

Über das Verhalten des Wasserstoffs in Hydriden von Übergangsmetallen und die Kinetik der Hydridbildung

E. Wicke, Münster

GDCh-Ortsverband Göttingen, am 13. Dezember 1962

Hydridbildner sind vor allem jene Metalle, bei denen die Auffüllung der d-Elektronenbänder beginnt. Die Metalle der IV. und V. Nebengruppe tendieren dazu, mit den Elektronen des Hydridwasserstoffs das d-Band zur Hälfte aufzufüllen. Eine Ausnahme bildet das Pd, bei dem das 4d-Band restlos aufgefüllt wird. Dementsprechend weisen die Hydride der III. bis VIII. Nebengruppe steigenden Metall-(Legierungs-)Charakter auf. In den Hydridgittern sitzt der Wasserstoff in verhältnismäßig flachen Potentialmulden mit niedrigen Aktivierungsschwellen für Platzwechsel.

Eine Ausnahme stellt das Uranhydrid dar: Eigene Gitterstruktur, starker Volumenzuwachs gegenüber dem Metall, scharf stöchiometrisch UH_3 und trotzdem metallischer Charakter. Die Kinetik der UH_3 -Bildung aus den Elementen konnte im Bereich

$$I \leq p_{\text{H}_2}, p_{\text{D}_2} \leq 760 \text{ Torr, } -80^\circ\text{C bis } +100^\circ\text{C}$$

aufgeklärt werden. Die Wasserstoffatome dringen aus einem vorgelagerten Adsorptionsgleichgewicht (an der Oberfläche bereits gebildeten Hydrids) in die frische Metalloberfläche ein und bilden weiteres Hydrid (Aktivierungsenergie 9,7 kcal/g-Atom H; Autokatalyse).

Zur Wasserstoff-Übertragungskatalyse, die zuerst am System UH_3/Pd gefunden wurde, ist eine ganze Reihe von Metallen verwendbar, die Wasserstoff atomar adsorbieren können. Der Effekt ist, wie experimentell nachgewiesen wurde, auf die Wirkung von Spalten molekularer Größenordnung an der Oberfläche des Wasserstoff-aufnehmenden Metalls zurückzuführen. Sie gestatten es den H-Atomen, die mit der Ionisierung beim Eintritt in das Metallgitter normalerweise verbundene Hemmung (Aktivierungsschwelle) zu umgehen. Die Wasserstoff-Übertragungskatalyse ist z. B. brauchbar zur Messung der Zustandsdiagramme von Pd und Pd-Legierungen mit Wasserstoff und Wasserstoffisotopen (insbes. bei tieferen Temperaturen (-80°C)) und zur Ermittlung von Trennfaktoren. Pd-Legierungs-Folien lassen sich als Diffusionskathoden zur elektrolytischen Erzeugung hochreinen Wasserstoffs und Deuteriums unter Druck sowie als Diffusionsanoden in Brennstoffelementen verwenden. [VB 674]

Komplexbildung als färberisches Prinzip bei Blüten

Ernst Bayer, Tübingen

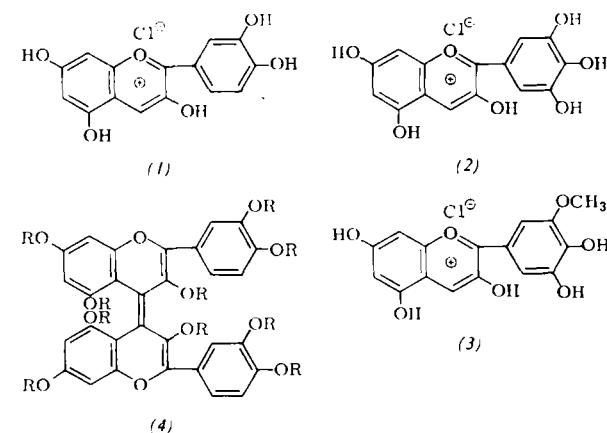
GDCh-Ortsverband Heidelberg, am 7. November 1962

Die Konstitutionsaufklärung des Protocyanin genannten blauen Kornblumenfarbstoffes hat ergeben, daß es sich um ein Eisen-Aluminchelat der Anhydrobase des Cyanins handelt, bei dem Polygalakturonsäure koordinativ über unveresterte Carboxyl-Gruppen an das Metallion gebunden ist. Es handelt sich somit um einen bisher unbekannten Typ natürlicher Farbstoffe, dem Vortr. analog zu den Chromoproteiden den Namen Chromosaccharid gab.

