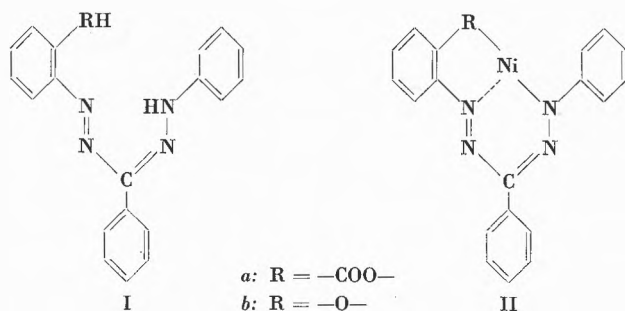


KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Diamagnetische Nickelkomplexe mit Koordinationszahl 3*

P. PFEIFFER¹, R. WIZINGER^{2,3} und andere Autoren⁴ beschreiben Cu- und Ni-Verbindungen mit drei Liganden pro Metallatom. Wir haben auf Anregung von Herrn Professor WIZINGER begonnen, solche Verbindungen physikalisch zu untersuchen. Wir wählten die Nickelkomplexe der Formazyle Ia (*o*-Carboxyformazylbenzol) und Ib (*o*-Hydroxyformazylbenzol), denen die Struktur II zugeordnet wird. Ni⁺⁺ besitzt ein magnetisches Moment von 2,8 BOHRschen Magnetonen und ändert beim Einbau in Komplexe je nach Bindungsart die Magnetonenzahl.



Wir stellten die Komplexe nach der l. c.² gegebenen Vorschrift dar und bestimmten ihre magnetischen Suszeptibilitäten. Beide Verbindungen erwiesen sich als diamagnetisch, sie besitzen somit das magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} = 0$. Dieses magnetische Verhalten kannte man bisher nur bei planaren Komplexen des zweiwertigen Nickels mit Koordinationszahl 4. Überraschend scheint es für einen Komplex mit drei Liganden.

Deshalb muß geprüft werden, ob in den Komplexen die vierte Koordinationsstelle (z. B. mit Wasser) besetzt

ist oder ob eine koordinative Absättigung durch Assoziation stattfindet.

Die nach obiger Vorschrift dargestellten Komplexe enthalten tatsächlich 1 Mol H₂O. Sie geben es jedoch bei 100°C im Vakuum (10⁻² mm Hg) ab. Diese scharf getrockneten Substanzen haben wir analysiert und ihre Absorptionsspektren aufgenommen. Wir müssen annehmen, daß zum mindesten in den getrockneten Verbindungen die vierte Koordinationsstelle unbesetzt ist. Ferner sind die wasserfreien Substanzen in organischen Lösungsmitteln löslich, lassen sich daraus kristallisieren und sind im Vakuum sublimierbar. Kryoskopische und ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergeben die in Tab. 1 aufgeführten Werte:

Tab. 1

Substanz	kryoskopisch	ebullioskopisch	berechnet
Ni- <i>o</i> -Carboxyformazylbenzol (IIa)	380 ± 30	370 ± 50	400,9
Ni- <i>o</i> -Hydroxyformazylbenzol (IIb)	410 ± 30	330 ± 50	372,9

Somit liegen keine Doppelmoleküle bzw. Makromoleküle vor.

Bemerkenswert ist nun, daß diese wasserfreien und monomolekularen Verbindungen ebenfalls diamagnetisch sind (Tab. 2):

Tab. 2

Substanz	χ	χ_{mol}	μ_{eff}
Ni- <i>o</i> -Carboxyformazylbenzol (IIa)	-0,050 · 10 ⁻⁶	-20 · 10 ⁻⁶	0
Ni- <i>o</i> -Hydroxyformazylbenzol (IIb)	-0,371 · 10 ⁻⁶	-138 · 10 ⁻⁶	0

Substanz IIa erweist sich auch in absolutem Benzol gelöst als diamagnetisch.

