

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. – Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. – Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. – The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Basische Salze organischer Säuren mit Schichtenstruktur

Die Ergebnisse unserer Arbeiten über basische Salze zweiwertiger Metalle¹ ließen vermuten, daß analoge Verbindungen mit Schichtenstruktur auch mit größeren organischen Anionen zu erhalten sein müßten. Wir haben deshalb im Herbst 1946 die Bearbeitung dieser Frage aufgenommen und zunächst die Möglichkeit der Bildung basischer Zinksalze, vor allem mit sauren Farbstoffen, geprüft.

Zu ihrer Herstellung bedienten wir uns der Methode der unvollständigen Fällung von Mischungen von Zinksalzen und Natriumsalzen der Farbstoffe. Orientierende Versuche zeigten, daß die verschiedensten sauren Farbstoffe, aber auch andere schwache organische Säuren leicht zu den gesuchten Verbindungen führen, vorausgesetzt, daß ihre Zinksalze in Wasser löslich sind. Die gleichen Verbindungen bilden sich auch, und zwar sehr rasch, wenn amorphes oder α -Zinkhydroxyd mit einer wässrigen Lösung der organischen Verbindung versetzt wird. Wir beschränkten uns bei den eingehenderen Versuchen auf einige Vertreter typischer Farbstoffklassen, vor allem auf Naphtholgelb S, einen Nitrofarbstoff, Erioflavin, einen Azofarbstoff, Erioglaucin und Helvetiablau, zwei Triphenylmethanfarbstoffe, ferner Pikrinsäure und p-Nitrophenol.

Die chemische Untersuchung ergab, daß sich diese basischen Salze organischer Säuren mit großem Anion analog denjenigen der einfachen Mineralsäuren verhalten. Bei ungenügendem Gehalt der Mischung an organischer Säure bildet sich neben dem basischen Salz dieser auch dasjenige der Mineralsäure. Aus derartigen Versuchen ließen sich Anhaltspunkte über die Beständigkeit dieser Verbindungen gewinnen, und es ergab sich, daß basisches Sulfat beständiger ist als die untersuchten basischen Salze organischer Säuren, diese aber beständiger als basisches Chlorid und Nitrat. Die frisch gefällten Produkte können variable Zusammensetzung haben, die beim Altern entstehenden Verbindungen scheinen konstant zusammengesetzt zu sein.

Die Röntgendiagramme der ersten Fällungsprodukte sind sehr linienarm. Ursprünglich erhielten wir Diagramme, die nur Prismenreflexe zeigten wie α -Zinkhydroxyd². Mit einer neuen, vollkommeneren Röntgeneinrichtung ergab sich, daß bei genügendem Gehalt der Lösung an organischer Verbindung auch schon die Primärprodukte stark verbreiterte Basisreflexe 1. und 2. Ordnung aufweisen. Beim Altern bei Zimmertemperatur und rascher bei erhöhter Temperatur entstehen Produkte, die mehrere Ordnungen von ziemlich scharfen Basisreflexen geben. Diese Verbindungen gehören also zu den, bei basischen Salzen verschiedentlich beobachteten, unvollkommen kristallisierten Stoffen, bei denen

die Hydroxydschichten geordnet und mit konstantem Abstand, aber parallel gegeneinander verschoben zusammengelagert sind und zwischen den Schichten unvollkommen geordnet Zink- und Anionen eingeschoben sind¹.

Mit Naphtholgelb erhielten wir bei kleinem Gehalt ein Produkt mit einem Schichtenabstand von 16,1 Å, bei höherem ein zweites mit einem Schichtenabstand von 19,5 Å. Durch längeres Auswaschen mit Wasser geht das zweite in das erstere über. Unter dem Elektronenmikroskop zeigen diese Produkte sehr dünne, jedoch relativ ausgedehnte, unregelmäßige Plättchen, die einen treppenartigen Aufbau aus noch dünnern Schichtpaketen erkennen lassen (Abb. 1).



Abb. 1. Plättchenförmiges basisches Zn-Naphtholgelb.

