

Art $d\pi-p\pi$ -Bindung beteiligt ist³). Gruppen mit freien Elektronenpaaren verschieben bei Substitution am Si_6 -Ring Farbe und Fluoreszenz in der Reihenfolge H, OC_2H_5 , OCH_3 , 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 Bonitz³) konnte $CaSi_3$ statt mit Cl_2 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 $CaSi_3$ mit Ammoniumhalogeniden unter Bildung eines lepidoiden Nitrides $(Si_3N_3)_n$ reagiert³). [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 10^3 erhöht. Wird das Häm in das Protein-System der Katalase eingebaut, so erhöht sich die katalytische Wirkung des Eisens auf das 10^{10} -fache der Wirkung des freien Fe^{3+} -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 Grignard-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 „naszierendem“ Kobalt führt. Das letztere wird unter Elektronenabgabe an benachbarte Moleküle sofort oxidiert 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 Zusammenlagerung der Partner zu einer Einheit, als die eigentliche „Katalyse“ zu bezeichnen. [VB 505]

³) R. C. C. Lord, D. W. Robinson u. W. C. Schumb, J. Amer. chem. Soc. 78, 1327 [1956].

³) E. Bonitz, Chem. Ber. 94, 220 [1961].

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 Elektrolysestromes 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

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 Moleküllängsachse das Grundphänomen des kristallin-flüssigen 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 Orientierungsschwankungserscheinungen rufen die oft zu beobachtende Trübung hervor. Die nematische Ordnung wird quantitativ erfaßt durch den nematischen Ordnungsgrad $S = 1 - \frac{1}{2} \sin^2 \theta$, wobei θ den Winkel angibt, um den die einzelnen Moleküllängsachsen von der Achse der nematischen Ordnung (optische Achse der kristallin-flüssigen Schicht) abweichen. Für p-Azoxyanisole 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-kristallin-flüssigen Phasen hat den Vortr. veranlaßt, erneut die Ursache der nematischen Moleküllängsachse zu untersuchen. Zweifelloos 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-Spektren irgendwelche Anzeichen spezieller Wechselwirkungen oder von Unterschieden zwischen der kristallin-flüssigen Phase und der normal flüssigen Phase gefunden. Vortr. hat daher von der theoretischen Seite her versucht, die Existenz einer nematischen Moleküllängsachse 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 Parallellagerung 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-azobenzole und -azoxybenzole, 2,4-Nona-, -Deka- und -Undekadiensäure-1) fiel die theoretische Kurve innerhalb der experimentellen Genauigkeit von $S (\pm 5 \text{ bis } 10 \%)$, 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]

fließt, erhält man für den bei der Titration umgesetzten Strom eine Kurve, die als Spitze auf der einigermaßen gleichmäßig verlaufenden Blindstromkurve aufsitzt. Der Abstand Kurvenspitze-Blindwertkurve 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 $0,025 \mu\text{g}$ betrug der mittlere Bestimmungsfehler für $5 \mu\text{g Fe}$ $\pm 0,02 \mu\text{g}$. Der apparative Aufwand ist begrenzt. (Analytic. Chem. 33, 1024 [1961]). —Bd. (Rd 890)

■ Eine sehr empfindliche Gold-Bestimmung beruht nach A. Murata et al. auf der Reaktion von Kojisäure mit Au^{3+} . 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