Die Existenz solcher Chromosaccharide ist in vielen Blüten durch Elektrophorese, Dialyse und Fällungen nachgewiesen worden.

Aus den Untersuchungen über die Stabilität von Chelaten verschiedener Anthocyane geht hervor, daß von den in der Natur vorkommenden Anthocyanidingslykosiden nur Cyanidin- (1), Delphinidin- (2) und Petunidingslykoside (3) blaue Chelate bilden können. Die glykosidisch, vorwiegend in 3- und 5-Stellung gebundenen Zucker sind für die Farbgebung ohne Bedeutung. Pelargonidin-, Päonidin-, Malvidin-, Hir-

sutidin- und Gesneridingslykoside bilden keine blauen Chelate und können deshalb auch keine Blüten blau färben, wie am Beispiel vieler Pflanzen gezeigt werden konnte. Durch Mischungen blauer Chromosaccharide und roter Anthocyanoxoniumsalze können die Blütenfarben variiert werden.



Die Chelatbildung kann unterbleiben, wenn gleichzeitig in den Blütenblättern Komplexbildner vorkommen, welche die vorhandenen Metallionen fester binden und dadurch maskieren. Solche Komplexbildner können z. B. Flavone sein. Ein typisches Beispiel hierfür sind die Rosen, bei denen die Chelatbildung des Cyanins durch die anwesenden Glykoside des Quercetins und Kämpfersols unterbunden wird.

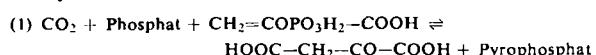
Natürliches Vorkommen von Diflavonen-Derivaten (4) konnte nicht bestätigt werden. Die Eigenschaften dieser auf übersichtlichem Weg synthetisierten Verbindungen sind eingehender untersucht worden. [VB 670]

Der Verlauf der Propionsäure-Gärung

Harland G. Wood, Cleveland, Ohio

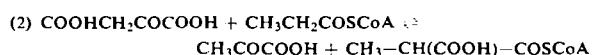
GDCh-Ortsverband München, am 11. Dezember 1962

Nach einer historischen Einleitung behandelte der Vortr. zwei neue Enzymreaktionen. Die erste Reaktion (1) wird durch Phosphoenolpyruvat - Carboxytransphosphorylase katalysiert.

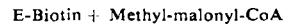
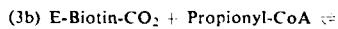
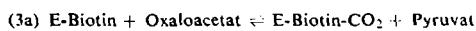


Es handelt sich dabei um diejenige Reaktion, welche die CO_2 -Fixierung im Gärungsprozeß bewirkt. Gleichung 1 von rechts nach links betrachtet, läßt erkennen, daß das Enzym, das sich als biotin-frei erwies, eine einzigartige Reaktion katalysieren kann, indem es anorganisches Pyrophosphat in energiereiches Phosphoenolpyruvat umwandelt und damit die ATP-Erzeugung zuführt.

Die zweite Reaktion (2) wird von Oxalacetat-Transcarboxylase



katalysiert, die an Stelle von Propionyl-CoA auch Acetyl-CoA oder Butyryl-CoA verwerten kann, wobei Malonyl-CoA oder Äthylmalonyl-CoA entstehen. Das besondere an diesem Enzym sind Carboxylierungen auf Kosten von Oxalacetat und ohne Beteiligung von ATP oder CO_2 . Das in diesem Enzym enthaltene Biotin besitzt die gleiche chemische Funktion (Reaktion 3), wie in der von Lynen, Knappe und Mitarbeitern studierten β -Methylcrotonyl-CoA-Carboxylase.

