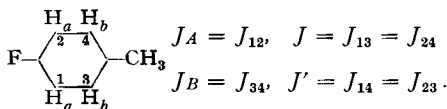


$$d = \frac{\delta \cdot (J_A - J_B)}{2\sqrt{(J - J')^2 + (J_A - J_B)^2}} \quad (\text{IX})$$



Für *p*-Fluortoluol gilt  $J_A = J_B$ ,  $d$  wird = 0. Für das Auftreten eines scheinbar einfachen Spektrums muss somit nur noch eine Amplitudenbedingung (X) erfüllt sein:

$$\frac{[\delta + 1/2 (J_{AX} - J_{BX})]^2 [J - J']^2}{2 [(J - J')^2 + (J_A - J_B)^2]} < i \quad (\text{X})$$

Im Fall des *p*-Fluortoluols ist  $J_A = J_B$  und  $J' \sim 0$ . Die Bedingung (X) geht somit in die bekannte Bedingung (VII) für *ABX*-Spektren über.

#### SUMMARY

The theory of observed spectra that give less than the theoretical number of transitions, *i.e.* apparently simple spectra, is studied. The general conditions for the existence of such spectra of the type  $A_m^* B_n^* \dots R_p^* X_q^* \dots$  are discussed in terms of effective LARMOR-frequencies. Explicit experimental conditions for which observed spectra are apparently simple are given for spectra of the type  $A_n^* B X_q^*$  as well as  $A_2 B_2 X$ .

Physikalisches Institut der Universität Basel

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. L. CORIO, Chem. Reviews 60, 363 (1960).  
 [2] R. J. ABRAHAM & H. J. BERNSTEIN, Canad. J. Chemistry 39, 216 (1961).  
 [3] J. A. POPLE & T. SCHAEFER, Mol. Physics 3, 547 (1960); P. DIEHL & J. A. POPLE, *ibid.* 3, 557 (1960).  
 [4] T. SCHAEFER & W. G. SCHNEIDER, Canad. J. Chemistry 37, 2078 (1959).

## 2. Bildung und Struktur von Silicium-Komplexen

von H. Bartels und H. Erlenmeyer

(15. X. 63)

Silikatbakterien sind in der Lage, sich mit Hilfe der von ihnen abgebauten Silikat-Substrate auch dann zu ernähren, wenn diese nur Spuren von Stickstoff und Phosphor enthalten; Silicium ist für ihre Ernährung am bedeutsamsten<sup>[1]</sup><sup>1)</sup>. Auch *Aspergillus niger* kann offenbar Silicium verwerten: diese Pilzart wächst bei Gegenwart von Silicium auch in phosphatfreier Lösung<sup>[2]</sup>.

Andere Befunde weisen ebenfalls darauf hin, dass Silicium biochemisch eine aktivere Rolle spielt, als bisher von der anorganischen Chemie her angenommen werden konnte. So ist es vermutlich für die Entstehung der Silicose – der Staublungen-

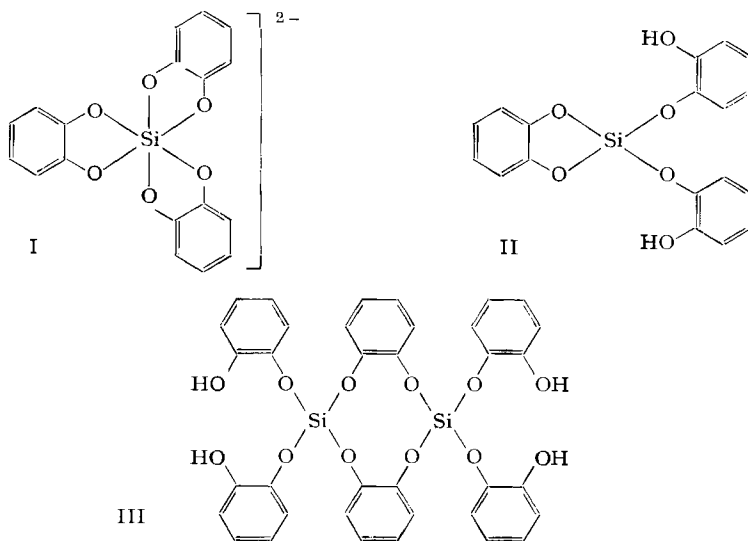
<sup>1)</sup> Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 12.

