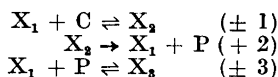


$$E \cdot t = \left( \frac{1}{k_2} - \frac{K_3}{k_1} - \frac{K_3 k_{-1}}{k_1 k_2} \right) \cdot a \cdot a - \left( \left( \frac{1}{k_1} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} \right) (1 + K_3 \cdot a) \right) \log (1 - a)$$

where  $t$  is time,  $a$  is degree of reaction and  $A$  and  $B$  are constants. From graphs of  $t/a$  versus  $\log (1-a)/a$   $A$  and  $B$  are determined as the intercept on the ordinate and the slope, respectively. The constants  $A$  and  $B$  for four experiments with different initial concentrations of casein but with the same enzyme concentration are given in Table 1. In Table 2 the degrees of reaction are given together with measured and calculated values of  $t$  for the same four experiments.

As shown in Table 1 the constant  $A$  is negative,  $B$  is positive and both constants are proportional to the initial concentration of substrate. The tryptic action on casein thereby resembles that on  $\beta$ -lactoglobulin, and the mechanism suggested for this reaction<sup>1</sup> could hold for the action on casein too. A mechanism involving an inhibition by the split products also could lead to a chronometric integral identical with that found empirically and so be a possible mechanism for the action of trypsin on casein and  $\beta$ -lactoglobulin.

The mechanism:



gives the following chronometric integral by steady state treatment: (see eqn. above) which can give a negative coefficient to the zero order term and constants proportional to casein concentration if  $K_3(k_2 + k_{-1}) > k_1$  and  $K_3 \cdot a \gg 1$ . ( $X_n$  might be an enzyme form, a combination of enzyme and substrate or a combination of enzyme and products,  $C$  is casein,  $P$  is reaction products,  $E$  is enzyme concentration,  $k_n$  is velocity constant for the  $n$ 'th reaction and  $K_3$  is the equilibrium constant for the reaction ( $\pm 3$ )).

*Acknowledgement.* The authors thanks are due to professor dr D. Müller who kindly has permitted us to use the facilities of his laboratory. Financial support from *Statens Videnskabsfond, Købmand i Odense Johann og Hanne Weimann, født Seedorffs Legat* and *Carlsbergfondet* from Denmark, as well as the receipt of *Nordisk Forskningsstipendium* from the University of Oslo, Norway, is gratefully acknowledged by J. G.

1. Graae, J. *Biochim. et Biophys. Acta* **32** (1959) 510.
2. Graae, J. and Hansen, B. O. *Acta Chem. Scand.* **15** (1961). *In press.*
3. Kunitz, M. *J. Gen. Physiol.* **30** (1947) 291.

Received March 14, 1961.

## Über die Rotationsdispersion von Tris-Diamin-Chrom(III)-Komplexen

O. KLING\* und F. WOLDBYE

*Chemisches Laboratorium A, Die Dänische Technische Hochschule, Kopenhagen, Dänemark*

Bei der Messung der Absorptionsspektren von Chrom(III)-Komplexverbindungen wurde mehrfach festgestellt<sup>1-3</sup>, dass das bei etwa  $15\,000\text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 650\text{ m}\mu$ ) liegende "Chromdublett", das auf Quartett-Dublett-Übergänge zurückzuführen ist<sup>4,5</sup>, eine ausgeprägte Feinstruktur zeigt. Der Zusammenhang dieser schwachen Interkombinationsbanden mit gewissen Normalschwingungen des Moleküls<sup>6</sup> legte es nahe zu untersuchen, ob in diesem Spektralgebiet auch Beziehungen zwischen spektraler Absorption und Rotationsdispersion optisch aktiver Chrom(III)-Komplexe bestehen.

Für eine erste Untersuchung dieser Frage wurden die Luteochelate  $[\text{Cr en}_3]^{3+}$  und  $[\text{Cr tn}_3]^{3+}$  ( $\text{en} = \text{Aethylendiamin}$ ,  $\text{tn} = \text{Trimethyldiamin}$ ) ausgewählt, da bei ihnen die schwachen Dublettbanden noch nicht von den ersten hohen Zentralionenbanden überdeckt werden sondern frei liegen<sup>1</sup>. Rotationsdispersionskurven dieser beiden Verbindungen im Wellenzahlgebiet  $\sim 17\,000 - 28\,000\text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 600 - 350\text{ m}\mu$ ) sind bereits seit längerem bekannt<sup>6-8</sup>. Mit Hilfe der in diesem Institut entwickelten Messeinrichtung<sup>8,9</sup> war es nun möglich,

\* Derzeitige Anschrift: Institut für physikalische Chemie der Universität, Frankfurt a.M., Deutschland.

