

Nordwestdeutsche Chemiedozententagung

Die Tagung fand am 11. und 12. Juni 1965 in Clausthal-Zellerfeld statt. Insgesamt wurden 74 Vorträge gehalten, zum Teil in drei Parallelsitzungen. Zur Vermeidung von Doppelpublikationen enthält die folgende Übersicht Referate nur von denjenigen Vorträgen, deren Inhalt noch nicht publiziert oder einer Zeitschrift zur Veröffentlichung eingereicht wurde. Die Referate sind alphabetisch nach den Autorennamen geordnet. Ein Sachregister findet sich auf Seite 1096 dieses Heftes.

1

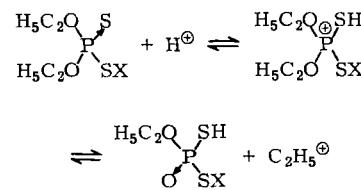
Die thermische Zersetzung von Zink-dialkyl-dithiophosphaten

E. Baumgarten und H. Luther, Clausthal-Zellerfeld

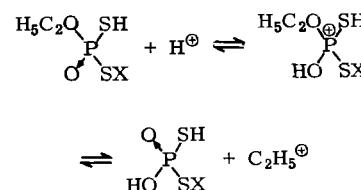
Zink-dialkyl-dithiophosphate werden u. a. in Schmiermitteln als Oxydations- und Korrosionsinhibitoren verwendet. Um einen Einblick in ihre Wirkung zu bekommen, haben wir ihre thermische Zersetzung kinetisch untersucht. Aus thermogravimetrischen Messungen sowie aus gaschromatographischen und IR-spektroskopischen Analysen der Zersetzungprodukte ergibt sich, daß die Zink-dialkyl-dithiophosphate in einer autokatalytisch beschleunigten Reaktion zerfallen. Einer Startreaktion, deren Charakter noch nicht geklärt ist, schließen sich mehrere durch intermediär gebildete saure Verbindungen katalysierte Schritte an, für die folgendes Schema vorgeschlagen wird (X = Metall):

A. Bildung von Alkyl-Ionen

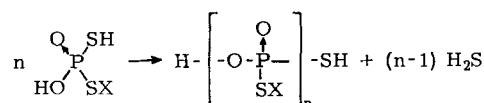
1. Zersetzung des Diesters



2. Zersetzung des Monoesters

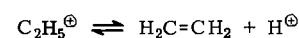


B. Zerfall der Monometall-dithiophosphorsäure

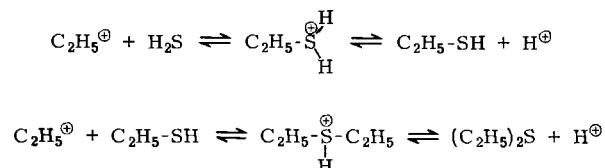


C. Rekombinationsschritte

1. Bildung von Olefin



2. Bildung von Mercaptan und Dialkylsulfid



Die flüchtigen Zersetzungprodukte (Dialkylsulfide, Mercaptane, Olefine, Schwefelwasserstoff) treten angenähert in den für die thermodynamischen Gleichgewichte berechneten Mengen auf.

2

Trennung von Enzymen des Pankreassäftes

W. Berndt und W. Thorn, Hamburg

Kaninchen-Pankreassäft, dialysiert gegen 5×10^{-3} M Phosphatpuffer, wird an DEAE-Cellulose mit 0,005 M Phosphatpuffer (pH = 8,0) chromatographiert. Lipase, Procarboxypeptidase-K₁, Trypsinogen und Chymotrypsinogen werden als kationische Eiweiße mit der Lösungsmittelfront eluiert. Ihnen folgt die Amylase. Die Abtrennung von Trypsinogen, das noch Procarboxypeptidase-K₂ enthält, und von Chymotrypsinogen gelingt durch Gradientenelution (Phosphatpuffer, pH = 8,0; 0,005 → 0,2 M). Die anderen mit der Lösungsmittelfront eluierten Enzyme lassen sich an CM-Cellulose fraktionieren.

Die Enzyme des Katzen-Pankreassäftes präcipitieren leicht bei geringen Salzkonzentrationen. Bei der Dialyse gegen 5×10^{-3} M Trispuffer (pH = 8,0) fallen vor allem Procarboxypeptidase, Trypsinogen und Lipase aus. Die Ionenaustauschchromatographie ist in diesem Fall wegen der erforderlichen hohen Salzkonzentration wenig geeignet. Die Gelfiltration an Sephadex G-100 (0,1 M Trispuffer, pH = 7,2; 1 M an NaCl) ergibt eine scharfe Trennung von Lipase, Procarboxypeptidase, Chymotrypsinogen + Trypsinogen, Trypsin-Inhibitor und Amylase. Die Molgewichte für Procarboxypeptidase und Trypsin-Inhibitor betragen unter diesen Bedingungen rund 57000 und 8000. Lipase mit einem Molgewicht von rund 100000 wandert mit der Lösungsmittelfront. Für Trypsinogen und Chymotrypsinogen findet man das Molgewicht 24500. Mit Sephadex G-200 sind die Trenneffekte geringer.