Erkrankung – entscheidend, dass Silikatstrukturen, wie sie im Nephelin und Olivin vorliegen, von verschiedenen biologischen Medien, z. B. Blut, teilweise gelöst werden[3]. Auf welchem Mechanismus diese Löslichkeit beruht, ist nicht bekannt. Es sei schliesslich darauf hingewiesen, dass die Toxizität von  $\text{SiO}_2$  *in vitro* durch Aluminiumkomplexe von Chelatbildnern neutralisiert wird [4].

Diese Befunde sowie mehrere andere Arbeiten[5] deuten darauf hin, dass Silicium im Organismus an organische Molekeln gebunden ist, wodurch auch der Transport in die Zellen ermöglicht wird.

Im Hinblick auf diese biochemischen Ergebnisse schien es uns von Interesse zu untersuchen, ob und in welcher Weise Silicium zur Komplexbildung mit organischen Liganden in wässriger Lösung befähigt ist. Insbesondere war abzuklären, welche Typen von Liganden hierfür in Frage kommen und welche Koordinationszahl (= KZ) Silicium jeweils betätigt.

Bisher sind die zwei folgenden Komplexe – beide mit der KZ 6 – sichergestellt<sup>2)</sup>: Triacetylacetonato-silicium[8] sowie Silicium-phthalocyanin[9]. Hingegen war die Struktur der Verbindung aus Silicium und Brenzcatechin (=  $\text{LH}_2$ ) bisher noch umstritten. Während ROSENHEIM & SORGE[10] einen Chelatkomplex der Struktur I mit KZ 6 annehmen, interpretieren neuere Arbeiten die Verbindung mit der in Mineralien anzutreffenden KZ 4 als monomeren (II)[11] oder dimeren Ester (III)[12].



Wir haben es nun unternommen, die Struktur dieser Verbindung mit Hilfe verschiedener Methoden abzuklären.

Dass die Verbindung – wie wir feststellten – gegen Wasser ausserordentlich stabil ist, deutet bereits auf das Vorliegen eines Komplexes vom Typus I hin. In der Tat liegt das Gleichgewicht  $\text{SiL}_3\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + 3 \text{LH}_2$  so sehr auf Seite der Silicium-Brenzcatechin-Verbindung  $\text{SiL}_3\text{H}_2$ , dass selbst Wasserglas und Siliciumoxid-

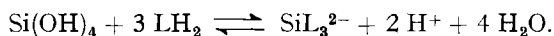
<sup>2)</sup> Hinweise für eine sechsfache Koordination bestehen auch bei Additionsverbindungen von Siliciumhalogeniden mit organischen Stickstoffbasen[6].

Gele in Gegenwart basischen Brenzcatechins bis zu monomeren  $\text{Si}^{4+}$ -Komplexen abgebaut werden. Auch mineralogische Silikatstrukturen werden angegriffen.

Einen weiteren Hinweis auf Formel I lieferte die Untersuchung des aus einem Mol  $\text{SiCl}_4$  und drei Mol Brenzcatechin in ätherischer Lösung erhaltenen Produkts, das sich als Dipyridiniumsalz isolieren lässt<sup>3)</sup>. Diese Salzbildung schliesst die Strukturen II und III aus, da sie kein Proton enthalten, dessen Acidität für eine Salzbildung mit Pyridin ausreichend wäre<sup>4)</sup>. Die beobachtete Acidität ist darauf zurückzuführen, dass die Elektronendichte am phenolischen Sauerstoff durch die Komplexbildung vermindert wird, indem er gegenüber dem Metall als Donor auftritt.

Diese Acidität muss unter der Voraussetzung, dass der Komplex in wässriger Lösung beständig ist, auch durch eine acidimetrische Titration nachweisbar sein. Es wurde daher eine Lösung von hydrolysiertem Methylorthosilikat – pro Volumeneinheit eine bekannte Menge  $\text{Si}^{4+}$  enthaltend – in Gegenwart eines Überschusses von Brenzcatechin mit Natronlauge titriert, zum Vergleich daneben die beiden Komponenten einzeln in derselben Konzentration.

Aus Fig. 1 ist zu entnehmen, dass das Puffergebiet der Komplexsäure um etwa 3 pH-Einheiten tiefer liegt als das des Brenzcatechins allein. Ausserdem ist zu ersehen, dass pro Atom Si 2 Protonen frei werden, gemäss



Beide Befunde stehen mit Struktur I in Einklang.