Tabelle 1. Bandenmaxima der Absorptionsspektren von  $[\text{Cr en}_3]^{3+}$  und  $[\text{Cr tn}_3]^{3+}$ .

$[\text{Cr en}_3]^{3+}$			$[\text{Cr tn}_3]^{3+}$		
$\lambda_{\text{max}}$ [m $\mu$ ]	$\bar{\nu}_{\text{max}}$ [cm $^{-1}$ ]	$\epsilon$	$\lambda_{\text{max}}$ [m $\mu$ ]	$\bar{\nu}_{\text{max}}$ [cm $^{-1}$ ]	$\epsilon$
$\sim 677$	$\sim 14\ 770$	0.110	$\sim 677$	$\sim 14\ 770$	0.060
669	14 945	0.388	$\sim 671$	$\sim 14\ 900$	0.090
655	15 265	0.123	665	15 025	0.217
647	15 455	0.171	$\sim 659$	$\sim 15\ 170$	0.118
642	15 575	0.182	$\sim 656$	$\sim 15\ 240$	0.144
$\sim 639$	$\sim 15\ 650$	0.175	654	15 280	0.150
$\sim 632$	$\sim 15\ 820$	0.130	649	15 390	0.098
$\sim 627$	$\sim 15\ 950$	0.112	$\sim 646$	$\sim 15\ 480$	0.114
$\sim 619$	$\sim 16\ 140$	0.105	643	15 540	0.123
			636	15 725	0.157
			$\sim 631$	$\sim 15\ 850$	0.107
			627	15 935	0.105
			$\sim 622$	$\sim 16\ 060$	0.088
			620	16 115	0.090
			$\sim 616$	$\sim 16\ 225$	0.080
			$\sim 610$	$\sim 16\ 390$	0.066
			$\sim 606$	$\sim 16\ 500$	0.062

Tabelle 2. Extremwerte der Rotationsdispersion von D- $[\text{Cr en}_3](\text{ClO}_4)_3$  und L- $[\text{Cr tn}_3]\text{Cl}_3$  ([M] ist der molare Drehwert in Grad)

D- $[\text{Cr en}_3](\text{ClO}_4)_3$				L- $[\text{Cr tn}_3]\text{Cl}_3$			
$\lambda_{\text{max}}$ [m $\mu$ ]	$\lambda_{\text{min}}$ [m $\mu$ ]	$\bar{\nu}$ [cm $^{-1}$ ]	[M] <sub>en</sub>	$\lambda_{\text{max}}$ [m $\mu$ ]	$\lambda_{\text{min}}$ [m $\mu$ ]	$\bar{\nu}$ [cm $^{-1}$ ]	[M] <sub>tn</sub>
672		14 880	144	668		14 970	52
	668	14 970	85		665	15 035	73
644		15 530	182	659		15 175	65
	635	15 760	163		657	15 220	66
				654		15 290	63
					649	15 410	65
				640		15 615	57
					638	15 675	59.5
				636		15 725	59
					631	15 835	61
589	(Na D)	16 980	+308	589	(Na D)	16 980	-38
				565.5		17 685	0

