

## 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 $\text{MeX}_2$

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  $\text{BeJ}_2$  bzw.  $\text{AlJ}_3$  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  $\text{C}_6\text{Be}$  und  $\text{C}_8\text{Al}$ . Außerdem enthalten die Verbindungen bei Zimmertemperatur noch etwa 1  $\text{NH}_3$ .

Die Struktur des Berylliumgraphits entspricht einer 3. Stufe, die des Aluminiumgraphits einer 4. Stufe. Wegen der geringen Ionengröße von  $\text{Be}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  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  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{TiS}_2$  u.a. geben mit der blauen Europiumlösung in flüssigem Ammoniak pyrophore Einlagerungsverbindungen, die 0,3 bis 0,8 Eu auf 1  $\text{MeX}_2$  enthalten.

### Untersuchungen an Oberflächenoxyden des Kohlenstoffs

H. P. Boehm, Heidelberg

Mikrokristalliner schwarzer Kohlenstoff in Form von Zuckerkohle wurde bei etwa  $420^\circ\text{C}$  mit  $\text{O}_2$  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 ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ ) 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  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{NH}_3$  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  $\text{NO}_2$ -Gas behandelt wurde, reagierte hingegen basisch. Wurde Diamantpulver bei einem  $\text{O}_2$ -Partialdruck von ca.  $10^{-2}$  Torr auf  $800^\circ\text{C}$  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  $\text{O}_2$  erforderlich. Daß schwarzer, graphit-ähnlicher Kohlenstoff vorlag, wurde durch seine katalytische Aktivität bei der Bildung von  $\text{HBr}$  aus den Elementen nachgewiesen.

### Untersuchungen zur Renaturierung des Kollagenmoleküls

K. Kühn, Heidelberg

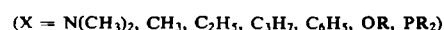
Das Kollagenmolekül, ein Stäbchen mit einer Länge von  $2800 \text{ \AA}$  und einem Durchmesser von  $14 \text{ \AA}$ , besteht aus drei Peptidketten, die zu einer Dreikettenschraube verdreht sind. Es sollte geklärt werden, ob für die Bildung der komplizierten Kollagenstruktur aus den drei  $2800 \text{ \AA}$  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  $38^\circ\text{C}$  erwärmt. Dabei zerfallen die Moleküle vollständig in die drei Ketten. Anschließend wurde langsam innerhalb einer Woche auf  $4^\circ\text{C}$  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

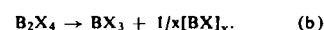
H. Nöth, München

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

Dibor-Verbindungen  $\text{B}_2\text{X}_4$  sind leicht durch Dehalogenierung von Borchloriden  $\text{X}_2\text{BCl}$  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-

läuft zwar etwas komplizierter als (b), jedoch entstehen auch hier stets Bor(III)- und Polybor-Verbindungen. Die Stabilitätszunahme in der Reihe  $B_2Cl_4$ ,  $B_2H(N(CH_3)_2)_3$ ,  $B_2(OCH_3)_4$ ,  $B_2R_2(N(CH_3)_2)_2$ ,  $B_2R(N(CH_3)_2)_3$ ,  $B_2Cl_2(N(CH_3)_2)_2$ ,  $B_2(N(CH_3)_2)_4$  zeigt den stabilisierenden Einfluß der  $(CH_3)_2N$ -Gruppe, der sowohl elektronischer als auch sterischer Natur ist. Für den Verlauf der Disproportionierung wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der über kettenförmig gebaute Bor-Verbindungen zu Polybor-Verbindungen führt.

Der thermischen Stabilität konform geht eine Abnahme der Reaktivität der B-B-Bindung.  $B_2(N(CH_3)_2)_4$  ist selbst bei 200°C/200 atm.  $H_2$ -Druck nicht zu hydrieren, während  $B_2Cl_2(N(CH_3)_2)_2$  bereits bei 100°C/50 atm.  $H_2$  zu  $[HB(Cl)N(CH_3)_2]_2$  hydriert wird.

Die Einwirkung von HCl auf  $B_2(N(CH_3)_2)_4$  führt über  $B_2Cl(N(CH_3)_2)_3$  und  $B_2Cl_2(N(CH_3)_2)_2$  zu  $B_2Cl_4 \cdot 2HN(CH_3)_2$ . Die zweite Verbindung ist auch aus 1 Mol  $BCl_3$  und 1 Mol  $B_2(N(CH_3)_2)_4$  darstellbar. Entfällt bei Substitutionsreaktionen der stabilisierende Einfluß der  $(CH_3)_2N$ -Gruppen, dann erfolgt neben der Substitution eine Disproportionierung. So erhält man bei der Einwirkung von HCl,  $BF_3$  und ROH auf  $B_2R_2(N(CH_3)_2)_2$  nicht die Diborverbindungen  $B_2R_2X_2$  ( $X = Cl, F, OR$ ), sondern  $RBX_2$  und  $(BR)_x$ . Dieser Zerfall der Dibor-Verbindungen bietet derzeit den besten Weg zur Gewinnung von Polybor-Verbindungen.