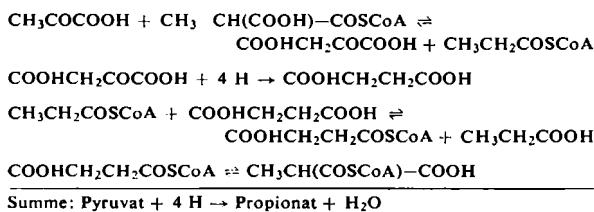


Enzym-Biotin- $^{14}\text{CO}_2$ wurde nach Reaktion 3b dargestellt. Das enzymgebundene $^{14}\text{CO}_2$ war labil, konnte jedoch durch Veresterung mit Diazomethan stabilisiert werden. Proteolytischer Abbau des Methylierungsprodukts mit Pronase lieferte radioaktives N-Carbomethoxy-Biocytin, welches durch Biotinidase zu radioaktivem 1'-N-Carbomethoxy-biotin und Lysin hydrolysiert wurde. Mit diesen Versuchen wurde nachgewiesen, daß das Biotin in der Transcarboxylase mit Lysin verbunden ist und durch Bindung der Kohlensäure am 1'-N als Carboxyl transferierendes Agens dient (und nicht durch Übertragung der Carboxylgruppe C-2' im Harnstoffring wie Wakil angenommen hat). Das Gleichgewicht der Reaktion 3b begünstigt die Bildung des carboxylierten Biotinenzysms.

Ein drittes Enzym der Propionsäure-Gärung: die Methylmalonyl-CoA Isomerase, das Reaktion 4 katalysiert, wurde



isoliert und der Mechanismus der Isomerisierungsreaktion durch massenspektroskopische Analyse des aus gleichen Teilen $^{13}\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})^{13}\text{COSCoA}$ und $^{12}\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})^{12}\text{COSCoA}$ entstandenen Succinyl-CoA untersucht. Es wurde nachgewiesen, daß die Übertragung der COSCoA-Gruppe auf *intramolekularem* Weg erfolgt. Die Rolle dieser Reaktionen in der Propionsäure-Gärung sind:



Die Fixierung von CO₂ durch Reaktion 1 führt zusätzlich zur Bildung von Bernsteinsäure. [VB 678]

RUNDSCHAU

Gläser variabler Lichtdurchlässigkeit, die im Sonnenlicht sofort dunkel, im Schatten aber rasch wieder durchlässig werden, haben A. J. Cohen und H. L. Smith entwickelt. Solche Gläser können sehr verschiedenartige Grundzusammensetzungen (auch handelsübliche Formulierungen) aufweisen; sie müssen etwa 100 ppm Cer(III) oder Europium(II) enthalten und unter reduzierenden Bedingungen dargestellt werden. Im Spektrum zeigen sich Absorptionsbanden mit $\lambda_{\text{max}} = 3150 \text{ \AA}$ (für Ce(III)) bzw. 3325 \AA (für Eu(II)), während das unbelichtete Glas im Sichtbaren nur wenig absorbiert. Beim Belichten mit Sonnenlicht wird der UV-Anteil absorbiert, wobei zugleich Photoelektronen auf benachbarte Farbzentren übertragen werden. Diese absorbieren im Sichtbaren (λ_{max} bei etwa 5700 \AA) und bewirken die Dunkelfärbung des Glases. Die Farbzentren sind metastabil und zerfallen in wenigen Sekunden; bei Dauerbestrahlung bildet sich jedoch eine Gleichgewichtskonzentration an Farbzentren aus, und die Farbe des Glases verblaßt erst beim Abschalten des aktivierenden Lichtes. Nach längerem Gebrauch nimmt die Intensität der UV-Absorption und damit auch die des optischen Pumpeneffektes ab, offenbar bedingt durch eine Oxydation des Ce(III) zu Ce(IV) bzw. des Eu(II) zu Eu(III). Durch Belichten mit Licht der Wellenlänge 2537 \AA läßt sich jedoch der ursprüngliche Zustand wieder herstellen. / Science (Washington) 137, 981 (1962) / - Ko. [Rd 406]

