte Wasserstoffperoxyd-Zerfall in Wasser und Sauerstoff. Während das hydratisierte Eisen(III)-Ion bei 0 °C nur geringe katalytische Wirksamkeit besitzt, wird seine katalytische Aktivität durch Einbau in das Porphyrin-System im Häm um einen Faktor von 10³ erhöht. Wird das Häm in das Protein-System der Katalase eingebaut, so erhöht sich die katalytische Wirkung des Eisens auf das 10¹⁰-fache der Wirkung des freien Fe³⁺-Ions.

Die katalytische Wirkung von Übergangsmetallhalogeniden bei der Synthese von Biarylen aus Aryl-Grignard-Verbindungen (z. B. Biphenyl aus Phenylmagnesiumbromid) läßt sich durch innere Redox-Umlagerungen erklären. Vergleicht man beispielsweise das besonders wirksame Kobalt(II)-chlorid mit dem nur wenig wirksamen Chrom(II)-chlorid, so ergibt sich folgendes: Chrom(II)-chlorid wird durch Phenyl-Grignard-Reagentien über Diphenylchrom(II) leicht reduziert und als π -Komplex durch Redox-Umlagerung stabilisiert. Infolgedessen sind Chrom(II)- und ebenso Chrom(III)-halogenide als Katalysatoren der Giignard-Kupplung nicht wirksam. Bei der analogen Reaktion zwischen Kobalt(II)-chlorid und Phenyl-Grignard-Reagens wird gleichfalls die Bildung von instabilem Diphenylkobalt angenommen, das sich nach der Redox-Umlagerung jedoch wegen der zu hohen Elektronenzahl (Ordnungszahl 27) nicht als π -Komplex stabilisieren kann. Es wird daher vermutet, daß der Redox-Zerfall des Diphenylkobalts quantitativ zu Biphenyl und „nascierendem“ Kobalt führt. Das letztere wird unter Elektronenabgabe an benachbarte Moleküle sofort oxydiert und wird dadurch in seiner zweiwertigen Form einer erneuten Reduktion durch die Phenyl-Grignard-Verbindung zugänglich.

Es wird vorgeschlagen, den Prozeß, in welchem die metallorganische Verbindung in den Komplex übergeht, der der Ausgangspunkt der chemischen Umsetzung wird, d. h. die Zusammenlegung der Partner zu einer Einheit, als die eigentliche „Katalyse“ zu bezeichnen. [VB 505]

⁸) R.C. C. Lord, D.W. Robinson u. W.C. Schumb, J. Amer. chem. Soc. 78, 1327 [1956].

⁹) E. Bonitz, Chem. Ber. 94, 220 [1961].

GDCh-Ortsverband Ludwigshafen-Mannheim

am 21. Juni 1961

WILHELM MAIER, Freiburg/Brsg.: Struktur und Eigenschaften der kristallin-flüssigen Phasen des nematischen Typs (Flüssige Kristalle).

Insbesondere Untersuchungen von W. Gray über den Zusammenhang zwischen kristallin-flüssigen Eigenschaften und chemischem Bau in homologen Reihen lassen noch deutlicher als zuvor erkennen, daß die nematische Molekülordnung das Grundphänomen des kristallinflüssigen Zustands reiner Schmelzen ist. Sie besteht in der mehr oder weniger vollkommenen Parallelstellung der Längsachsen der Moleküle und ist eine das ganze Flüssigkeitsvolumen erfassende Fernordnung. Starke Orientierungsschwankungerscheinungen rufen die oft zu beobachtende Trübung hervor. Die nematische Ordnung wird quantitativ erfaßt durch den nematischen Ordnungsgrad $S = 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta$, wobei θ den Winkel angibt, um den die einzelnen Molekülängsachsen von der Achse der nematischen Ordnung (optische Achse der kristallinflüssigen Schicht) abweichen. Für p-Azoxyanisol ist S mehrfach bestimmt worden. Der großen Bedeutung dieser Größe wegen hat der Vortr. weitere Methoden der S-Bestimmung (aus dem IR- und UV-Dichroismus) ausgearbeitet und S an sieben Substanzen gemessen. Stets ergaben sich ähnliche Werte (S = 0,4 bis 0,6) mit nahezu gleicher Temperaturabhängigkeit.