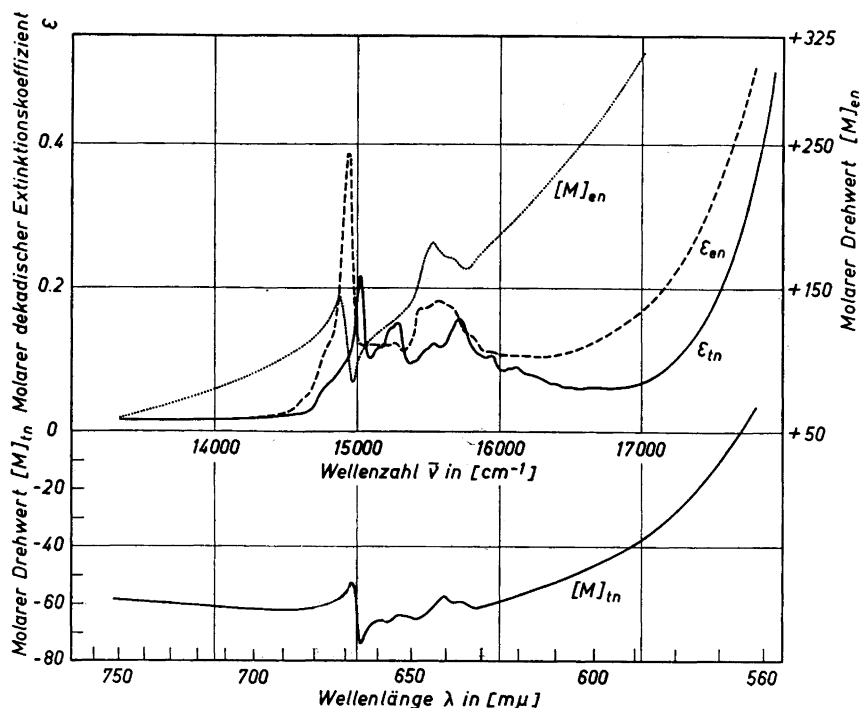


Abb. 1. Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  und des molaren Drehwertes  $[M]$  von der Wellenzahl  $\bar{\nu}$ . (Die Indizes en und tn beziehen sich auf die jeweiligen Messwerte von  $[\text{Cr en}_3](\text{ClO}_4)_3$  bzw.  $[\text{Cr tn}_3]\text{Cl}_3$ ).

die Untersuchungen auch auf den Bereich von  $13\,500\text{--}18\,000\text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 740\text{--}550\text{ m}\mu$ ), der bei früheren Messungen teilweise nicht erfasst worden war, auszudehnen und mit grosser spektraler Auflösung durchzuführen.

Die Messergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. Bei den Absorptionskurven ist der molare dekadische Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  gegen die Wellenzahl  $\bar{\nu}$  aufgetragen. Die Rotationsdispersion ist als Funktion des molaren Drehwertes  $[M]$  in Abhängigkeit von  $\bar{\nu}$  miteingezeichnet. Die Lage der Bandenmaxima der Absorptionsspektren mit ihren zugehörigen  $\epsilon$ -Werten sind in Tab. 1 zusammengestellt (nicht genau lokalisierbare Schultern sind durch  $\sim$  gekennzeichnet). Die Extremwerte der Rotationsdispersion sind in Tab. 2 angegeben.

Wie aus Abb. 1 und den Tab. 1 und 2 zu ersehen ist, zeigen sowohl Absorptionsspektrum als auch Rotationsdispersion reiche Strukturen, die nur teilweise deut-

lich isoliert erscheinen. Die Verhältnisse beim Aethylendiamin-Komplex sind dabei einfacher und übersichtlicher als bei der Trimethylendiamin-Verbindung. Der isolierten langwelligen Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 669\text{ m}\mu$  (en) bzw.  $665\text{ m}\mu$  (tn) entspricht je ein deutlicher Cotton-Effekt, dessen Wendepunkt mit dem entsprechenden Bandenmaximum zusammenfällt. Auch die anderen, aus mehreren Komponenten zusammengesetzten Banden zeigen sich überlagernde Cotton-Effekte, über deren jeweilige Zuordnung demnächst in einer quantitativen Analyse der erhaltenen Messergebnisse berichtet werden wird.

#### Experimentelles

1.) Die Darstellung von  $[\text{Cr en}_3]^{3+}$  und  $[\text{Cr tn}_3]^{3+}$  sowie die Trennung in ihre optischen Antipoden mit Hilfe von *d*-Nitrocampher erfolgte nach den bekannten Verfahren<sup>1,8,10</sup>. Die Nitrocampheronate wurden in die kristall-

wasserfreien Salze  $D-[Cr en_3](ClO_4)_3$  und  $L-[Cr tn_3]Cl_3$  überführt<sup>1</sup>, die im Vakuumexsikkator getrocknet und aufbewahrt wurden.

2.) Die Messungen der Absorptionsspektren erfolgten bei einer Schichtdicke von 10 cm mit 0.500 M wässrigen Lösungen der Komplexsalze an einem registrierenden Spektralphotometer CARY 11MS-50.

