

Ternäre Verbindungen von Quecksilberhalogeniden mit Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe

H. Puff, Kiel

Anorganisch-chemisches Kolloquium Aachen, 15. Mai 1962

Bei der Reaktion $\text{PH}_3 + \text{HgCl}_2$ erhält man je nach den Versuchsbedingungen unterschiedliche Fällungen:

- in wässrigen Lösungen bei $pH < 1$, in Äther, Dioxan, Tetrahydrofuran eine gelbe Substanz Hg_3PCl_3 .
- in wässrigen Lösungen bei $pH > 5$ sowie in Pyridin einen schwarzen Niederschlag mit $\text{Hg:P} = 3:2$, der häufig durch elementares Quecksilber verunreinigt ist.
- in wässrigen Lösungen mit $pH 2-3$ sowie in Methanol, Äthanol, Isopropanol Gemische dieser beiden Substanzen, die braun aussehen.

Alle Niederschläge sind röntgenamorph. Aus Eigenschaften und Reaktionen wird geschlossen, daß beim Hg_3PCl_3 analog zum Chlorid der *Millonschen* Base (Hg_2N)Cl ein Raumnetz-Kation aus zweibindigem Quecksilber und vierbindigem Phosphor vorliegt, dessen positive Ladungen hier durch HgCl_3^- -Ionen kompensiert sind: $(\text{Hg}_2\text{P})(\text{HgCl}_3)$.

Läßt man Phosphoniumhalogenide auf Quecksilber- und Cadmiumsalze einwirken, so werden erhalten:

PH_4HgBr_3 , PH_4HgJ_3 , PH_4CdBr_3 , PH_4CdJ_3 . Diese Substanzen sind sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und Temperaturerhöhung. PH_4HgBr_3 kristallisiert im Perowskit-Typ.

Durch Tempern von Quecksilber(I)-halogeniden mit rotem Phosphor bzw. Arsen wurden folgende schwer lösliche und sehr beständige Verbindungen dargestellt: Hg_2PCl_2 , Hg_2AsCl_2 , Hg_2PBr_2 , Hg_2AsBr_2 ; ferner $\text{Hg}_3\text{P}_2\text{Cl}_2$ und $\text{Hg}_3\text{As}_2\text{Cl}_2$ sowie $\text{Hg}_4\text{As}_2\text{Cl}_3$. Die letztere Verbindung kristallisiert kubisch, die andern monoklin. Es wird angenommen, daß es sich um Substanzen handelt, die sich vom Di-phosphin bzw. Diarsin ableiten.

Die Verbindungen $\text{Hg}_3\text{Y}_2\text{X}_2$ mit Y = S, Se oder Te und X = Cl, Br oder J, die schwer löslich und gegen Säuren beständig sind, wurden dargestellt und untersucht. Die Röntgen-Strukturanalyse der kubisch kristallisierenden Substanzen $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ und $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ ergab, daß es sich um raumnetzartige Kationen mit zweibindigem Quecksilber und dreibindigem Chalkogen sowie isolierte Halogenionen handelt. [VB 593]

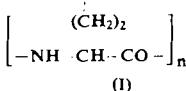
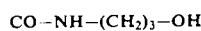
Synthetische Polypeptide als Protein-Modelle

M. Sela, Rehovoth (Israel)

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 18. Mai 1962

Unter zahlreichen Synthesen, die es für Poly-(α -amino-säuren) gibt, erwies sich die Polymerisation von N-Carboxy- α -amino-säureanhydriden (Leuchs-Anhydride) als besonders günstig: Man erhält hohe Molekulargewichte und eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung. Die Polymerisation gelingt sogar in wässriger Lösung. Mit mehrwertigen Aminen (z. B. Polylysin) als Initiatoren entstehen verzweigte Polyamino-säuren. Proteine lassen sich nach dem gleichen Verfahren in Peptidyl-proteine überführen.

Mit einfachen, wasserlöslichen Protein-Modellen sollte sich untersuchen lassen, wie weit Proteine ihre Helixstruktur in wässriger Lösung beibehalten. Setzt man 1,3-Propanolamin mit Poly-(γ -benzyl-L-glutamat) um, so entsteht ein als Poly-[N⁵-(3-hydroxypropyl)-L-glutamin] bezeichnetes Produkt (I).



(I)

Es löst sich in Wasser und einigen organischen Lösungsmitteln und enthält in der Kette weder freie Amino- noch freie Carboxylgruppen.

