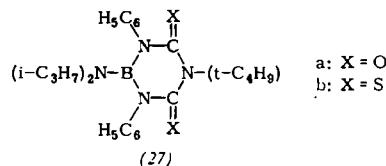


und dieses durch tert.-Butylamin in das Bis-borylamin (24) übergeführt. Beim Erhitzen auf 260 °C wird tert.-Butylamin abgespalten, und es entsteht (25). Die Struktur wird u. a. durch das IR- und das NMR-Spektrum bewiesen. Die spektroskopischen Untersuchungen sprechen für das Vorliegen von cis-trans-Isomerie, die durch die gehinderte Drehbarkeit um die B-N-Bindungen hervorgerufen wird. Lappert berichtete weiter über die Synthese cyclischer Borharnstoffe, Borharnstoffe und Borcarbamate. Beispielsweise reagiert Bis-(diisopropylamino)-tert.-butylaminoboran (26) mit Phenylisocyanat und Phenylisothiocyanat zu den Harnstoff-Derivaten (27a) bzw. (27b).



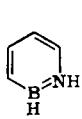
(26)



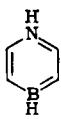
(27)

### Pseudoaromatische Bor-Stickstoff-Systeme

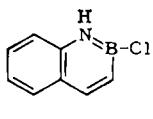
Eine Übersicht über heteroaromatische Bor-Verbindungen gab M. J. S. Dewar (Chicago, USA). Es handelt sich hierbei um Aromaten, in denen zwei Kohlenstoff-Atome durch ein Bor- und ein Stickstoff-Atom ersetzt sind. Bis jetzt sind über zwanzig solche Systeme bekannt. Vom Benzol leiten sich etwa das 2.1-Borazaren-System (28) und das 4.1-Borazaren-System (29) ab. (Die „Borazaren“-Nomenklatur wurde von R. S. Kahn (Chemical Abstracts Service) vorgeschlagen.) Auch Boroxarene, in denen die NH-Gruppe durch ein Sauerstoff-Atom ersetzt ist, sind bekannt. Andere solche Systeme leiten sich u. a. vom Naphthalin, Chinolin, Isochinolin, Phenanthren und Anthracen ab. Als Beispiele seien das



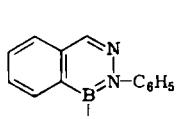
(28)



(29)



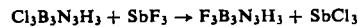
(30)



(31)

vom Naphthalin abgeleitete 2-Chlor-2.1-borazaronaphthalin (30) und das vom Isochinolin abgeleitete 3-Phenyl-4-hydroxy-4.3-borazaroisochinolin (31) angeführt.

Über Fluorborazole berichteten A. W. Laubengayer (Ithaca, New York, USA) und J. B. Hynes (Durham, North Carolina, USA). Laubengayer fluorierte B-Trichlor-borazol mit Kalium-tetrafluoroborat und erhielt ein Gemisch B-fluorierter Borazole. Wie das Massenspektrum zeigte, waren neben B-Trifluorborazol,  $F_3B_3N_3H_3$ , das Di- und das Monofluor-Derivat ( $F_2ClB_3N_3H_3$  bzw.  $FCl_2B_3N_3H_3$ ) entstanden. Für präparative Zwecke eignet sich Antimontrifluorid als Fluorierungsmittel. Man erhält auf diese Weise reines B-Trifluorborazol.



Die Ausbeute betrug etwa 20%. B-Trifluorborazol bildet farblose Nadeln, die sich im Vakuum leicht sublimieren lassen und im geschlossenen Rohr bei 118 °C schmelzen. Die Massenspektren des B-Trifluorborazols und ebenso des B-Trichlorborazols und des B-Trichlorboroxols enthalten als stärkste Komponente das von der Muttersubstanz abgeleitete Ion ( $F_3B_3N_3H_3^+$  bzw.  $Cl_3B_3N_3H_3^+$  bzw.  $F_3B_3O_3^+$ ). Ein solches Verhalten ist für aromatische Verbindungen charakteristisch. Hynes fluorierte mehrere B-Trichlorborazole mit Titantetrafluorid. So wurden B-Trifluorborazol, N-Tri-methyl-B-trifluorborazol ( $K_p = 90,5^\circ C$ ), N-Triäthyl-B-trifluorborazol ( $K_p = 26^\circ C/3$  Torr) und N-Tri-n-butyl-B-trifluorborazol ( $K_p = 88-90^\circ C/3$  Torr) sowie  $F_2ClB_3N_3H_3$  und

$FCl_2B_3N_3H_3$  dargestellt. Ein Vergleich der IR-Spektren dieser Verbindungen mit den Spektren der entspr. Triazole zeigt, daß die Ringschwingungen der Triazole etwas energie-reicher sind als die der Borazole, während die Ringschwingungen der Triphosphornitrit-Derivate weitaus energie-ärmer sind. Man muß daher annehmen, daß der aromatische Charakter in der Reihe Benzol > Triazol > Borazol > Phosphornitrit-Derivate abnimmt.