3.) Die Messung der Rotationsdispersion wurde mit Hilfe einer speziellen Messeinrichtung<sup>2</sup> ebenfalls am CARY 11MS-50 durchgeführt. Die Bestimmung des Analysatorwinkels  $\Theta$  erfolgte mit einer Eichlösung von D-Sucrose (20 g/100 ml), deren spezifische Drehwerte bei 600, 625 und 650 m $\mu$  nach Angaben der Literatur<sup>11</sup> berechnet wurden. Die einzelnen Messdaten waren:

$[Cr en_3](ClO_4)_3$ : 0.300 M,  $d = 5$  cm;  $\Theta = 7.74 \pm 0.03^\circ$ , Schichtdicke der D-Sucrose-Lösung 5 cm.

$[Cr tn_3]Cl_3$ : 0.500 M,  $d = 5$  cm;  $\Theta = 4.95 \pm 0.01^\circ$ , Schichtdicke der D-Sucrose-Lösung 1 cm.

Einer der Autoren (O.K.) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Auslandsstipendium, in dessen Rahmen die vorliegende Arbeit durchgeführt wurde.

- Schläfer, H. L. und Kling, O. *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **302** (1959) 1.
- Kling, O. *Unveröffentlicht*.
- Schäffer, C. *Privatmitteilung*.
- Schläfer, H. L. *Z. physik. Chem. [N.F.]* **11** (1957) 65.
- Hartmann, H. und Schmidtke, H.-H. *Z. physik. Chem. [N.F.]* **19** (1959) 43.
- Jaeger, F. M. *Rec. trav. chim.* **38** (1919) 204.
- Mathieu, J.-P. *J. chim. phys.* **33** (1936) 78.
- Woldbye, F. *Optical Rotatory Dispersion of Transition Metal Complexes*, European Research Office, US Army, Frankfurt a.M., 1959.
- Woldbye, F. *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 2137.
- Werner, A. *Ber.* **45** (1912) 863.
- Lowry, T. M. und Richards, E. M. *J. Chem. Soc.* **125** (1924) 2523.

Eingegangen am 16. März 1961.

## Note on the Crystal Structure of Niobium Dioxide

BENGT-OLOV MARINDER

*Institute of Inorganic and Physical Chemistry, University of Stockholm, Stockholm, Sweden*

The X-ray powder pattern of niobium dioxide was shown by Brauer<sup>1</sup> to contain the lines corresponding to a structure of rutile type and a considerable number of additional weak reflexions. Magnéli and coworkers<sup>2</sup> found that the pattern could be indexed assuming a tetragonal unit cell with  $a = \sqrt{2} a_r = 13.71 \text{ \AA}$  and  $c = 2 c_r = 5.985 \text{ \AA}$ , where  $a_r$  and  $c_r$  represent the parameters of the subcell of rutile type. The unit cell should thus contain 32 formula units of  $NbO_2$  which was confirmed by density measurements.

The present study has comprised a crystal structure determination on the basis of complete Weissenberg data registered with  $CuK$  radiation. The single crystals used were obtained from a sample prepared by melting a mixture of niobium metal and pentoxide in an electric arc furnace in an argon atmosphere.

The structure determination was performed applying Fourier methods. All the atoms were found to occupy point positions 16(f) of the space-group  $I4_1/a$  with the following parameter values corresponding to an  $R$  value of 0.165 for all observed reflexions.

	$x$	$y$	$z$
Nb <sub>I</sub>	0.118	0.125	0.483
Nb <sub>II</sub>	0.133	0.125	0.016
O <sub>I</sub>	0.98 <sub>6</sub>	0.13 <sub>0</sub>	0.00 <sub>1</sub>
O <sub>II</sub>	0.97 <sub>1</sub>	0.12 <sub>5</sub>	0.50 <sub>1</sub>
O <sub>III</sub>	0.28 <sub>0</sub>	0.12 <sub>5</sub>	0.99 <sub>3</sub>
O <sub>IV</sub>	0.26 <sub>6</sub>	0.11 <sub>8</sub>	0.50 <sub>3</sub>

The structure is built up of  $NbO_6$  octahedra which are joined by edges and corners as in the rutile structure. However, within the strings of octahedra running in the  $c$  axis direction, the Nb—Nb distances are alternately shorter (2.80 Å) and longer (3.20 Å). The metal atom pairs thus present in the structure are likely to be associated with the remarkably low value of the magnetic susceptibility observed by Brauer<sup>3</sup>. The Nb—O and O—O distances have throughout normal values, being in