

Li bis F am größten, da bei diesen Elementen die am Übergang $K \rightarrow L$ ($K\alpha_{1,2}$ -Linie) beteiligte L-Schale direkt die Valenzelektronen enthält. Die Röntgenspektren der Reihe Li bis F können deshalb in besonderem Maße Aufschluß über Änderungen der Bindungsverhältnisse eines dieser Elemente in verschiedenen Verbindungen geben, z.B. über die Art der Metall-Sauerstoff-Bindung in Oxiden.

Mit einem zur Aufnahme der Röntgenspektren leichter Elemente konstruierten Spektrographen^[3] wurden die O-K-Spektren von BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, Sc₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃, Yb₂O₃, NiO, ZnO^[4], α -Al₂O₃ und γ -Al₂O₃^[5] mit hoher Auflösung registriert. Die Spektren wurden dabei durch direkte Elektronenanregung (2–4 kV, 1–10 mA) der auf die Anode einer Röntgenröhre in dünner Schicht aufgetragenen, pulverförmigen Proben angeregt. Die Auswertung der Aufnahmen ergab, daß zwischen dem Typ des Spektrums (Zahl und Intensitätsverhältnisse der Linien) sowie den energetischen Lagen der einzelnen Linien im O-K-Spektrum einerseits und der Natur der Metall-Sauerstoff-Bindung in diesen Oxiden andererseits charakteristische Zusammenhänge bestehen.

In der Reihe der Erdalkalimetalloxide beobachtet man nur bei CaO, SrO und BaO das für das O²⁻-Ion typische O-K-Spektrum, während man für MgO und auch für die Oxide der Lanthanoide aufgrund ihrer O-K-Spektren einen Übergangszustand zwischen ionischer und kovalenter Bindung annehmen muß. Für NiO, ZnO, BeO, α -Al₂O₃ und γ -Al₂O₃ läßt sich aus den Spektren auf einen weitgehend kovalenten Charakter der Metall-Sauerstoff-Bindung dieser Verbindungen schließen. Innerhalb einer Reihe von Oxiden mit gleicher Kristallstruktur beobachtet man eine Verschiebung aller Linien des O-K-Spektrums zu kleineren Wellenlängen mit zunehmendem Metall-Sauerstoff-Abstand und zunehmendem Ionencharakter (Tabelle 1).

Tabelle 1. Wellenlängen (Å) der O-K-Linien $\alpha_{1,2}$, α_3 und α_4 von Metalloxiden.

Oxid	Kristallstruktur	M–O-Abstand (Å)	$\alpha_{1,2}$ [a]	α_3 [a]	α_4 [a]
NiO	[c]	2.097	23.622	—	—
MgO	[c]	2.104	23.599	23.560	23.521
CaO	[c]	2.401	23.609	23.525	23.481
SrO	[c]	2.573	23.605	23.519	23.475
BaO	[c]	2.762	23.595	23.501	23.460
BeO	[d]	1.64	23.596	—	—
ZnO	[d]	1.98	23.564	—	—
Sc ₂ O ₃	[e]	2.11 [b]	23.597	—	23.515
Yb ₂ O ₃	[e]	2.25 [b]	23.585	23.538	23.501
Y ₂ O ₃	[e]	2.28 [b]	23.578	23.535	23.478

[a] Fehlergrenze (Standardabweichung): ± 0.008 Å.

[b] Mittlerer M–O-Abstand. [c] NaCl-Typ.

[d] Wurtzit-Typ. [e] C-Typ der Lanthanoidenoxide.

Die O-K-Bande von γ -Al₂O₃ (Maximum: 23.591 Å) ist gegenüber der von α -Al₂O₃ (Maximum: 23.562 Å) zu kleineren Energien verschoben, und die Banden beider Oxide haben eine Feinstruktur, die von der Nahordnung in den Kristallgittern dieser Oxide bestimmt wird.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, daß mit der röntgenspektroskopischen Methode Aussagen über den relativen Ionencharakter der Metall-Sauerstoff-Bindung in Oxiden und über die Struktur von Nahordnungsbereichen erhalten werden können. Die Anwendung dieser Methode kann außerdem zur Kenntnis der Struktur oxidischer Oberflächenschichten beitragen.

[GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden und Chemisches Colloquium der Universität Mainz, am 7. November 1968] [VB 193]

[3] H.-U. Chun, Dissertation, Universität Frankfurt (Main) 1963.