### Weitere Bor-Stickstoff-Verbindungen

Borazine  $XB \equiv NR$  sind nicht beständig; versucht man sie herzustellen, so erhält man normalerweise die trimeren Borazole ( $-XB=NR-$ )<sub>3</sub>. Wie H. S. Turner (Teddington, Middlesex, England) zeigte, entstehen tetramere Borazine der Formel ( $-XB=NR-$ )<sub>4</sub>, wenn man Bortrihalogenide mit primären Aminen umsetzt, deren Alkylrest viel Raum beansprucht. Eine Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen (u. a. Messungen des  $^{11}B$ -Kernresonanzspektrums und des Dipolmoments) ergab, daß sie als Grundgerüst einen B-N-Achtring (32) enthalten.

#### Beispiele:

	R	Fp (°C)
$(CH_3)_3C-$	249	
$(C_2H_5)_2(C_2H_5)_2C-$	162	
1-Methyl-1-cyclohexyl-	271	
$(n-C_4H_9)(CH_3)_2C-$	93	
$(CH_3)_2CH-CH_2-C(CH_3)_2-$	114	

(32)

Im Gegensatz zu den trimeren sind die tetrameren Verbindungen gegen Hydrolyse recht stabil. Beispielsweise kann man die Chlor-Verbindungen längere Zeit ohne Zersetzung in Wasser kochen. Die chemische Resistenz dieser Substanzen dürfte auf die hohe sterische Abschirmung zurückzuführen sein. [VB 701]

### Sorptionseigenschaften im Vakuum niedergeschlagener Metall-Filme

Das Institute of Physics und The Physical Society in Zusammenarbeit mit dem Joint British Committee for Vacuum Science and Technology veranstalteten vom 17. bis 19. April 1963 im chemischen Institut der Universität Liverpool eine „Conference on Sorption Properties of Vacuum Deposited Metal Films“, an der etwa 200 zumeist geladene Wissenschaftler aus England, Frankreich, Deutschland (BR), Holland, Belgien, USA, Italien, Schweiz, Kanada und Spanien teilnahmen. Die einzelnen Nationen waren zahlenmäßig in der angegebenen Reihenfolge vertreten. Die Wissenschaftler kamen aus Hochschulinstituten oder aus den größeren Staats- und Industrie-Instituten der Elektroforschung und der chemischen Forschung, soweit sie sich mit Grundlagenproblemen befassen.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften im Vakuum kondensierter Metallfilme und die Beeinflussung dieser Eigenschaften durch adsorbierte Gase spielen nicht nur in der Vakuumtechnik, sondern auch in der Röhren- und Transistor-technik, der optischen Technik, bei der Herstellung elektrischer Kontakte, sowie bei der Katalyse-, Korrosions- und Metallforschung eine ausschlaggebende Rolle.

Um eindeutige Aussagen machen zu können, müssen die Filmoberflächen frei von Fremdmolekülen sein, also im z. Zt. erreichbaren höchsten Vakuum von  $10^{-10}$  Torr und darunter hergestellt werden. Mehrere Vorträge (R. W. Roberts, Schenectady, N. Y.; D. G. Brandon, P. Bowden und M. Wald, Cambridge; M. W. Thompson, Harwell; G. Carter und J. H. Leck, Liverpool; R. M. Oman und J. A. Dillon, Jr., Providence, Rhode Island, USA) waren daher der Herstellung sehr reiner Metalloberflächen gewidmet, sowie den

Methoden der Aufrechterhaltung dieser Reinheit während der Zeitdauer der Untersuchung.

Reine Oberflächen erhält man z. Zt. nach folgenden Methoden:

1. Kondensation eines Dampfstrahles der betreffenden Substanz auf einem Träger (Glas, Quarz oder Kristalloberfläche).
2. Erhitzen und Entgasen des kompakten Materials.
3. Erzeugen einer frischen Kristallfläche durch Spalten.
4. Bombardement der Oberfläche mit Ionen eines inerten Gases unter Kathodenerzähnung.
5. Desorption unter Anwendung sehr hoher elektrischer Felder, wie sie an einem sehr dünnen Draht oder an einer sehr feinen Spitze unter Anwendung großer Potentialdifferenzen erzeugt werden können.

