

Im Falle von Li_5NpO_6 wurden Radiolyseeffekte studiert; nach mehrmonatigem Lagern der Verbindung war jedoch keine Zersetzung zu beobachten. Aus den Mößbauer-Messungen geht eindeutig hervor, daß Li_5NpO_6 keine O_h -Symmetrie besitzt, sondern daß das $[\text{NpO}_6]^{5-}$ -Ion vermutlich in z-Richtung gestaucht (Neptunylgruppe) und in der xy-Ebene rhombisch verzerrt ist.

Im Falle des neptunium-haltigen Anions der übrigen untersuchten Verbindungen liegt vermutlich eine tetragonal-bipyramidal Konfiguration mit der Neptunylgruppe in z-Richtung und jeweils zwei *trans*-ständigen Sauerstoff-Atomen und OH-Gruppen in der xy-Ebene vor. Die Neptunylgruppe ist stärker ausgebildet als im Falle des Li_5NpO_6 .

Unter Berücksichtigung dieser Fakten gelingt es, in Einwagen von ≤ 200 mg nach folgendem Schema auf ± 0.02 Wertigkeitseinheiten genaue Werte der effektiven Wertigkeit zu erhalten und auch die metallische Komponente zu bestimmen:

Reduktion der mit Na_2CO_3 getrockneten und gemörserten Probe mit einem großen Überschuß Arsenat(III)-Lösung, nach Abfiltrieren Umsatz des in äquivalenter Menge entstandenen As(V) mit KJ zu elementarem, photometrisch bestimmbarer Jod, Extraktion der im Rückstand enthaltenen Ni-Verbindungen mit verdünnter H_2SO_4 , Auflösen des verbliebenen metallischen Ni in H_2SO_4 , photometrische Bestimmung der Ni-Lösungen als EDTA-Komplex. Die elektrochemische Kontrolle ergab gute Übereinstimmung der Werte.

Konformationsanalyse und Kinetik der Konformationsänderungen von Cyclodepsipeptid-Antibiotika

Von Ernst Grell, Frieder Eggers und Theodor Funck (Vortr.)^[*]

An membranaktiven Cyclodepsipeptid-Antibiotika, wie Valinomycin und Enniatin B, lassen sich mit Ultraschall-Relaxationsmessungen Konformationsübergänge in Abhängigkeit von der Polarität des Mediums verfolgen. Die Ergebnisse dieser Messungen ermöglichen Angaben über die Anzahl der jeweils besetzten Konformationszustände und Aussagen über die spezifische Dynamik dieser Systeme. Die Konformationen der einzelnen Zustände können mit spektroskopischen Methoden charakterisiert werden. Die beobachteten Konformationsänderungen beruhen beim Valinomycin auf einer schrittweisen Öffnung einer durch innermolekulare H-Brücken stabilisierten Struktur, während die Konformationsänderungen des Enniatins B auf Solvatisierungseinflüsse zurückzuführen sind. Die Kinetik zeigt in beiden Systemen neben verhältnismäßig schnellen Prozessen (Frequenzbereich 10–100 MHz) langsamere Übergänge, die in engem Zusammenhang mit Konformationsänderungen bei der Komplexbildung mit Ionen stehen.

[*] E. Grell, F. Eggers und Dr. Th. Funck
Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie
34 Göttingen-Nikolausberg

Untersuchung des Sorptionsverhaltens von Fruchtpulvern mit einer neuartigen, automatisch arbeitenden Apparatur

Von Heinrich Drexler und Karlheinz Gierschner (Vortr.)^[*]

Für die Beurteilung von Fruchtpulvern und anderen Trockenlebensmitteln ist die Bestimmung ihrer Sorptionsisothermen von Bedeutung. Die meisten Methoden zur Festlegung von Sorptionsisothermen erfordern einen hohen Zeitaufwand, was einen Verderb der Proben und damit eine Unbrauchbarkeit des Ergebnisses zur Folge haben kann. Oft können nur wenige Punkte der Sorptionsisothermen bestimmt werden, wodurch eine genaue Festlegung des Kurvenverlaufes nicht möglich ist.

Bei Arbeiten über Fruchtpulver entwickelten wir eine Methode zur automatischen Aufnahme von Sorptionsisothermen. Mit einer speziellen Schaltung wird hierbei der Dampfdruck (die relative Luftfeuchtigkeit) im Sorptionsraum immer dann verändert, wenn das Gewicht der Probe über einen bestimmten Zeitraum konstant bleibt. Mit dieser Apparatur ist es möglich, in einem großen Temperaturbereich beliebig viele Punkte einer Sorptionsisotherme innerhalb von 2–3 Tagen aufzunehmen.

[*] Dipl.-Ing. H. Drexler und Doz. Dr. K. Gierschner
Abteilung Gemüse- und Früchtetechnologie der
Universität Hohenheim
7 Stuttgart-Hohenheim, Postfach 106

Analyse von Gemischen aus metallischem Nickel und Oxidhydraten des zwei- und höherwertigen Nickels

Von Werner Gann^[*]

Die quantitative Bestimmung des metallischen Nickels und der effektiven Wertigkeit des als Hydroxid oder Oxidhydrat verschiedener Wertigkeitsstufen vorliegenden Nickels in laugefeuerten Proben, die aus positiven Elektroden alkalischer Akkumulatoren stammen, bietet Schwierigkeiten, da höherwertige Ni-Verbindungen selbstzerstörend sind und es sich zudem nicht um thermodynamisch koexistente Phasen handelt.

[*] Dr. W. Gann
VARTA AG, Forschungs- und Entwicklungszentrum
58 Hagen, Postfach 4280

Zur Struktur des Ferrocenylmethyl-Kations^[1] Von Rolf Gleiter (Vortr.) und Rolf Seeger^[*]

Ferrocenylmethyl-Kationen (1) können als stabile Salze isoliert werden. Ihre besondere Stabilität wurde entweder durch eine Konjugation mit dem π -System (2) oder durch Metallbeteiligung (3) erklärt^[2]. Mit einem iterativen Extended-Hückel-Verfahren (S.C.C.) wurde die Geometrie von (1) variiert, bis ein Zustand minimaler Energie erreicht wurde. Bei der erhaltenen Struktur (4) sind alle Fe–C-Überlappungspopulationen etwa gleich. Diese Struktur entsteht in erster Näherung durch eine Wechsel-

[*] Dr. R. Gleiter und R. Seeger
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)