Charakteristische, speziesabhängige Unterschiede beobachtet man bei der Elektrophorese an Celluloseacetat-Folien in 0,056 M Veronalpuffer (pH = 8,6). Die Pankreassäfte von Katze und Kaninchen wurden in mehrere Fraktionen getrennt.

3

Mesomerie bei 1,2-Dithiacyclopenten-3-onen

F. Boberg, Hannover

IR-Carbonylbande und Dipolmoment gestatten Aussagen über Elektronenverschiebungen bei 1,2-Dithiacyclopenten-3-onen. Die Richtung des C–O-Momentes lässt sich durch Vergleich der Momente halogenierter 1,2-Dithiacyclopentenone (Cl in 4- und in 5-Stellung) festlegen. – 4-Chlor-5-amino-1,2-dithiacyclopenten-3-one besitzen außerordentlich hohe Momente (bis 10 D), was auf das Gewicht mesomerer Grenz-

strukturen mit Stickstoff als Elektronendonator und Sauerstoff als Elektronenacceptor zurückgeführt wird. – Die Strukturen der Benzoylierungsprodukte [1] des 4-Chlor-5-anilino-1,2-dithiacyclopenten-3-ons werden durch die Dipolmomente bestätigt.

[1] F. Boberg, Liebigs Ann. Chem. 681, 178 (1965).

4

Mikrowellenspektrum und Struktur des $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$ [1]

H. K. Bodenseh, R. Gegenheimer, J. Mennicke und W. Zeil, Kiel

Es wurden Rotationsübergänge folgender Verbindungen gemessen (Isotope in natürlicher Häufigkeit):

$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{37}\text{Cl}$,
 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv^{13}\text{C}-^{35}\text{Cl}$; $(\text{CH}_3)_3^{13}\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$ und
 $(\text{CH}_3)_2^{(13}\text{CH}_3)\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$.

Linien von $(\text{CH}_3)_3\text{C}-^{13}\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$ sind nur 0,2–0,5 MHz von den ^{12}C -Linien der Verbindungen

$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{37}\text{Cl}$ entfernt, da das entsprechende C-Atom sehr nahe am Molekülschwerpunkt liegt. Sie konnten daher nicht gefunden werden. Infolge zahlreicher angeregter Schwingungsfreiheitsgrade ist jeder Rotationsübergang sehr linienreich. Die dem Schwingungsgrundzustand entsprechende Absorptionslinie wurde durch Intensitätsvergleich bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Aus den gemessenen Rotationskonstanten lassen sich folgende Abstände direkt errechnen:

$$r_{\equiv\text{C}-\text{Cl}} = 1,638 \text{ \AA}; r_{\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-} = 2,671 \text{ \AA}.$$

Selbst unter Annahme eines kurzen Dreifachbindungsabstandes von 1,205 Å ergibt sich für die Länge der sp^3-sp -Einfachbindung nur ein Wert von 1,466 Å. Das sind rund 0,03 Å weniger als in den analogen Verbindungen tert.-Butylacetylen und tert.-Butylcyanid [2]. Über die Lage der Methyl-C-Atome können keine genauen Angaben gemacht werden, da die Linien der Übergänge mit $K_{-1} = 0$ und $K_{-1} \geq 2$ des asymmetrischen Moleküls $(\text{CH}_3)_2^{(13}\text{CH}_3)\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$ eine unauflösbare Gruppe bilden und von den beiden Linien mit $K_{-1} = 1$ die höherfrequente von Linien angeregter Schwingungsfreiheitsgrade der erwähnten Gruppe verdeckt wird, die niedrigfrequente aber wegen ihrer geringen Intensität nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

[1] Frühere Arbeiten: W. Zeil et al.: Z. Naturforsch. 15a, 1011 (1960).

[2] L. Nugent, D. Mann u. D. Lide: J. chem. Physics 36, 965 (1962).

5

Alkalithioferrate(III)

W. Bronger, Münster

RbFeS_2 und CsFeS_2 [1] wurden erstmals hergestellt nach einem von der Darstellung des KFeS_2 her bekannten Verfahren [2] durch Umsetzung von Eisenpulver mit Schwefel und Rubidium- bzw. Cäsiumcarbonat bei 800 °C in einer Stickstoffatmosphäre und anschließender Reinigung mit Wasser. NaFeS_2 konnte so nicht rein erhalten werden, wohl aber durch Reaktion von Eisenpulver mit Na_2S_2 und Schwefel bei 800 °C unter Stickstoff. Die Verbindungen fallen als gut ausgebildete nadelförmige, metallisch glänzende Kristalle an; sie waren analysenrein.