Aus Messungen der optischen Drehung ergibt sich, daß (I) in Dimethylformamid und Methanol im wesentlichen als Helix vorliegt. Zusatz von Wasser vermindert den Anteil der Helixstruktur. In destilliertem Wasser beträgt er nur noch 40 %, und durch Zugabe von Harnstoff läßt sich das Molekül vollständig „denaturieren“.

Mit Polyprolin als Substrat wurde in *Escherichia coli* eine Prolin-Iminopeptidase nachgewiesen. Das Enzym spaltet die Bindung zwischen dem Iminostickstoff des fünfgliedrigen Ringes und der Carbonylgruppe des nächsten Prolinrestes. Polyalanyl-Ribonuclease mit 40 Alanin-Resten/Molekül und Polyalanyl-Trypsin sind enzymatisch ebenso aktiv wie die unveränderten Enzyme. Reduziert man in der Polyalanyl-Ribonuclease alle vier Disulfidbrücken und oxydiert wieder, so gewinnt das Enzym seine volle Aktivität zurück. Polyalanyl-Ribonuclease enthält in der RNase-Kette noch 3 freie Amino-gruppen (unveränderte Ribonuclease: 11). Zu diesen 3 freien NH₂-Gruppen gehört die ε-Aminogruppe des Lysin-Restes Nr. 41, der als Bestandteil des aktiven Zentrums angesehen wird.

Gelatine ist normalerweise ein sehr schwaches Antigen. Kondensiert man sie mit Tyrosin, Tryptophan, Phenylalanin, Cyclohexylalanin oder Cystein-Peptiden, so wird sie zu einem kräftigen Antigen. Bei einem Tyrosingehalt von 2% (w/w) bilden sich zur Hauptsache Antikörper gegen Gelatine, beträgt der Tyrosingehalt 10 %, so richtet sich die Spezifität der Antikörper praktisch vollkommen gegen die mit der Gelatine verbundenen Polityrosinyl-Reste. Da Gelatine in diesem Fall offenbar nur die Rolle eines indifferenten Trägers spielt, wurde sie durch verzweigtes Poly-(DL-alanin) ersetzt. Tyrosinylierung dieses Polypeptids ergab gleichfalls ein kräftiges Antigen. Es erzeugt vor allem gegen Tyrosin gerichtete Antikörper. Unter zahlreichen linearen und verzweigten Polypeptiden, die aus einer oder mehreren der Aminosäuren Tyrosin, Glutaminsäure, Lysin und/oder Alanin bestanden, erwiesen sich nur die tyrosin-haltigen als antigen. Synthetische Polypeptide bieten erstmals die Möglichkeit zu immuno-logicalen Untersuchungen an definierten Modellen, die sich kontrolliert abwandeln lassen. [VB 587]

Chemische Probleme der Halbleiterforschung

A. Rabenau und K. Deneke, Aachen

GDCh-Ortsverband Kiel, am 22. Juni 1962

Ternäre Verbindungen des Tellurs mit einfacher AB-Struktur

Zinkblende, Kochsalztyp- und halbleitenden Eigenschaften finden in jüngerer Zeit zunehmendes Interesse. Eigene Untersuchungen zeigen, daß die Zusammensetzung solcher Phasen oft von den einfachsten Verhältnissen abweicht und ihr Existenzbereich beschränkt ist.

Die Existenz der von russischen Autoren [1] beschriebenen Phase „AgFeTe₂“ konnte nicht bestätigt werden. Legierungen dieser Zusammensetzung bestehen unabhängig von der Temperaturbehandlung aus den Randphasen im pseudobinären Schnitt $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Fe}_2\text{Te}_3$.

Im Schnitt $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ des Systems Ag-Sb-Te findet sich eine kubische Phase mit NaCl-Struktur, die aber nicht mit der in der Literatur beschriebenen Zusammensetzung „AgSbTe₂“ besteht, sondern etwa der Zusammensetzung $2\text{Ag}_2\text{Te}:3\text{Sb}_2\text{Te}_3$ entspricht, peritektisch gebildet wird (575°C) und zwischen $350-300^\circ\text{C}$ wieder zerfällt. Die Kochsalzstruktur wird dabei durch Leerstellen im Kationengitter stabilisiert [2].

[1] V. P. Zhuse, V. M. Sergeeva u. E. L. Shtrum, Soviet. Physics-Technical Physics 3, 208 (1958); E. L. Shtrum, Soviet. Physics-Solid State 2, 1352 (1961).

[2] A. Stegherr et al., Z. Naturforsch. 16a, 130 (1961).