Bei sehr langem Altern, vor allem bei erhöhter Temperatur, unter naphtholgelbhaltiger Lösung wandeln sich die Plättchen in bandförmige Kristalle um, die leicht faserig aufspalten (Abb. 2). Unter geeigneten Be-



Abb. 2. Bandförmiges basisches Zn-Naphtholgelb. (Die weißen ovalen Körner sind Verunreinigungen von Zinksilikat.)

dingungen können diese Bänder bis zu 1 cm lang werden. Das Röntgendiagramm dieser Form weist neben Basis- und Prismen- auch Pyramidenreflexe auf, d.h. die Kristalle sind weitgehend geordnet; der Schichtenabstand ist ungefähr gleich (vgl. Tabelle) dem der unvollkommen geordneten Form.

¹ Vgl. z. B. W. FEITKNECHT und H. WEIDMANN, *Helv. chim. acta* 26, 1560, 1564, 1911 (1943).

² W. FEITKNECHT, *Helv. chim. acta* 21, 766 (1938).

¹ W. FEITKNECHT, *Koll. Z.* 92, 257 (1940); 93, 66 (1940).

Von den übrigen basischen Farbstoffsalzen haben wir bis jetzt nur Produkte erhalten, welche nur Basis- und Prismenreflexe geben. Das basische Pikrat geht rasch, das basische p-Nitrophenolat langsamer in eine Form mit mikroskopisch sichtbaren, plättchenförmigen Kriställchen über.

Auch bei einer Reihe weiterer zweiwertiger Metalle, nämlich bei Cd, Co, Ni, Mg und Ca, konnten wir die Bildung basischer Farbstoffsalze mit Doppelschichtengitter feststellen, und zwar bei den vier ersten mit Naphtholgelb, bei Calcium mit Erioglaucin. Die frisch hergestellten Produkte sind sehr unvollkommen geordnet und zeigen neben Prismen- nur die beiden ersten Ordnungen der verbreiterten Basisreflexe. Die Cadmiumverbindung wandelt sich rasch in eine mikrokristalline blätterige Form um.

Verbindung	Schichtenabstand Å
Zn-p-Nitrophenol	14,9
Zn-Pikrinsäure	18,2
Zn-Naphtholgelb (farbstoffärmere Verbindung)	16,1
Zn-Naphtholgelb (farbstoffreichere Verbindung, plättchenförmig)	19,5
Zn-Naphtholgelb (bandförmige Kristalle)	19,4
Zn-Erioflavin	20,8
Zn-Helvetiablau	27,1
Zn-Erioglaucin	27,2
Cd-Naphtholgelb	16,8

In der Tabelle sind für eine Reihe solcher Verbindungen die von uns erhaltenen Schichtenabstände zusammengestellt.

MAC EWAN¹ hat kürzlich festgestellt, daß die Tonminerale Montmorillonit und Halloysit organische Flüssigkeiten, wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Nitrokörper usw., in die Zwischenschichten unter Erhöhung des Schichtenabstandes einlagern können. Von uns anlässlich eines Zusammentreffens auf die basischen Farbstoffsalze aufmerksam gemacht, hat er gemeinsam mit TALIBUDEEN die Einlagerung von Alkoholen und Nitrilen auch bei solchen, d. h. vor allem bei der Naphtholgelbverbindung, untersucht. Sie erhielten neben einem Produkt mit einem Schichtenabstand von 19,6 Å, das unserer 19,5-Å-Verbindung entspricht, ein weiteres farbstoffreicheres mit einem Schichtenabstand von 24,4 Å².