Das überraschend uniforme Verhalten aller nematisch-kristallinflüssigen Phasen hat den Vortr. veranlaßt, erneut die Ursache der nematischen Molekülordnung zu untersuchen. Zweifellos ist letztere eine Konsequenz der zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Entscheidend schien, ob es sich dabei um ausgesprochen substanzspezifische Wechselwirkungen handelt oder ob die bekannten Typen allgemeiner zwischenmolekularer Kräfte ausreichen, das Phänomen zu erklären. Experimentell hat der Vortr. weder in den IR-Spektren noch in den UV-Spekten irgendwelche Anzeichen spezieller Wechselwirkungen oder von Unterschieden zwischen der kristallinflüssigen Phase und der normal flüssigen Phase gefunden. Vortr. hat daher von der theoretischen Seite her versucht, die Existenz einer nematischen Molekülordnung auf die ganz allgemeinen unpolaren Wechselwirkungen zurückzuführen, deren Hauptteil als Dispersionswechselwirkungen bekannt ist. Es gelang nachzuweisen, daß bei genügend starker Anisotropie dieser Wechselwirkungen notwendig eine nematische Ordnung entstehen muß, bei der sich die molekularen Anisotropieachsen parallel zueinander zu stellen suchen. Das überraschende Ergebnis der theoretischen Untersuchungen ist, daß der Ordnungsgrad S niemals kleiner als etwa 0,32 sein kann (bei kleineren S-Werten ist die Parallelierung nicht mehr stabil), daß er von einem Minimalwert von etwa 0,43 bei der Temperatur des Klärpunkts ausgehend mit fallender Temperatur anwächst und daß dies nach einer für alle Substanzen einheitlichen Kurve geschieht, sofern man die Temperatur in einer geeignet reduzierten Form aufträgt. Für die Umrechnung auf reduzierte Temperaturen benötigt man nur die Temperatur des Klärpunkts, den Dichtesprung am Klärpunkt und das Molvolumen. Aus diesen leicht zugänglichen Daten kann man die theoretische S-Kurve berechnen. In den bisher untersuchten Fällen (4,4'-Di-n-Alkyloxy-azobenzoate und -azoxybenzoate, 2,4-Nona-, -Deka- und -Undekadiensäure-1) fiel die theoretische Kurve innerhalb der experimentellen Genauigkeit von S (± 5 bis 10 %, je nach Substanz) mit den experimentellen Kurven zusammen.

Die neue Theorie des nematischen Zustands galt es nun auf möglichst viele Eigenschaften der nematischen Phasen anzuwenden. In allen bisher untersuchten Fällen (mechanische Elastizität, Ultraschallabsorption, Umwandlungswärmen, spezifische Wärmen und dielektrische Eigenschaften) ist dies mit Erfolg gelungen. [VB 509]

Rundschau

Die untere Grenze coulometrisch bestimmbarer Mengen ist hauptsächlich durch das Verhältnis von Anzeige- zu Leerwert der Apparatur bedingt. F. A. Scott, R. M. Peekema und R. E. Conally zeigten nun, daß gegenüber dem üblichen Arbeiten mit kontrolliertem Potential eine Besserung erzielt werden kann, wenn man das Potential linear mit der Zeit variiert. Dabei muß Konzentrationspolarisation an beiden Elektroden gänzlich vermieden werden, so daß die oxydierbare bzw. reduzierbare Spezies vollständig umgesetzt wird. Man nimmt die Stärke des Elektrolysesstromes als Funktion der angelegten Spannung (bzw. Zeit) auf. Die gemessene Stromstärke setzt sich aus dem als Blindwert fließenden und dem für die eigentliche Titration verbrauchten Strom zusammen. Da die Titration nur innerhalb eines eng begrenzten Potential-(Zeit)-Bereichs stattfindet, der Blindstrom aber auch vorher und nachher

fießt, erhält man für den bei der Titration umgesetzten Strom eine Kurve, die als Spitze auf der einigermaßen gleichmäßig verlaufenden Blindstromkurve aufsitzt. Der Abstand Kurvenspitze-Blindstromkurve kann so mit guter Genauigkeit ermittelt werden und ist ein Maß für die titrierte Menge. Als Beispiel wurde die Bestimmung kleiner Eisenmengen studiert. Bei einer Erfassungsgrenze von 0,025 µg betrug der mittlere Bestimmungsfehler für 5 µg Fe \pm 0,02 µg. Der apparative Aufwand ist begrenzt. (Analytic. Chem. 33, 1024 [1961]). — Bd. (Rd 890)

Elne sehr empfindliche Gold-Bestimmung beruht nach A. Murata et al. auf der Reaktion von Kojisäure mit Au³⁺. In schwach saurer bis neutraler Lösung (pH = 5,7 bis 6,8) ergibt sich bei UV-Bestrahlung eine intensive, blaugrüne Fluoreszenz, die durch Zugabe von