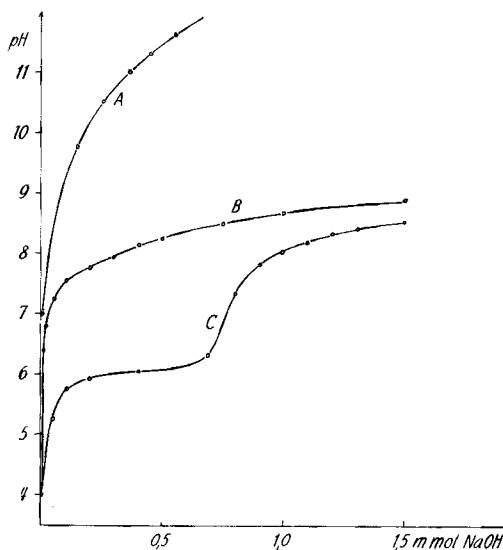


Fig. 1. Titrationskurven mit NaOH

A: 1/3 mMol  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  hydrolysiert

B: 20/3 mMol Brenzcatechin

C: 1/3 mMol  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  + 20/3 mMol Brenzcatechin

<sup>3)</sup> Vgl. aber [13] A. ROSENHEIM, B. RAIBMANN & G. SCHENDEL, die nur ein Monopyridiniumsalz fanden.

<sup>4)</sup> pK Guajacol  $1,2 \cdot 10^{-10}$ , pK Pyridin  $2,3 \cdot 10^{-9}$ .

Der Kurve in Fig. 1 kann zudem entnommen werden, dass die pK-Werte der ersten und zweiten Dissoziationsstufe numerisch fast den gleichen Wert haben.

Der Komplex bildet sich erst während der Titration mit ziemlich kleiner – durch den Polymerisationsgrad bedingter – Geschwindigkeit. Dies weist darauf hin, dass die Protonenfreisetzung nach Massgabe der Natronlaugezugabe direkt nach der Gleichung  $\text{Si}(\text{OH})_4 + 3 \text{LH}_2 + 2 \text{OH}^- = \text{SiL}_3^{2-} + 6 \text{H}_2\text{O}$  erfolgt, und nicht etwa durch Deprotonierung des vorgebildeten Komplexes  $\text{H}_2\text{SiL}_3$ . Dieser ist also wesentlich instabiler als  $\text{SiL}_3^{2-}$  und lässt sich dementsprechend auch nicht aus ätherischer Lösung isolieren. Die grössere Stabilität von  $\text{SiL}_3^{2-}$  beruht wohl auf erhöhter Resonanz.

Die Abhängigkeit der Komplexbildung von der Basenkonzentration ist möglicherweise ein Hinweis dafür, dass das Brenzcatechinat-Ion die eigentlich komplexbildende Partikel ist.

Titrationenkurven, die nach BJERRUM unter Variation des Verhältnisses Si :  $\text{LH}_2$  aufgenommen wurden (Fig 2), bestätigen, dass im Komplex drei Ligandmolekeln pro Atom Silicium gebunden sind. Es zeigt sich, dass die Protonenausbeute bei konstanter Si-Konzentration vom Verhältnis Si : L = 1 : 1 bis 1 : 3 stark ansteigt, dann sich aber nicht mehr wesentlich ändert. Je höher der Ligandüberschuss, desto kleiner ist der pH-Wert, bei dem ein bestimmter Neutralisationsgrad, d.h. ein bestimmter Komplexbildungsgrad ausgebildet wird.

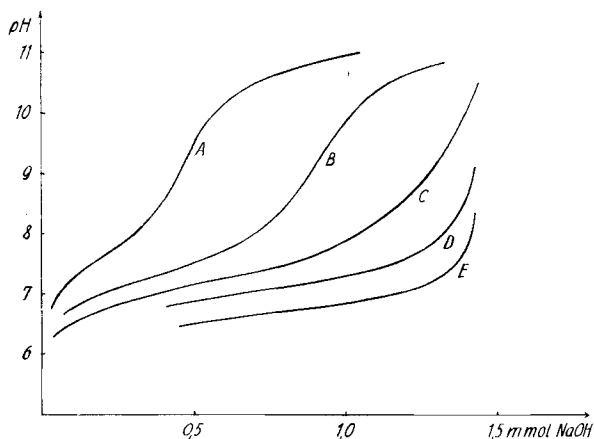


Fig. 2. Titrationskurven von  $2/3 \text{ m Mol Si}(\text{OCH}_3)_4$  mit Brenzcatechin im Verhältnis: A: 1:1; B: 1:2; C: 1:3; D: 1:4; E: 1:6 (alle in 10 ml 0,8 N KCl)

