

wurde auf seine Aminosäuresequenz untersucht. Durch Kombination verschiedener Hydrolysemethoden (partielle Hydrolyse mit HCl, enzymatische Entphosphorylierung mit anschließender tryptischer Spaltung) wurde das große Peptid in kleinere Bruchstücke zerlegt. Aminosäure- und Endgruppen-Analysen dieser Bruchstücke ergaben folgende partielle Strukturformel:

asp.Pser₆.arg.asp.(Pser₆,lys).(Pser₆,lys).arg.(Pser₆,his).Pser₆.his.lys.asp.
gly.val.(Pser₃,glu).lys.(Ieu,Pser₃).his.his.arg.Pser₆.arg.his.lys;

Im Phosvitin liegen danach Folgen von 3–6 Phosphoserin-Resten vor, die jeweils durch andere, überwiegend basische Aminosäuren unterbrochen werden. Das untersuchte Peptid entspricht rund einem Drittel des gesamten Phosvitin-Moleküls, das bei einem Molekulargewicht von 3×10^4 ca. 170 Aminosäurereste enthält.

Die Kristallstruktur des Titanetetrachlorids

H. J. Berthold, Mainz

Farbloses $TiCl_4$ wurde in einer geschlossenen Apparatur im Vakuum mehrfach fraktioniert destilliert und schließlich in dünnwandige Glaskapillaren von 0,5 mm Durchmesser einkondensiert. Pulveraufnahmen zwischen -30 und $-160^\circ C$ ließen erkennen, daß in diesem Bereich keine Modifikationswechsel auftreten. Zur Gewinnung von Einkristallen wurde das $TiCl_4$ zunächst durch einen kalten Luftstrom gefroren, und die Temperatur des Luftstroms dann bis kurz unterhalb des Schmelzpunkts erhöht. Dann wurde das $TiCl_4$ durch eine etwa 1–2 mm von der Kapillare entfernte, seitlich in das Goniometer eingeführte Düse mit Luft von Zimmertemperatur angeblasen und durch langsames Verschieben der Düse gegen die Röhrchen spitze soweit aufgeschmolzen, daß nur noch ein kleiner Kristallit zu erkennen war. Durch sehr langsames Verschieben der Düse in umgekehrter Richtung gelang es, völlig durchsichtige Einkristalle zu züchten. Ihr Wachstum wurde im polarisierten Licht verfolgt und fehlerhafte Stellen durch Verschieben der Düse sofort wieder geschmolzen.

$TiCl_4$ kristallisiert bei $-40^\circ C$ in der monoklinen Raumgruppe $C_{2h}^5-P2_1/c$ mit $Z = 4$ Molekülen; $a = 9,81 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $b = 6,52 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 9,84 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $\beta = 104^\circ \pm 1^\circ$.

Die Struktur des $TiCl_4$ entspricht der des $SnBr_4$, die kürzlich [8] aufgeklärt wurde. Die Chloratome bilden eine geringfügig verzerrte, hexagonal dichteste Kugelpackung, deren tetraedrische Lücken zu $1/8$ mit Ti-Atomen besetzt sind. Bis-her durchgeführte Intensitätsrechnungen lassen erkennen, daß die Parameter der Chlor- und Titanatome nur wenig von denen der Brom- und Zinnatome im $SnBr_4$ abweichen. Geringfügige Unterschiede sind jedoch vorhanden und auf Grund der verschiedenen Verhältnisse zwischen den intramolekularen und intermolekularen Halogenabständen sowie der vermutlich unterschiedlichen Deformierung der Tetraeder in beiden Verbindungen auch zu erwarten.

Mit den Parametern des $SnBr_4$ ergeben sich für kristallisierte $TiCl_4$ bei $-40^\circ C$ folgende Abstände: Mittlerer Kantenabstand der Tetraeder $3,62 \text{ \AA}$; mittlerer Chlor-Chlor-Abstand benachbarter Tetraeder $3,84 \text{ \AA}$; nächster Chlor-Chlor-Abstand benachbarter Tetraeder $3,67 \text{ \AA}$. Der $TiCl$ -Abstand liegt im Kristall im Mittel bei $2,22 \text{ \AA}$, während durch Elektronenbeugungsuntersuchungen an der freien Molekel ein Abstand von $2,18 \pm 0,04 \text{ \AA}$ gefunden wurde [9]. Da die von uns angegebenen Abstände Durchschnittswerte darstellen, darf angenommen werden, daß sie sich auch bei Verwendung der dem $TiCl_4$ zugehörigen Parameter nur unwesentlich ändern werden. Mit kovalenten Einfachbindungsradien errechnet sich für $TiCl_4$ ein $TiCl$ -Abstand von $2,27 \text{ \AA}$.