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 19. August 1957.

¹ P. PFEIFFER et al., *J. prakt. Chem.* 149 (1937) 217.

² R. WIZINGER und V. BIRO, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 901.

³ R. WIZINGER, *Z. Naturforsch.* 9b (1954) 729.

⁴ z. B. M. YAMAGUCHI, *J. Chem. Soc. Japan* 74 (1953) 261; Y. MUTO, *J. Chem. Soc. Japan* 74 (1953) 274, 76 (1955) 1407 zit. in ⁵.

Wir haben damit folgende Befunde:

1. Verhältnis Komplexbildner : Metall = 1 : 1, keine weiteren Liganden.
2. Einfache, oder nicht stark assoziierte Moleküle.
3. Diamagnetismus.

In diesen Komplexen ist somit das Ni-Atom in neuartiger Weise gebunden.

Cu-Verbindungen mit Koordinationszahl 3 von ähnlichen Komplexbildnern wurden kürzlich⁵ magnetochemisch unter-

⁵ M. KISHITA *et al.*, *Naturwiss.* 44 (1957) 372.

sucht. Die Autoren stellen «subnormale» magnetische Momente fest und deuten ihre Ergebnisse durch Wechselwirkungen zwischen den Cu-Atomen benachbarter Moleküle.

Eine ausführliche Mitteilung erfolgt voraussichtlich in den *Helv. Chim. Acta*. Einzelheiten wird die Dissertation W. FREIESLEBEN enthalten.

Wir danken Herrn Professor WIZINGER für Anregungen und die Bereitstellung der Komplexbildner, der Ciba-Stiftung in Basel für materielle Unterstützung.

W. FREIESLEBEN und F. GRÜN

Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität Basel

Viskosimetrischer Verlauf des enzymatischen Stärkeabbaus

Mit Hilfe eines Drage-Torsionsviscosimeters (System Epprecht) wurde versucht, den enzymatischen Abbau von Kartoffelstärke zu verfolgen. Da mit dem Torsionsviscosimeter leicht zu beliebiger Zeit die Viskosität abgelesen werden kann, eignet sich ein solches Viscosimeter sehr gut für diese Messungen. Allerdings mußten die Messungen jeweils mit diversen Meßkörpern wiederholt werden, weil der ganze Meßbereich größer ist als die Bereiche der einzelnen Meßkörper. Die Zeit Null entspricht stets dem Zeitpunkt, bei dem ein aliquoter Teil einer konzentrierten Enzymlösung der Stärkelösung zugesetzt wurde. Dann wurde weiter in kontinuierlichen Abständen von ein bis zwei Minuten die Viskosität abgelesen. Da die Stärke bis zu einem gewissen Abbaugrad Strukturviskosität zeigt, wurden die Viskositätswerte graphisch auf die Viskosität bei der Schubspan-

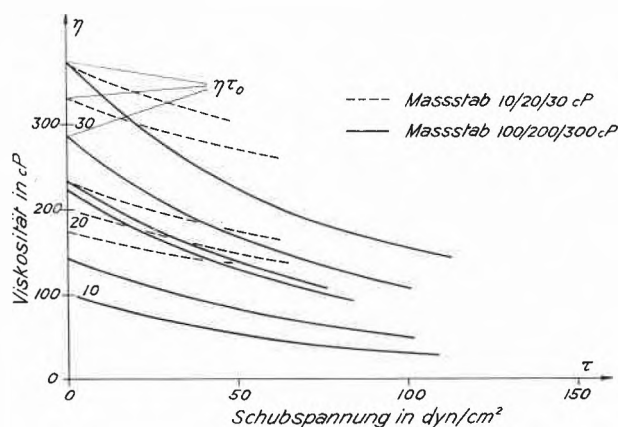


Abb. 1. η/τ -Kurven zur Ermittlung von $\eta\tau_0$
4 Vol.% Kartoffelstärke

nung Null extrapoliert ($\eta\tau_0$, Abb. 1). Die Schubspannung ergab sich aus der Beziehung

$$\eta = \frac{\tau}{D}$$

η = Viskosität in Poise, τ = Schubspannung in dyn/cm^2 , D = Geschwindigkeitsgradient in sec^{-1} , wobei die D -Werte beim Drage-Viscosimeter für jeden Meßkörper konstant sind.