Ein horizontaler Schnitt durch das Diagramm in Fig 2 liefert Ordinaten, die auf gleiche Konzentration umgerechnet und gegen das Verhältnis Metall : Ligand aufgetragen eine Kurve ergeben, die einer JOB-Reihe entspricht (Fig 3).

Alle diese Kriterien weisen auf eine Komplexstruktur mit der Koordinationszahl 6 (I) hin. In Analogie zum Hexafluorosilikat dürfte es sich um eine oktaedrische Struktur mit  $sp^3d^2$ -hybridisierten Valenzorbitalen des Siliciums handeln.

Inwieweit dieser Typus von Komplexbildung in der Physiologie und Pathophysiologie (Silicose) eine Rolle spielt, kann noch nicht überblickt werden. Der Analy-

tik bieten sich jedoch zwei Anwendungsgebiete an, ein quantitativ-analytisches, über welches separat berichtet wird, sowie eine kinetische Methode zur qualitativen Kennzeichnung von Silikatstrukturen: Wie schon erwähnt, reagieren Brenzcatechin oder seine Derivate verschieden schnell mit Silikaten, je nach deren Polymerisationsgrad.

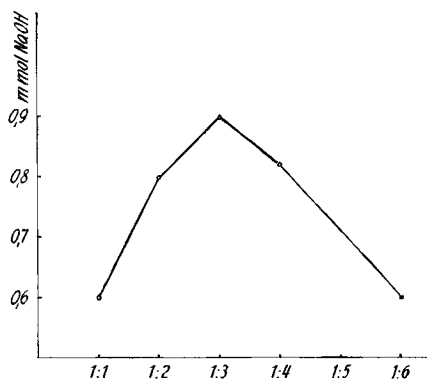


Fig. 3. Job-Reihe bei Gesamtkonzentration  $[Si] + [LH_2] = 2 \text{ mMol}$  in  $0,8N \text{ KCl}$

Ordinate: Protonenausbeute bei pH 8,5

Abszisse: Verhältnis  $[Si]:[LH_2]$

Ähnliches gilt auch für die unterschiedlichen Strukturtypen. Bei dieser «chelative dissolution»<sup>5)</sup> werden pro Si 2 Protonen frei, die mit einem pH-Stat<sup>6)</sup> kompensiert werden können, wobei die mMol Hydroxyl-Ionen automatisch gegen die Zeit aufgetragen werden. Aus solchen Kurven können bei vollständiger Lösung die Anzahl freierwerdender Protonen und die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt werden. Bei nicht vollständiger Lösung kann den Diagrammen der gelöste Teil pro Zeiteinheit entnommen werden; man erhält so ein Mass für die Stabilität der verschiedenen mineralogischen Strukturtypen.

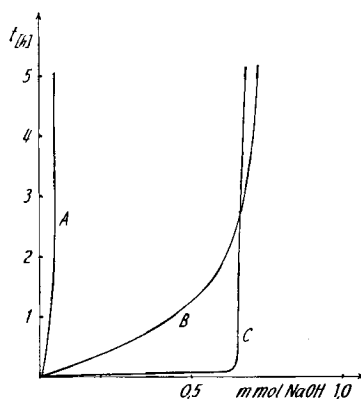


Fig. 4. Lösung von Silicagelen mit verschiedenem Polymerisationsgrad:

A: Kieselgel *sicc.* (geglüht), B: Kieselgel (ungeglüht), C:  $Si(OCH_3)_4$  ( $0,33 \text{ mMol}$ )

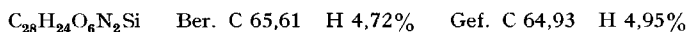
<sup>5)</sup> Zur Reaktivität von Silikatstrukturen s. [14].

<sup>6)</sup> Wir verwendeten den METROHM Combititrator 3 D.