Die stabilisierende Wirkung der  $(CH_3)_2N$ -Gruppe ermöglicht auch die Synthese kettenförmig gebauter Dimethylamino-Bor-Verbindungen, d. h. den Aufbau einer homologen Reihe  $B_n(N(CH_3)_2)_{n+2}$ ; bisher wurden die Glieder bis  $n = 6$  isoliert. Versuche zur Gewinnung von Bor-Lithium-, -Magnesium- und -Quecksilber-Verbindungen verliefen erfolglos. Jedoch sind durch Umsetzung von  $NaMn(CO)_5$  oder anderen Carbonylometallaten mit Borchloriden Bor-Metall-Bindungen zu knüpfen.

[VB 691]

## Monomolekulare Prozesse in photochemischen Systemen

G. B. Porter [1], z. Zt. Frankfurt/Main

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 8. Februar 1963

Bei der Photolyse des gasförmigen Hexafluoracetons hängen die Quantenausbeuten vom Hexafluoracetondruck, von der Temperatur und von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes ab. Dabei spielen zwei Primärprozesse eine Rolle. Beim ersten handelt es sich um einen monomolekularen Zerfall der Moleküle, die sich in einem angeregten Singulett-Zustand befinden. Die Abnahme der Quantenausbeute mit zunehmendem Druck kann darauf zurückgeführt werden, daß die Moleküle überschüssige Schwingungsenergie durch Zusammenstöße mit anderen Molekülen verlieren. Die Quantenausbeuten nehmen ebenfalls im langwelligen Spektralbereich ab, da die angeregten Moleküle dort weniger Schwingungsenergie besitzen. Die Temperatur des Systems beeinflusst diesen Prozeß nur wenig, weil sie nur in die Gleichgewichtsschwingungsenergie der Moleküle eingeht.

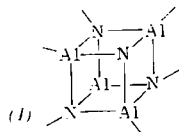
Der zweite Primärprozeß ist ein Zerfall der Moleküle im niedrigsten Triplett-Zustand. Dieser Zustand wird vom ersten angeregten Singulett-Zustand durch einen strahlungslosen Übergang erreicht. Moleküle im Triplett-Zustand besitzen eine mittlere Lebensdauer von ca.  $10^{-4}$  sec, so daß sich das Schwingungsgleichgewicht einstellen kann. Also ist dieser zweite Primärprozeß im wesentlichen ein monomolekularer thermischer Zerfall, und seine Geschwindigkeitskonstante ist von der Temperatur, aber nicht von der Wellenlänge abhängig. Der Zusatz von geringen Mengen Diacetyl zum System bewirkt nahezu vollständige Desaktivierung der im Triplett-Zustand befindlichen Moleküle und unterbindet deshalb den zweiten Primärprozeß. Dies ermöglicht, die beiden Prozesse einzeln zu studieren.

[VB 686]

[1] Arbeiten gemeinsam mit P. Bowers.

## RUNDSCHAU

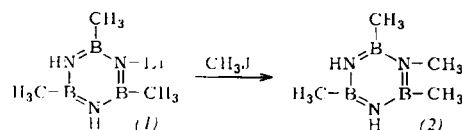
Über neue Aluminium-Stickstoff-Verbindungen berichten J. I. Jones und W. S. McDonald. Die Addukte aus Triphenylaluminium und prim. Aminen zersetzen sich in siedendem Benzol bzw. Toluol unter Abspaltung von Benzol. Handelt es sich bei der Amin-Komponente um ein Alkyl- oder Aralkylamin oder um ein ortho-substituiertes aromatisches Amin, so entstehen unter Abspaltung von 1 Mol Benzol kristalline Dimere der Formel  $((C_6H_5)_2AlNHR)_2$ . Hingegen liefern Addukte mit aromatischen Aminen, die keine ortho-Substituenten enthalten (Anilin, m-Toluidin, p-Toluidin usw.) unter Abspaltung von 2 Molen Benzol Tetramere der Formel  $(C_6H_5AlNAr)_4$ . Röntgen-Strukturuntersuchungen an



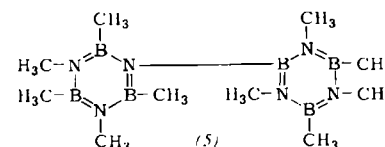
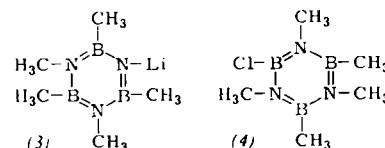
$(C_6H_5AlNC_6H_5)_4$  sprechen für die „Cuban“-Struktur (1) für diese Verbindungen. / Proc. chem. Soc. (London) 1962, 366 / -Ko. [Rd 464]

Metallierte Borazol-Derivate beschreiben R. I. Wagner und J. L. Bradford. N-Lithium-B-trimethylborazol (1) läßt sich durch Umsetzung von B-Trimethylborazol mit Lithiummethyl in Äther darstellen. Als Nebenprodukt entsteht das zweifach metallierte N-Dilithium-B-trimethylborazol. Auch andere N-Lithium-borazole lassen sich so synthetisieren. Sie

eignen sich als Zwischenprodukte zur Darstellung unsymmetrisch N-substituierter Borazole; z. B. gibt die Umsetzung von (1) mit Methyljodid N-Methyl-B-trimethylborazol (2). Mit



Hilfe von N-Lithium-borazolen gelingt auch die Verknüpfung von Borazol-Ringen. Z. B. setzt sich N-Lithium-pentamethylborazol (3) mit B-Chlor-pentamethylborazol (4) un-



ter LiCl-Austritt zu Decamethyl-N,N'-biborazyl (5) um. / Inorg. Chem. 1, 93, 99 (1962) / -Ko. [Rd 465]