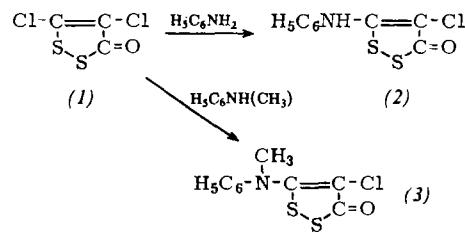
[8] P. Brand u. H. Sackmann, Acta crystallogr. 16, 446 (1963).

[9] M. W. Lister u. L. E. Sutton, Trans. Faraday Soc. 37, 393 (1941).

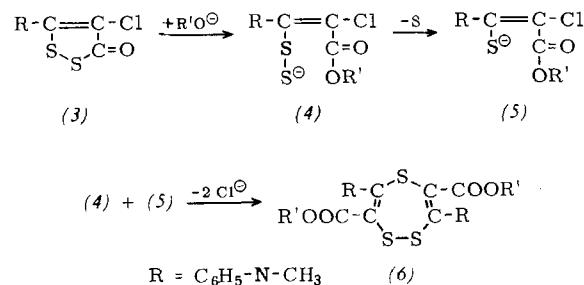
Die alkalische Spaltung des 1,2-Dithia-cyclopenten-3-on-Rings

F. Boberg, Hannover

4,5-Dichlor-1,2-dithia-cyclopenten-3-on (1) [10] reagiert mit Anilin zur 5-Anilino-Verbindung (2) mit einer sauren NH-Gruppe. Methylierung der Natrium- oder Kaliumverbindung von (2) führt zu (3), das auch direkt aus (1) und N-Methyl-anilin zugänglich ist.



Mit alkoholischem Alkali wird aus (3) das 1,2,5-Trithia-cycloheptadien-Derivat (6) erhalten. Damit ist bewiesen, daß der 1,2-Dithiacyclopentenon-Ring von nucleophilen Reaktionspartnern an der CO-S-Bindung geöffnet wird.

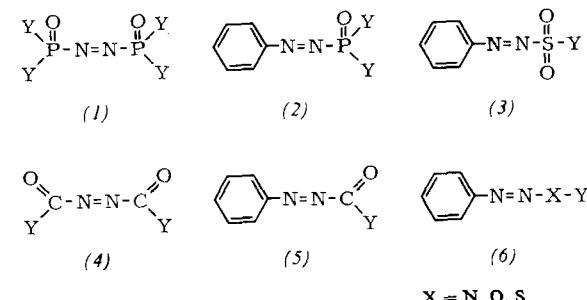


Auf diesem Wege sind auch 1,2,5-Trithia-cycloheptadiene mit anderen Resten R und R' zugänglich.

Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution bei Azo-Verbindungen

H. Bock (Vortr.), E. Baltin, J. Kroner und G. Rudolph, München

Azo-bis(phosphonsäure)-Derivate (1) [11] enthalten ein räumlich wenig ausgedehntes π -System. Ihr faszinierendes Violett gab Anlaß zur Darstellung und spektroskopischen Charakterisierung von mehr als 60 Azo-Verbindungen der Typen (1) bis (6).

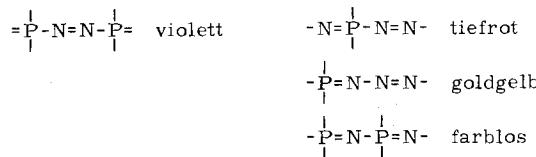


Dabei zeigten sich insbesondere bei den farbbedingenden langwelligen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen Regelmäßigkeiten, die eine Annahme substituentenspezifischer Absorptionsinkremente rechtfertigen: So finden sich die $n \rightarrow \pi^*$ -Maxima ungleich substituierter Azo-Verbindungen A–N=N–B nach Lage und

[10] F. Boberg u. A. Marei, Angew. Chem. 74, 495 (1962).

[11] H. Bock u. G. Rudolph, Chem. Ber. 94, 1457 (1961).