Da die Reaktion heterogen ist, muss auf gleiche Teilchengrösse und gleiche Rührgeschwindigkeit geachtet werden. Fig. 4 zeigt einige Titrationskurven von  $\text{SiO}_2$ -Gelen verschiedener Polymerisationsgrade, die in Gegenwart von Brenzcatechin bei pH 7,5 aufgenommen wurden. Dabei wurde das entstehende Puffergebiet vernachlässigt. Genauere, aber langsamere Messungen können bei einem pH unterhalb des Puffergebietes (z. B. pH 5,5) vorgenommen werden.

**Experimentelles.** – *Tribrenzcatechinato-kieselsäure.* 50 g  $\text{SiCl}_4$  werden zu einer Aufschläm-  
mung von 95 g Brenzcatechin in 150 ml Äther während ca. 2 Std. getropft, so dass der Äther  
gerade am Sieden bleibt, wobei rasch Lösung eintritt. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung  
wird 15 Min. im  $\text{N}_2$ -Strom gekocht und anschliessend der Äther abdestilliert. Im Vakuum wird  
dann möglichst alles HCl entfernt (schäumt!).

Der glasartige Rückstand löst sich in Alkohol und gibt mit einem Überschuss an Pyridin in  
alkoholischer Lösung einen gelben Niederschlag. Dieser löst sich in Wasser unter allmählicher  
 $\text{SiO}_2$ -Ausscheidung. Er schmilzt bei 190–195° unscharf, wobei ein Teil abdestilliert.



Die Säure zersetzt sich und gibt nach 2 Wochen Stehen eine farblose, undurchsichtige Masse,  
die kein Pyridiniumsalz mehr bildet, sich kaum in Benzol löst und Kristalle von Brenzcatechin  
enthält<sup>7)</sup>.

*Titrationen.* Gemessen wurden die bei der Komplexbildung freiwerdenden Protonen, wobei  
eine Oxydation von Brenzcatechin durch Spülen mit  $\text{N}_2$  verhindert wird. Als stöchiometrisch  
gut definierte und gut dosierbare Si-Verbindung verwendeten wir Methylorthosilikat, welches in  
Gegenwart von Wasser quantitativ zu einem Gel hydrolysiert wird.

Die langsame Einstellung des Gleichgewichts wurde berücksichtigt, indem das folgende Ver-  
fahren angewendet wurde: Für jeden einzelnen Punkt der Titrationskurve wird je ein Messkolben  
mit gleichen Mengen an Silicium und Brenzcatechin, aber verschiedenen Mengen Natronlauge  
angefüllt. Darauf wird die Luft durch  $\text{N}_2$  verdrängt, es wird bis zu 24 Std. geschüttelt und an-  
schliessend das pH potentiometrisch gemessen. Diese Methode sichert ein weitgehendst eingestell-  
tes Gleichgewicht. Die Konzentrationen an Komplex sind  $10^{-1}$  bis  $10^{-2}$ M. Bei verdünnten Lö-  
sungen empfiehlt sich zur Verminderung der Hydrolyse des Komplexes eine hohe Neutralsalz-  
konzentration.

#### SUMMARY

Evidence is given for the existence of hexacoordinated silicon complexes with  
aromatic vicinal diols as ligands in aqueous solution. The various silicates are de-  
stroyed by complex formation, the rate of which is related to the degree of poly-  
merisation.

Institut für anorganische Chemie  
Universität Basel

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Z. P. TESIC & M. S. TODOROVIC, *Zemljiste i Biljka* 7, 233 (1958).
- [2] L. HOLZAPFEL & W. ENGEL, *Naturwiss.* 41, 191 (1954).
- [3] L. E. GORN, *Chem. Abstr.* 54, 1635f (1960).
- [4] J. MARKS, *Brit. J. Ind. Med.* 16, 166 (1959).
- [5] G. WORTH & G. CAMPEN, *Z. physiol. Chem.* 288, 155 (1951); G. FOUCAULT & A. COLLET, *C. r. Séances Soc. Biol.* 149, 507 (1955); L. HOLZAPFEL & W. ENGEL, *Arch. Biochem. Biophysics* 83, 268 (1959).
- [6] S. PRASAD & K. N. CHATTERJEE, *J. Indian chem. Soc.* 35, 901 (1958); R. HULME, G. J. LEIGH & I. R. BEATTIE, *J. chem. Soc.* 1960, 366, sowie bei Siliciumoxalat-Polymeren [7].