[4] H.-U. Chun u. D. Hendel, Z. Naturforsch. 22a, 1401 (1967).

[5] H.-U. Chun u. G. Klein, Physics Letters 28 A, 334 (1968).

Neben Elektronen-, Röntgen- und Neutronenbeugung liefert auch die Rotationsspektroskopie Aussagen über die Molekülgeometrie. Bei bekannten Atommassen bestimmen die Bindungsabstände und -winkel die Hauptträgheitsmomente, von denen allein die Rotationsenergieterme des frei rotierenden Moleküls (Gasphase) abhängen. Hat man das Spektrum zugeordnet, so sind die Hauptträgheitsmomente bekannt.

Moleküle, die Isotope enthalten, haben wegen der verschiedenen Massen trotz gleicher Geometrie unterschiedliche Hauptträgheitsmomente und somit unterschiedliche Spektren. Sind genügend viele Isotopenspektren analysiert, kann man von einem ausreichend großen Satz von Hauptträgheitsmomenten auf die Strukturparameter zurückrechnen.

Schwierigkeiten bereitet die Rotationsschwingungswechselwirkung. Wenn irgend möglich, gibt man eine „r_s-Struktur“ an (s = Substitution). Zur Lokalisierung eines jeden Atoms werden dabei Differenzen der Hauptträgheitsmomente des Moleküls vor und nach der Isotopen Substitution genau dieses Atoms benutzt. So hebt sich der substitutionsunabhängige, größere Anteil der Rotationsschwingungswechselwirkung weg. Allerdings muß jedes Atom gezielt substituiert werden. Zumindest partielle r_s-Strukturen sind für ca. 500 kleinere und mittelgroße Moleküle angegeben worden. Die Genauigkeit der Abstände liegt zwischen 0.001 und 0.01 Å. Die Bestimmung der physikalisch definierten „Gleichgewichtsstruktur“ (Minima der Potentialhyperfläche) würde die explizite Berücksichtigung der Rotationsschwingungswechselwirkung erfordern, d.h. die Analyse der Rotationsspektren auch in den angeregten Schwingungszuständen einer jeden Schwingung für alle benötigten, Isotope enthaltenden Moleküle. Der Aufwand ist nur für kleinste Moleküle zu leisten. Man glaubt aber, daß die obige r_s-Struktur der Gleichgewichtsstruktur sehr nahe kommt.

Neben der Geometrie liefert die Rotationsspektroskopie viele Aussagen zur Struktur im weiteren Sinne: definierte Dipolmomentkomponenten, innere Beweglichkeiten etc. Die apparative Seite wird gekennzeichnet durch hohe Auflösung, aber geringe Intensität der Spektren und die Benutzung der Hohlleitertechnik des Mikrowellengebiets sowie monochromatischer, durchstimmbarer Strahlungsquellen (Röhren).

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 14. November 1968] [VB 192]

[*] Prof. Dr. H. D. Rudolph
Physikalisches Institut der Universität
78 Freiburg, Hermann-Herder-Straße 3

Die Grenze zwischen fluiden Phasen als Barriere für den Durchtritt von Molekülen

Von W. Nitsch^[*]

Der Phasenwechsel von Molekülen an den Grenzen zwischen fluiden Phasen ist als kinetische Folge von Transportvorgängen und Grenzflächenreaktionen aufzufassen, wobei im Reaktionsschritt mit Solvatisierungen der austauschenden Moleküle zu rechnen ist, deren Geschwindigkeiten die Grenzflächendurchtrittsbarriere bestimmen. Da dieser Folgeprozeß im allgemeinen transportkontrolliert ist oder so betrachtet wird, ist über diesen heterogenen Reaktionstyp, der für die Stoffübertragung von Bedeutung sein kann, sehr wenig bekannt. Aus den Diffusionsgesetzen geht hervor, daß die Grenzflächenreaktionen bei ruhenden oder laminar strömenden Phasen nur bei sehr kurzen Phasenkontaktzeiten erfaßt werden können. Beim Stoffaustausch an turbulent bewegten Phasen sind die entsprechenden Transportvorgänge

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Nitsch
Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule
8 München, Arcisstraße 21

wegen der gesetzmäßig unbekannten Hydrodynamik nicht bekannt. Unter solchen Bedingungen ist die Erfassung des Grenzflächenvorganges von der Realisierung eines Strömungszustandes abhängig, bei dem der Stoffaustausch vom Strömungszustand unabhängig, also mit Maximalgeschwindigkeit und damit reaktionskontrolliert abläuft.