Intensität in allen untersuchten Fällen (1)–(6) zwischen den von $A-N=N-A$ und $B-N=N-B$ [12]. Offen bleibt daher zunächst der Mechanismus der Substituenteneinwirkung, da innerhalb einer LCAO/MO-Beschreibung neben induktiver Anhebung des n -Terms und konjugativer Senkung des π^* -Niveaus auch schwer abzuschätzende Einflüsse geeigneter d-Orbitale die $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung bathochrom verschieben könnten. In diesem Zusammenhang werden diskutiert: die zugehörigen, doch keinen analogen Regeln folgenden $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge, die nur geringfügigen Solvatochromie-Effekte und die unterschiedlichen Bandenformen der Verbindungsklassen (1)–(6). Für die Phosphor-azo-Verbindungen (1) und (2) lässt sich mit einer linearen Beziehung zwischen PO-Valenzschwingungsfrequenz und Substituenten-Elektronegativität, auf Grund der gleichartigen Absorption von $P=O$ -, $P=S$ - und $P=NR$ -Azosystemen sowie an Hand der Farbe weiterhin synthetisierter Phosphor-Stickstoff-Ketten



[13] die Konjugationssperrwirkung durch Phosphoratome der Koordinationszahl vier belegen.

Diese hier erstmals detailliert beschriebenen Substituenteneffekte haben allgemeinere Bedeutung: $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge anderer Chromophore unterliegen nach unseren Untersuchungen ähnlichen Beeinflussungen.

Die Chemie der TiO_2 -Oberfläche

H.-P. Boehm (Vortr.) und *M. Herrmann*, Heidelberg

Die frische Spaltfläche eines TiO_2 -Kristalls enthält Ti^{4+} - und O^{2-} -Ionen. Bei Wasser-Zutritt werden die Koordinationslücken an den Ti^{4+} -Ionen mit H_2O -Molekülen ausgefüllt, die jeweils ein Proton an die oberflächenständigen O^{2-} -Ionen abgeben. Durch diesen Protonenübergang werden die Ladungen besser ausgeglichen. Die beiden dabei entstandenen Hydroxyd-Ionen sind verschiedenartig gebunden. Sie unterscheiden sich in ihrer chemischen Reaktivität, wie durch Untersuchungen an feinteiligem Anatas nachgewiesen wurde.

Durch Behandlung des TiO_2 mit Alkalifluorid-Lösungen werden die Hydroxyd-Ionen gegen Fluorid-Ionen ausgetauscht. Die freigesetzten Hydroxyd-Ionen lassen sich titrieren; ihre Menge ist von der spezifischen Oberfläche abhängig. Bei der Umsetzung des TiO_2 mit Thionylchlorid wurde die den Hydroxyd-Ionen äquivalente Menge Chlorid gebunden. Nach Schütteln mit Lösungen von basischem Aluminiumchlorid wurde pro Hydroxyd-Ion ein Aluminium-Ion adsorbiert. Bei einigen weiteren Reaktionen wurde ebenfalls ein äquivalenter Umsatz erzielt, z. B. bei der Neutralisation mit Alkali. Bei anderen Reaktionen, z. B. mit ungepufferter NaF -Lösung, mit Ammoniak oder mit Diazomethan, reagierte hingegen nur die Hälfte der Hydroxyd-Ionen.

Die stark polare TiO_2 -Oberfläche enthält bei der Berührung mit Luft stets etwas adsorbiertes CO_2 , das IR-spektroskopisch und durch chemische Analyse nachgewiesen wurde. NO_2 wird ebenfalls sehr fest adsorbiert; an der Oberfläche lassen sich Nitrat-Ionen nachweisen. Daneben befinden sich auf der Oberfläche des feinteiligen TiO_2 stets auch organische Verunreinigungen, welche vor den Untersuchungen entfernt werden mussten, um eine Reduktion der oberflächenständigen Ti^{4+} -Ionen zu verhindern. Durch die Reduktion erhält die TiO_2 -Oberfläche stark saure Eigenschaften, wie sich am Farbumschlag von adsorbiertem Dimethylamino-azobenzol erkennen lässt.

[12] *H. Bock, E. Baltin u. G. Rudolph*, Angew. Chem. 75, 789 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 484 (1963).

[13] *H. Bock u. W. Wiegräbe*, Angew. Chem. 75, 789 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 484 (1963).