<sup>7)</sup> Wahrscheinlich handelt es sich um das von SCHWARZ & KUCHEN [11] beschriebene Polymerisat.

- [7] G. SCHOTT & G. HENNEBERG, Z.anorg. allg. Chem. 323, 228 (1963).  
 [8] W. DILTHEY, Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 923 (1903).  
 [9] R. D. JOYNER & M. E. KENNEY, Inorg. Chemistry 1, 236 (1962).  
 [10] A. ROSENHEIM & O. SORGE, Ber. deutsch. chem. Ges. 53, 938 (1920).  
 [11] R. SCHWARZ & W. KUCHEN, Z. anorg. allg. Chem. 266, 185 (1951).  
 [12] A. WEISS, G. REIFF & U. HOFFMANN, Die Staublungenerkrankung 3, 79 (1958).  
 [13] A. ROSENHEIM, B. RAIBMANN & G. SCHENDEL, Z. anorg. allg. Chem. 196, 163(1931).  
 [14] H. DEUEL, Makromol. Chem. 34, 206 (1959).

### 3. Volumetrische Bestimmung von Silicium

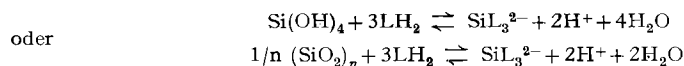
von H. Bartels und H. Erlenmeyer

(15. X. 63)

Es ist seit langem bekannt<sup>[1] 1)</sup>, dass Borsäure mit Vorteil in Form eines komplexen Anions, z. B. mit Glycerin, acidimetrisch bestimmt wird. Eine ähnliche Titration zur Bestimmung von «Kieselsäure» war bisher nicht bekannt. In der vorangehenden Publikation sind jedoch Siliciumkomplexe beschrieben, die eine hinreichende Stabilität besitzen, um die Durchführung einer analogen Analysenmethode zu gestatten. Hydrolysierbare Organosilicium-Verbindungen, Wasserglas sowie die in der Dünnschichtchromatographie verwendeten Siliciumoxid-Gele lassen sich mit einer solchen Methode erfassen. Silikat in hochgeglühter Form löst sich jedoch nicht leicht auf.

Die quantitative Bestimmung muss wegen der kleinen Geschwindigkeit der Komplexbildung durch eine Rücktitration erfolgen. Da aber auch die Gleichgewichtseinstellung beim Komplexzerfall nicht mit hinreichender Geschwindigkeit erfolgt, kann von der Titrationskurve nur der Teil ausgewertet werden, der dem freien Ligand-Anion, also dem Natronlaugeüberschuss zukommt. Aus der Differenz zwischen zugegebenen Äquivalenten Hydroxyl-Ionen und gebildeten Äquivalenten Ligand-Anionen – die zurücktitriert werden – kann auf die gebildete Menge Komplex geschlossen werden.

*Ausführung der Titration.* Für die Versuche empfiehlt sich eine Siliciumkonzentration von etwa  $10^{-2}$  M, die mit dreifachem Überschuss an Brenzcatechin (=  $LH_2$ ) oder Brenzcatechinderivat versetzt wird. Darauf wird unter  $N_2$ -Atmosphäre mit einem bekannten Überschuss an Natronlauge<sup>2)</sup> geschüttelt, oder mit einem Magnetrührer gerührt. Für  $Si(OCH_3)_4$  genügen 15 Min., für Kieselgele muss je nach Polymerisationsgrad eventuell mehrere Std. gerührt werden. Nach eingetretener Lösung wird mit HCl zurücktitriert. Aus den potentiometrisch ermittelten Titrationskurven (Endpunktsbestimmung durch Indikatoren ist ebenfalls möglich) kann nach



auf den Si-Gehalt zurückgeschlossen werden, entsprechend der Formel

$$\frac{\text{Äquivalente } OH^- - \text{Äquivalente } H^+}{2} = \text{Äquivalente Si.}$$

In der Figur sind zwei Titrationskurven wiedergegeben. Der Fehler beträgt um 1%.

<sup>1)</sup> Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 14.

<sup>2)</sup> Für Wasserglas muss in einer separaten Titration die pro Volumeneinheit vorhandene Menge Natrium-Ionen ermittelt werden.