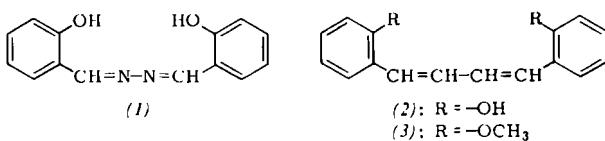
Als Behältermaterial für höchste Temperaturen können nach A. v. Grosse, H.W. Leutner, W. J. Murphy und C. S. Stokes geschmolzene Metalloxyde dienen. Die „Behälterform“ wird durch rasche Rotation erzielt. Zur Beheizung eignet sich eine mit Helium oder Argon betriebene Plasmadüse. Ein auf diesem Prinzip beruhender Zentrifugalofen besteht aus einem Stahlzylinder von etwa 12 cm Durchmesser, der von einem Wassermantel umgeben ist. Das Stahlrohr ist mit Isoliermaterial (Aluminiumoxyd, Kohlenstoff o. ä.) gefüllt; der Reaktionsteil besteht aus mehreren koaxialen Rohren aus dem betr. Metalloxyd oder auch Graphit. Der Ofen rotiert mit 500 bis 1500 U/min. Der Plasmastrahl erreicht Temperaturen von 10000 bis 17000°K. Ein Al_2O_3 -Rohr schmolz in dem Ofen in 5 min. Ein Aluminium-Draht verdampfte in wenigen sec. Außer Al_2O_3 (Flüssigkeitsbereich etwa 2288–3800°K) können z. B. ZrO_2 (\sim 3000–4600°K) und ThO_2 (\sim 3300 bis 4700°K) geschmolzen werden. Voraussetzung für das Verfahren ist, daß das zu untersuchende Material spezifisch leichter als das Behältermaterial ist. / J. Amer. chem. Soc. 84, 3209 (1962) / -Ko. [Rd 407]

Übergangsmetallkomplexe des Perfluorbutin-(2) stellten J.L. Boston, D.W.A. Sharp und G. Wilkinson dar. Perfluorbutin-(2) (1) reagiert bei 100–200°C mit Eisenpentacarbonyl zu

Tetrakis-(trifluormethyl)-cyclopentadienon-eisentricarbonyl (2) (orangegelbe Kristalle; sublimiert im Vakuum bei 60°C, löst sich in polaren organischen Lösungsmitteln; ist unter Luftausschluß stabil). Dikobaltoctacarbonyl und Di- π -cyclopentadienyl-dinickel-dicarbonyl geben mit (1) die kristallinen Verbindungen $C_4F_6Co_2(CO)_8$ bzw. $(\pi-C_5H_5)_2Ni_2C_4F_6$, in denen die Perfluorbutin-(2)-Gruppe unverändert vorhanden ist. Mit π -Cyclopentadienyl-kobaltdicarbonyl liefert (1) π -Cyclopentadienyl-tetrakis-(trifluormethyl)-cyclobutadien-kobalt (3) (rote Kristalle, die in polaren organischen Lösungsmitteln mäßig löslich sind). (3) sublimiert oberhalb 100°C im Vakuum und ist gegen Sauerstoff unempfindlich. Manche Metallkomplexe polymerisieren (1) zu Hexakis-trifluormethyl-benzol oder zu hochpolymerem (C_4F_6)_n. Beispielsweise gibt Bis-acrylnitril-nickel bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck beide Polymerisationsprodukte nebeneinander. / J. chem. Soc. (London) 1962, 3488 / -Ko. [Rd 408]

Stellenweise Unordnung in Polymer-Kristallen untersuchte D. H. Reneker. Bei Polyäthylen ist es möglich, eine verhältnismäßig einfache Störung zu beschreiben, die durch das Drehen eines gestreckten Segnientes des Moleküls um 180° um die Moleküalachse und das Einpressen einer weiteren $-\text{CH}_2-$ -Einheit in den gestörten Bereich nahe der Drehung entsteht. Diese begrenzte, bewegliche und gestörte Stelle wird „stellenweise Unordnung“ (*point dislocation*) genannt. / 142. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 5U / -Do. [Rd 412]

Über fluoreszierende aromatische Azine. Aromatische Azine vom Typ des Salicylalbazins (1) fluoreszieren im sichtbaren Spektralbereich bei UV-Bestrahlung der festen Substanzen oder der Lösungen in Toluol. Die Fluoreszenz wird auf die Ausbildung innermolekularer Wasserstoffbrücken zurückgeführt.



O. Westphal et al. haben die Absorptions- und Fluoreszenzspektren aromatischer Azine und einiger Butadien-Derivate (2,3) untersucht. Die Fluoreszenzfähigkeit der aromatischen Azine hängt vom Grade der Protonierung der Azingruppe ab; die ungewöhnlich große Stokessche Verschiebung bei den in o-Stellung zur Azingruppe hydroxylsubstituierten Verbindungen ist auf einen innermolekularen Protonenübergang im angeregten Elektronenzustand zurückzuführen. Zur Gewinnung der symmetrischen Azine sind die üblichen Verfahren