Über die Reaktion zwischen Lithium- und Nickeloxyd

W. Bronger, Münster

Bei der Reaktion zwischen Lithium- und Nickeloxyd im Sauerstoffstrom bilden sich bei $650^\circ C$ unter Oxydation Mischkristalle der allgemeinen Formel $Li_xNi_{1-x}O$ ($0 < x \leq 0,66$). Solche Mischkristalle sind bei $x < 0,28$ kubisch (NaCl-Typ mit statistischer Kationen-Verteilung). Bei höheren Lithium-Gehalten erhält man geordnete Mischkristalle hexagonaler Symmetrie, in denen die Li^+ -Ionen bis zur Zusammensetzung der bekannten Phase $Li_{0,5}Ni_{0,5}O$ in jede zweite der zur hexagonalen Basis parallelen Kationenschichten eingebaut werden. Bei Mischkristallen mit $0,5 < x \leq 0,66$ wird Li^+ zusätzlich in die mit Nickel besetzten Schichten eingebaut, was bei der lithiumreichsten Grenzphase zu monokliner Symmetrie führt.

Magnetische Messungen ergeben für die ungeordneten Mischkristalle Antiferromagnetismus, für geordnete mit $x < 0,5$ bei tiefen Temperaturen Ferrimagnetismus, für solche mit $x > 0,5$ Paramagnetismus. Für die ungeordneten lithiumarmen Mischkristalle wird eine dem NiO entsprechende magnetische Struktur angenommen. Mischkristalle mit $x = 0,30$, der unteren Grenze für eine Ordnung der Li^+ -Ionen in alternierenden Kationenschichten, sind bereits bei tiefen Temperaturen schwach ferrimagnetisch. Dieser Ferrimagnetismus ist am stärksten bei Proben der Zusammensetzung $Li_{0,37}Ni_{0,63}O$ ausgeprägt. Die $1/\chi_M - T$ -Kurve zeigt den für ferrimagnetische Stoffe charakteristischen Verlauf mit einer Curie-Temperatur von $\approx 270^\circ K$. Nach *Neel* kann man den Ferrimagnetismus dadurch erklären, daß die magnetischen Kopplungen der Nickel-Ionen nicht wie im NiO zu einer Kompensierung der Momente führen, weil hier Nickel-Ionen durch Lithium-Ionen geordnet in jeder zweiten Kationenschicht ersetzt werden. Da bei Mischkristallen mit $x \geq 0,5$ jede zweite Kationenschicht mit Lithium-Ionen voll besetzt ist, können hier ferrimagnetische Wechselwirkungen nicht mehr auftreten. In Übereinstimmung damit sind Mischkristalle mit $x \geq 0,5$ paramagnetisch, nahe der – nicht ganz erreichten – Grenzzusammensetzung $Li_{0,67}Ni_{0,33}O$ fast unmagnetisch.

IR-Spektrum des Phenazins

W. Bruhn, Freiburg/Br.

Phenazin besitzt als freies Molekül die Symmetrie D_{2h} . Im monoklinen Kristall (Raumgruppe $P2_1/a = C_{2h}^5$ [14]) ist diese Symmetrie nur wenig gestört, und die Moleküle als Einheiten im Kristall können als Pseudo- D_{2h} -Moleküle aufgefaßt werden. Die $3N - 6 = 60$ Grundschwingungen erscheinen in folgenden Darstellungen bzw. Schwingungsrassen:

ebene Schwingungen: $11 A_g + 10 B_{1g} + 10 B_{2u} + 10 B_{3u}$;
nicht-ebene Schwingungen: $4 B_{2g} + 5 B_{3g} + 5 A_u + 5 B_{1u}$.

Hierzu sind im IR-Spektrum des ungestörten Moleküls nur die Rassen B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} zu beobachten, denen Dipolmomentänderungen senkrecht zur Ringebene, entlang der kurzen und entlang der langen Molekülachse entsprechen. Bei Störung der D_{2h} -Symmetrie durch Nachbarn im Kristallgitter werden schließlich auch die Schwingungen der Rasse A_u IR-spektroskopisch beobachtbar.

Es wurden die IR-Spektren von Phenazin-Gas, -Lösung und -Kristall verglichen, wobei die konstante Bandenlage die nur schwachen Wechselwirkungen zwischen gleichwertigen Molekülen in der Elementarzelle beweist. Im Vergleich zum Anthracen-Spektrum [15] fällt hier die Faktorgruppen-Auspaltung auch bei CH -Deformationsschwingungen der Rassen A_u und

[14] *F. H. Herbstein u. G. M. J. Schmidt*, Acta crystallogr. 8, 399, 406 (1955).

[15] *W. Bruhn u. R. Mecke*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 543 (1961).