Röntgenuntersuchungen an Einkristallen zeigten für RbFeS_2 eine dem KFeS_2 [3] isotope Struktur (Raumgruppe: $\text{C}_{2h}^6-\text{C}2/c$; Gitterkonstanten: $a = 7,22 \text{ \AA}$, $b = 11,70 \text{ \AA}$, $c = 5,42 \text{ \AA}$, $\beta = 112,0^\circ$). Für CsFeS_2 wurde ein bisher unbekannter rhombischer Strukturtyp gefunden (Raumgruppe: $\text{D}_{2h}^{25}-\text{Immm}$; Gitterkonstanten: $a = 7,13 \text{ \AA}$, $b = 11,92 \text{ \AA}$, $c = 5,42 \text{ \AA}$).

In den bisher bekannten Alkali-thioferraten(III) sind die Fe-Teilchen tetraedrisch von den S-Teilchen umgeben. Die Tetraeder sind immer über Kanten verknüpft, wobei relativ kurze Fe–Fe-Abstände auftreten. Die Alkalimetall-Teilchen haben im KFeS_2 -Typ die Koordinationszahl 8 gegenüber Schwefel, im CsFeS_2 die Koordinationszahl 10.

KFeS_2 , RbFeS_2 und CsFeS_2 haben zwischen 90 und 700 °K einen schwachen, weitgehend temperaturunabhängigen Paramagnetismus, was auf starke Fe–Fe-Wechselwirkungen hindeutet. Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{K}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)\text{S}_2$ mit $x < 0,08$ zeigen einen Übergang zum normalen Paramagnetismus, die Fe–Fe-Wechselwirkungen sind gestört.

[1] W. Bronger, Naturwissenschaften 7, 158 (1965).

[2] K. Preis, J. prakt. Chem. 107, 12 (1869); R. Schneider, ibid. 108, 16 (1869).

[3] J. W. Boon u. C. H. McGillary, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 61, 910 (1942).

6

Quantitative Trennung von RNS- und DNS-Bausteinen an Kationenaustauschern

E. W. Busch und N. Takriti, Hamburg

Wir benutzten bei allen Versuchen den Kationenaustauscher Dowex 50 W, X 4 (bis 400 mesh, Na^+ -Form). Auf einer 60 cm langen Säule (Durchmesser 1 cm) konnten Ribomononucleotide mit Ausnahme von Thymidin- und Uridinmonophosphat von Desoxyribomononucleotiden getrennt werden. Mit einer 10^{-3} N HCl -Lösung und 10^{-2} M NaCl oder mit einem Ammoniumformiat-Puffer ($\text{pH} = 3,0$; $0,05 \text{ M NH}_3$) wurden die Nucleotide in der Reihenfolge Thymidin-, Guanosin-, Desoxyguanosin-, Cytidin-, Desoxycytidin-, Adenosin- und Desoxyadenosin-monophosphat eluiert. Auffallend war das geringe Elutionsvolumen (im Durchschnitt etwa 15 ml) der einzelnen Substanzen. Ein kleiner Teil (etwa 10 % der aufgetragenen Menge) der Purinderivate des Desoxyribosephosphates hydrolysierte bei Zimmertemperatur an der Säule. Für quantitative Bestimmungen mußte die Säule daher auf 10 °C gekühlt werden.

Mit einer 20 cm langen Säule gelang es, die Basen Thymin, Hypoxanthin, Guanin, Cytosin, Methylcytosin, Adenin und 6-Methylaminopurin mit einem Ammoniumformiat-Puffer ($\text{pH} = 3,5$; $0,006 \text{ M NH}_3$) und $0,35 \text{ M NaCl}$ zu trennen. Das Verfahren eignet sich gut für quantitative Bestimmungen der Basen in Säurehydrolysaten der DNS aus Säugetierorganen, im Gegensatz zur Methode von Cohn, die mit 2 N HCl als Elutionsmittel arbeitet.

Die entsprechenden Nucleoside lassen sich mit der gleichen Anordnung trennen. Lediglich der Ammoniumformiat-Puffer hat einen niedrigeren pH-Wert von 3,1.

Eine Mischung von Basen und Nucleosiden konnte an einer 50 cm langen Säule getrennt werden. Die einzelnen Substanzen erschienen in der Reihenfolge: Uridin, Thymin, Hypoxanthin, Guanosin, Cytidin und Guanin (zusammen), Adenosin, Cytosin, Methylcytosin, Adenin. Das Elutionsmittel bestand aus einem Ammoniumformiat-Puffer ($\text{pH} = 3,5$; $0,06 \text{ M NH}_3$) und $0,35 \text{ M NaCl}$. Cytidin und Guanin, die in einer Fraktion erscheinen, können photometrisch durch Messung bei zwei Wellenlängen unterschieden werden.

7

Über die Darstellung von Diffusionsgrößen durch Parameter des Schmelzpunktes

G. Döge, Braunschweig

Die Temperaturabhängigkeit von Selbstdiffusionskoeffizienten wird häufig durch die Arrhenius-Beziehung

$$D = D_0 \cdot \exp(-A/RT)$$

beschrieben. Eine zunächst für flüssige Metalle gefundene Regel, daß die Größe A dieser Gleichung proportional der