Es fällt auf, daß die Schichtenabstände der basischen Salze der grobionigen organischen Säuren beträchtlich größer sind als bei den Hydroxysalzen der Mineralsäuren, wo der größte bis jetzt beobachtete 10,7 Å beträgt. Da die eingebauten organischen Anionen alle flächenförmig sind, kann diese große Schichtaufweitung nur so zustande kommen, daß sie entweder mehr oder weniger senkrecht zu den Hydroxydschichten stehen oder daß mehrere Lagen flach eingebaut sind. Das letztere scheint auf Grund theoretischer Überlegungen wahrscheinlicher. Dafür spricht auch, daß beim Naphtholgelb drei verschiedene Verbindungen mit ganz bestimmtem Abstand erhalten werden können. Mit den

Dimensionen des Naphtholgelbs ist die Annahme verträglich, daß in der Verbindung mit 16,1 Å Schichtenabstand 3, mit 19,5 Å 4 und mit 24,4 Å evtl. 5 Lagen zwischen die Hydroxydschichten eingelagert sind. Auch MAC EVAN und TALIBUDEEN nehmen für ihre 19,6-Å-Verbindung einen derartigen Bau mit 4 Naphtholgelblagen an.

Der Firma J. R. Geigy AG. in Basel sind wir für Überlassung einer Reihe von Farbstoffpräparaten sowie für die Durchführung von Analysen zu großem Dank verpflichtet.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden durch Zuwendungen aus den Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes ermöglicht.

W. FEITKNECHT und H. BÜRKI

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern, den 17. November 1948.

Summary

It is shown that organic acids with flat molecules can form with bivalent metals basic salts with double layer structures; they are often incompletely crystallized.

Über den Einfluß von langsamen Kathodenstrahlen auf einzellige Lebewesen

Treffen Röntgenstrahlen auf Atome oder Moleküle, so werden je nach der Härte der Strahlen mehr Compton- oder mehr Photoelektronen ausgelöst, die ihrerseits ihre Energie wieder in mehreren Stufen umwandeln, bis sie schließlich in Wärme übergegangen ist. Spielt sich der Vorgang in einem Gas ab, so weiß man, daß diese Compton- und Photoelektronen ihrerseits wieder ionisieren können, und bei genügend großer Energie können auch die Sekundärelektronen dies nochmals tun.

Bei den folgenden quantitativen Überlegungen stellen wir uns auf den Standpunkt, daß Ionisationen als primäre Ursache der biologischen Wirkung anzusehen seien und daß es möglich sei, die eingangs geschilderten Verhältnisse bei Gasen auch auf die rund 1000mal dichteren biologischen Medien zu übertragen.

Die Bestrahlung mit Röntgenstrahlen ist nach dem eingangs Gesagten eine indirekte Methode. Etwas übersichtlicher werden die Verhältnisse, wenn man die Bestrahlung direkt mit Elektronen vornimmt, deren Geschwindigkeit man nach Belieben durch Veränderung der Beschleunigungsspannung variieren kann.

Um zu übersichtlichen quantitativen Aussagen zu gelangen, nehmen wir vorerst ein kugelförmiges Zellmodell mit dem Radius r_1 an, das im Sinne der Treffertheorie der biologischen Strahlenwirkung einen empfindlichen Bereich¹ aufweist, der ebenfalls kugelförmig und konzentrisch im Innern der Zelle liegen soll und den Radius r_2 besitzt.

W. Moos hat nun zuerst folgende qualitative Überlegung angestellt: Trifft ein langsames Elektron auf dieses Zellmodell, so wird es nach einem weiter unten

¹ D. M. C. MAC EWAN, Trans. Farad. Soc. 44, 349 (1948).

² D. M. C. MAC EWAN und O. TALIBUDEEN, Nature 163, 177 (1949). Die beiden Autoren haben uns in verdankenswerter Weise Einsicht in ihr Manuskript vor dessen Publikation gewährt.

¹ Ein solcher empfindlicher Bereich kann einfach oder unterteilt sein, und es wird heute angenommen, daß in vielen Fällen der empfindliche Bereich von der Größe der biologischen Moleküle ist und daß z. B. ein bestimmter Prozentsatz solcher Bereiche getroffen werden muß, um einen biologischen Effekt zu beobachten².

² Näheres hierüber siehe bei N. W. TIMOFEEFF-RESSOVSKI und K. G. ZIMMER, Das Trefferprinzip in der Biologie (Verlag Hirzel, Leipzig 1947).