

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Anläßlich des 60. Geburtstages von Prof. U. Hofmann, Heidelberg, fand am 22. Januar 1963 ein Festkolloquium statt. Der Vortrag von Prof. Armin Weiß, Heidelberg, über das Geheimnis des chinesischen Porzellans erscheint demnächst in dieser Zeitschrift. Weitere Vorträge:

Über die Einlagerung von Europium in Graphit und in einige Metallchalkogenide vom Typ MeX_2

W. Rüdorff, Tübingen

Außer den Alkalimetallen und den Erdalkalimetallen Calcium bis Barium lassen sich auch Beryllium und Aluminium in Graphit einlagern. Zur Darstellung von Beryllium- oder Aluminiumgraphit wird eine Lösung von BeJ_2 bzw. AlJ_3 in flüssigem Ammoniak mit einer Pt-Kathode und einer Beryllium- bzw. Aluminium-Anode elektrolysiert und die dabei erhaltene blaue Lösung unter Luftausschluß mit feinteiligem Graphit umgesetzt. Die Zusammensetzung der Verbindungen entspricht etwa C_6Be und C_8Al . Außerdem enthalten die Verbindungen bei Zimmertemperatur noch etwa 1 NH_3 .

Die Struktur des Berylliumgraphits entspricht einer 3. Stufe, die des Aluminiumgraphits einer 4. Stufe. Wegen der geringen Ionengröße von Be^{2+} und Al^{3+} ist die Packung der Metall-Ionen im Graphitgitter sehr viel enger als die der Alkali-Ionen in den Alkaligraphitverbindungen.

Mit der blauen Lösung von Europium in flüssigem Ammoniak, deren Spektrum mit dem der Alkalimetalle in Ammoniak weitgehend übereinstimmt, reagiert Graphit zu blau-violettem Europium-Graphit, $\text{C}_{17}\text{Eu}(\text{NH}_3)_3$, (2. Stufe). Der Paramagnetismus des Europiummetalls wird durch die Einlagerung nur geringfügig beeinflusst.

Auch einige Dichalkogenide wie MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 , TiS_2 u.a. geben mit der blauen Europiumlösung in flüssigem Ammoniak pyrophore Einlagerungsverbindungen, die 0,3 bis 0,8 Eu auf 1 MeX_2 enthalten.

Untersuchungen an Oberflächenoxyden des Kohlenstoffs

H. P. Boehm, Heidelberg

Mikrokristalliner schwarzer Kohlenstoff in Form von Zuckerkohle wurde bei etwa 420°C mit O_2 oxydiert. Die entstehenden sauer reagierenden Oberflächenoxyde (bzw. Hydroxyde bei Anwesenheit von Wasser), sind vorwiegend an den Rändern der Kohlenstoff-Sechseckschichten gebunden. Durch Neutralisation mit verschiedenen starken Basen (NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH , NaOC_2H_5) wurde nachgewiesen, daß die sauren Gruppen unterschiedliche Acidität besaßen. Vier verschieden stark saure Funktionen lagen in äquivalenten Mengen vor. Es ist anzunehmen, daß diese sauren Gruppen Bestandteile einer größeren Gruppierung sind. Die sauren Gruppen wurden durch weitere Reaktionen näher charakterisiert, z. B. durch Methylierung mit Diazomethan

und Bestimmung der verseifbaren Methoxyl-Gruppen, durch Umsetzung mit SOCl_2 , NH_3 oder Dinitrofluorbenzol. Die Menge der dabei reagierenden Gruppen war stets einem der Neutralisationswerte äquivalent. Eine Zuordnung der verschiedenen Aciditäten zu bestimmten funktionellen Gruppen wurde diskutiert. Es ist anzunehmen, daß freie Carboxyl-Gruppen, Lactone vom Fluorescein-Typ sowie phenolische Hydroxyl-Gruppen vorliegen.

Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln, z. B. von Natriumhypochlorit-Lösungen, auf Diamantpulver entstanden ebenfalls saure Oberflächenoxyde. Der Diamant wurde dabei hydrophil. Es wurden Hinweise gefunden für die Existenz von Carboxyl- und tert. Hydroxylgruppen. Diamant, der mit NO_2 -Gas behandelt wurde, reagierte hingegen basisch. Wurde Diamantpulver bei einem O_2 -Partialdruck von ca. 10^{-2} Torr auf 800°C erhitzt, so färbte es sich dunkel. Die Dunkelfärbung beruht darauf, daß Diamant an der Oberfläche in mikrokristallinen schwarzen Kohlenstoff umgewandelt wird. Hierfür ist die Anwesenheit geringer Mengen O_2 erforderlich. Daß schwarzer, graphit-ähnlicher Kohlenstoff vorlag, wurde durch seine katalytische Aktivität bei der Bildung von HBr aus den Elementen nachgewiesen.

Untersuchungen zur Renaturierung des Kollagenmoleküls

K. Kühn, Heidelberg

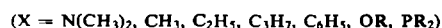
Das Kollagenmolekül, ein Stäbchen mit einer Länge von 2800 \AA und einem Durchmesser von 14 \AA , besteht aus drei Peptidketten, die zu einer Dreikettenschraube verdreht sind. Es sollte geklärt werden, ob für die Bildung der komplizierten Kollagenstruktur aus den drei 2800 \AA langen Peptidketten ein von der Zelle kontrollierter Reaktionsschritt angenommen werden muß, oder ob sich die drei Ketten automatisch, nur von der Primärstruktur her gesteuert, zu der geordneten Dreikettenschraube zusammenlagern können. Es wurde neutralisalz-lösliches Kollagen, dessen Moleküle keine intramolekulare Quervernetzung aufweisen, in Citratpuffer von pH 3,7 90 min auf 38°C erwärmt. Dabei zerfallen die Moleküle vollständig in die drei Ketten. Anschließend wurde langsam innerhalb einer Woche auf 4°C abgekühlt. Elektronenmikroskopische Untersuchungen der renaturierten Lösungen zeigten zu starren Stäbchen renaturiertes Kollagen im Gemisch mit Anteilen, welche in Lösung nicht als Stäbchen vorliegen. Durch Behandeln mit Trypsin, welches native Kollagenmoleküle nicht angreift, wurden die unvollständig renaturierten Anteile abgebaut und entfernt. Die Ausbeute an trypsin-beständigem Kollagen betrug um 50%. Die trypsin-beständigen Moleküle sind in ihrem Verhalten von nativem, nicht denaturiertem Kollagen nicht zu unterscheiden. Sie zeigen die gleiche Denaturierungstemperatur und bilden dieselben Fibrillen des nativen Typs und dieselben Long-spacing-Segmente wie natives Kollagen. [VB 690]

Dibor-, Polybor- und Metall-Bor-Verbindungen

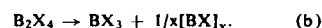
H. Nöth, München

Anorganisch-chemisches Kolloquium in Göttingen, am 18. Februar 1963

Dibor-Verbindungen B_2X_4 sind leicht durch Dehalogenierung von Borchloriden X_2BCl zugänglich, wenn mindestens einer der Liganden X eine Dimethylamino-Gruppe ist:



Die Diborverbindungen neigen zur Disproportionierung nach dem Schema (Ausnahme: $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$):



Die Stabilität nimmt in der Reihe $\text{X} = \text{Cl}, \text{OR}, \text{NR}_2$ zu. Die Disproportionierung gemischter Dibor-Verbindungen ver-