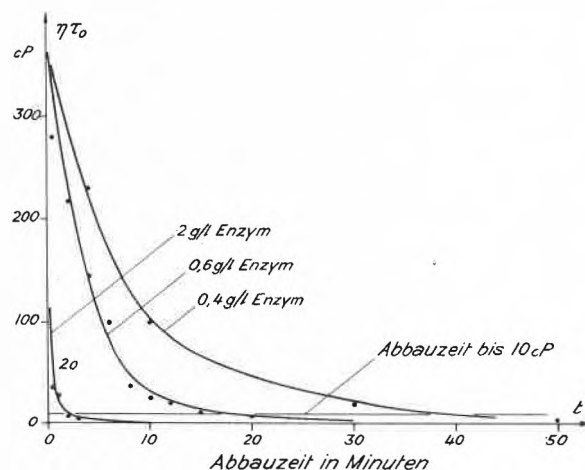


Abb. 2. Viskositätsabfall mit der Abbauezeit

Abb. 2 zeigt den Viskositätsverlauf in Funktion der Abbauezeit. Die Kurven gehorchen approximativ der Grundgleichung

$$\eta\tau_0 = b \cdot a^t,$$

worin a, b = Konstanten, $\eta\tau_0$ = Viskosität bei τ_0 , t = Abbauezeit in Minuten, allerdings ohne Berücksichtigung des ungenauen Viskositätsabfalles zu Beginn der Messung.

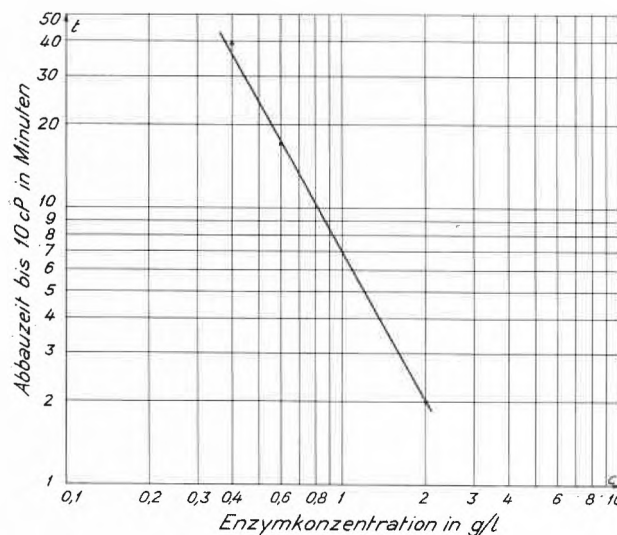


Abb. 3. Abbauezeit-Enzymkonzentration

Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der Enzymkonzentration von der Zeitdauer, bis die Stärke auf 10 cP abgebaut war. Wir sehen, die Werte gehorchen annähernd der Gleichung:

$$t = b \cdot c^a \cong 6,8 \cdot c^{-1,82},$$

worin t = Abbauzeit; c = Enzymkonzentration; a , b = Konstanten.

Schlußfolgerung: Mit Hilfe eines Drage-Torsionsviscosimeters läßt sich die Abbauwirkung von Enzymen auf Stärke sehr gut verfolgen, und zugleich erhalten wir Auskunft über die Größe der Stärketeilchen zu jedem Zeitpunkt der Reaktion.

Eingegangen am 24. Juli 1957.

R. Loss

Färberei Sitterthal AG, St. Gallen