Im folgenden werden Beispiele für die Erfassung der Reaktionen an ruhenden und turbulent strömenden Phasen aus unserem Laboratorium gegeben. Die Grenzflächenreaktion bei der physikalischen Absorption eines Gases konnte erstmals für den Sauerstoff- und Stickstoffübergang in einen Wasserfilm, der an einer horizontal gelagerten, teilweise ins Absorptionsbad eintauchenden Walze kontinuierlich neu gebildet wurde, erfaßt werden^[1]. Durch die mit dieser Methode realisierbaren Kontaktzeiten bis zu 10^{-4} s wurden die entsprechenden Grenzflächenreaktionen zugänglich. Die Stoßausbeutefaktoren liegen für die Stickstoff- und Sauerstoffreaktion mit Wasser bei $\alpha = 10^{-4}$. Die Grenzflächenreaktion zwischen Kohlendioxid und Wasser ist dagegen zu schnell, um mit der genannten Methode verfolgt werden zu können.

Die Realisierung eines vom Strömungszustand unabhängigen und daher reaktionsregulierten Stoffüberganges gelang im System Propionsäure/Wasser/Tetrachlorkohlenstoff in einer eigens dazu entwickelten Strömungsapparatur^[2]. Die resultierenden kinetischen Daten sind plausibel, wenn man die Grenzflächenreaktion beim Übertritt einer Carbonsäure als Folge mindestens dreier Einzelschritte formuliert^[3]. Für den Grenzflächendurchtritt aus Wasser in Tetrachlorkohlenstoff sind dies: 1. Adsorption der im Wasser monomer vorliegenden Carbonsäuremoleküle; 2. Dimerisierung der adsorbierten Monomeren; 3. Desorption der Dimeren in die CCl_4 -Phase. Beim Durchtritt in entgegengesetzter Richtung laufen die gleichen Prozesse in umgekehrter Reihenfolge ab.

Als Stütze dieser Interpretation dient die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Länge der Fettsäurereste. Der Verlauf dieser Kurve entspricht quantitativ gesicherten Adsorptionsphänomenen.

[GDCh-Ortsverband Nordwürttemberg, am 9. Januar 1969 in Stuttgart] [VB 194]

[1] H. Fürst u. W. Nitsch, unveröffentlicht.

[2] W. Nitsch u. K. Matschke, Chemie-Ing.-Techn. 40, 625 (1968).

[3] W. Nitsch, Chemie-Ing.-Techn. 38, 525 (1966).

Cyclisierung ungesättigter Fettsäuren

Von V. Wolf^[*]

Die Cyclisierung von 9,12,15-*e,c,c*- (Linolensäure), von 9,12,15-*i,t,t*- (Linolenelaidinsäure), von 9,11,13-*c,t,t*- (α -Eläostearinsäure) und von 9,11,13-*i,t,t*-Octadecatriencarbonsäure (β -Eläostearinsäure) in alkalischer Diäthylenglykol-Lösung wurde bei 180–220 °C untersucht. In einer durch Alkali verursachten ionischen Reaktion tritt Allylumlagerung der nicht konjugierten Säuren ein, während *cis-trans*-Umlagerung sowie Doppelbindungsverschiebung in vorhandenen oder gebildeten Systemen mit zwei oder drei konjugierten Doppelbindungen beobachtet werden.

So gebildetes $\alpha,\gamma,\epsilon,\delta,\zeta,\eta$ -Trien wird in einem thermischen Mehrzentren-Prozeß zu 5,6-disubstituiertem 1,3-Cyclohexadien cyclisiert. Derartige Verbindungen stehen mit allen denkbaren Cyclohexadienen und Cyclohexenen mit konjugierter semicyclischer Doppelbindung im Gleichgewicht. Etwa 10% der cyclischen Diene bilden *o*-substituierte aromatische Carbonsäuren; dabei werden entweder zwei Wasserstoffatome oder ein Wasserstoffatom und eine Seitenkette oder zwei Seitenketten abgespalten. Die für die eingesetzten

Säuren unterschiedliche, aber sehr charakteristische Verteilung der Länge der Alkyl- und Ester-Seitenketten in allen cyclischen Verbindungen erleichtert die Deutung der Mechanismen wesentlich.

[GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 24. Januar 1969 in Freiburg] [VB 195]

Kernresonanzuntersuchungen zur Bindung von Inhibitoren an Ribonuclease

Von H. Rüterjans^[*]

Kernresonanzspektren hoher Auflösung von Proteinen sind bisher nur wenig zur Strukturanalyse dieser Makromoleküle herangezogen worden. Wegen der geringen Beweglichkeit der Molekülteile sind die Signale sehr breit und überlappen sich gegenseitig. Nur für wenige Signale der NMR-Spektren gelingt die eindeutige Zuordnung. So sind die Signale der Protonen an C-2 der Histidin-Imidazolringe über den Spektrbereich der übrigen Protonen hinaus zu niedrigem Feld verschoben. Außerdem verschieben sich die Signale dieser Protonen bei der Deprotonierung zum ungeladenen Imidazolring um etwa 1.0 ppm zu höherem Feld; man erhält „Titrationsspektren“ und pK-Werte der Histidine, wenn man die chemische Verschiebung der Imidazol-C-2-Protonen gegen den pH-Wert aufträgt.

Für die Rinderpankreas-Ribonuclease A ergeben sich unterschiedliche pK-Werte für die vier im Enzym vorhandenen Histidine. Aus NMR-Untersuchungen an Carboxyalkyl-Derivaten der RNase A und am subtilisin-gespaltenen Enzym (RNase S) lassen sich diese pK-Werte den Histidinen 12, 48, 105 und 119 zuordnen^[1]. Die pK-Werte der beiden Histidine 12 und 119 des aktiven Zentrums sind ungewöhnlich niedrig; sie nehmen um 1.0 bzw. 0.7 Einheiten zu, wenn die NaCl-Konzentration von 0.1 M zu 0.4 M erhöht wird, während der pK-Wert von His 105 bei gleicher Änderung der Ionenstärke nur um etwa 0.2 Einheiten zunimmt. Dieser Befund deutet an, daß eine positiv geladene Gruppe, wahrscheinlich die ϵ -Aminogruppe des Lysins 41, den beiden Imidazolringen von His 12 und His 119 unmittelbar benachbart ist. Aus einer genauen Analyse der Titrationskurven von His 12 und His 119 läßt sich ferner ableiten, daß in einer spezifischen Konformation des Enzyms die Imidazolringe dieser beiden Histidine durch eine Wasserstoffbrücke miteinander verknüpft sind. Es gibt eine Reihe von Anhaltspunkten dafür, daß diese spezifische Konformation der RNase A die katalytisch wirksame Form des Enzyms ist.

Wenn kompetitive Inhibitoren wie Cytosin-3'-monophosphat oder Cytosin-2'-monophosphat zu einer Lösung von RNase A gegeben werden, verschieben sich die C-2-NMR-Signale von His 12 und His 119 zu niedrigerem Feld im Sinne einer Protonierung der Imidazolringe.

Beide Histidine bleiben infolge der Anlagerung der Inhibitoren bis zum Zerfall des RNase-Inhibitor-Komplexes bei pH-Werten von etwa 7–8 protoniert. Allerdings sind chemische Verschiebung und Linienbreite beider Signale unterschiedlich. Da diese Verschiebung der C-2-NMR-Signale zu niedrigem Feld auch bei Zugabe von Natriumphosphat und Natriumpyrophosphat beobachtet wird, liegt der Schluß nahe, daß wahrscheinlich die ϵ -Aminogruppe des Lys 41 und der positiv geladene Imidazolring des His 119 die doppelt negativ geladene Phosphatgruppe des Inhibitors fixieren^[2].

[GDCh-Ortsverband Münster, am 27. Januar 1969] [VB 196]

[*] Dr. H. Rüterjans

Institut für physikalische Chemie der Universität
44 Münster, Schloßplatz 4

[1] D. H. Meadows, O. Jardetzky, R. M. Epand, H. H. Rüterjans u. H. A. Scheraga, Proc. nat. Acad. Sci. USA 60, 766 (1968).

[2] H. H. Rüterjans u. H. Witzel, European J. Biochem., im Druck.

[*] Prof. Dr. V. Wolf

Unilever Forschungslaboratorium
2 Hamburg 50, Behringstraße 154