Alle Vorgänge müssen im Ultrahochvakuum bzw. bei entsprechend kleinen Partialdrucken etwaiger Verunreinigungen vorgenommen werden.

Die zuverlässigste Methode zur Herstellung reiner Oberflächen ist die zuerstgenannte. Bei der an vierter Stelle genannten, z. B. beim Bombardement mit Argon-Ionen, können starke Zerstörungen der Oberfläche eintreten. Außerdem werden Ionen unter die Oberfläche geschossen und rufen dort beträchtliche Gitterstörungen hervor, wie durch Anwendung des Feld-Ionenmikroskopes festgestellt wurde. Die durch Ionentoß der Oberflächenatome im Inneren eines Kristalls möglichen Gitterstörungen wurden durch einen Film demonstriert, der mittels Hochfrequenz-Kinematographie an einem Kugel-Modell aufgenommen worden war.

Die Vorträge über die Sorptionseigenschaften von Metalloberflächen befaßten sich größtenteils mit den thermodynamischen und kinetischen Grundlagen der Adsorption (G. Ehrlich, Schenectady, N.Y.; W. J. M. Rootsart, L. L. van Reijen und W. M. H. Sachler, Amsterdam; R. W. Roberts, Schenectady, N.Y.; R. Suhrmann, Hannover; N. Hansen, Aachen; E. E. Donaldson und H. F. Winters, Washington; P. della Porta, F. Ricca und T. Giorgi, Mailand; M. W. Roberts, Belfast; Elsworth und L. Holland (England)).

Eine wichtige Rolle spielt bei der Sorption von Gasen die Haftwahrscheinlichkeit, die von der Art des Gases und des Metalls, von der Vorbelegung der Metalloberfläche und von der Temperatur abhängt. Sie beträgt z. B. bei Raumtemperatur und  $10^{-8}$  Torr für Stickstoffmolekülen an einem reinen Titanfilm 0,4; für Sauerstoff an einem Niobiumfilm 0,9. Die große Haftwahrscheinlichkeit des Sauerstoffs ist offensichtlich auf den Zerfall der austreffenden Moleküle in Atome zurückzuführen, der bei Besetzungen der Oberfläche unterhalb der monoatomaren momentan eintritt. Der Zerfall in Atome ist auch der Grund für die gute Sorption von Stickstoff durch eine Nickeloberfläche, wenn das Gas durch Elektronenstoß aktiviert wird, denn molekularer Stickstoff wird bei Zimmertemperatur durch einen Nickelfilm nicht merklich adsorbiert.

Bei der Adsorption von Molekülen auf reinen Metalloberflächen treten Adsorptionswärmen auf in der Größenordnung von 10 kcal/Mol und darunter („physikalische Adsorption“) und von mehr als 100 bis etwa 10 kcal/Mol („Chemisorption“). Im ersten Fall wird die Molekeln durch van der Waalsche Kräfte gebunden, im letzten bildet sie mit der Oberfläche eine neue chemische Bindung. Ist die Temperatur genügend niedrig, so haften die austreffenden Molekülen an bestimmten Plätzen, an denen ihre potentielle Energie einen möglichst niedrigen Wert einnimmt. Bei höheren Temperaturen hingegen, bei denen die erforderliche „Platzwechselenergie“ aufgebracht werden kann, werden die austreffenden Molekülen durch Oberflächendiffusion statistisch über die Oberfläche verteilt.

An verschiedenen Stellen ein und derselben Metalloberfläche kann die Adsorptionsenergie für dieselbe Molekelsorte verschieden groß sein. Für Kohlenmonoxid an Wolfram z. B. wurden vier verschiedene Bindungszustände festgestellt mit Adsorptionswärmern von 20 bis 100 kcal/Mol. Hierbei bediente man sich der „flash filament“-Methode. Sie besteht darin, daß ein elektrisch heizbarer Draht das Gas zuerst bei einer bestimmten Temperatur adsorbiert und dann auf eine

höhere Temperatur erwärmt wird. Die Desorptionsgeschwindigkeit beim Erwärmen wird ermittelt.

Außer dieser Methode ist für die Auffindung verschiedener Adsorptionszustände die Verwendung des Feld-Elektronenmikroskopes besonders vorteilhaft. Es läßt erkennen, daß die atomare Rauigkeit der adsorbierenden Kristallfläche bei kleinen Molekülen wie Wasserstoff- und Xenon-Atomen eine ausschlaggebende Rolle für die Stärke der Besetzung einzelner Kristallflächen spielen kann.

Bei der Adsorption größerer Moleküle wie Ameisensäure- und Benzol-Molekülen ist die Änderung  $\Delta\Phi$  des Elektronen-Austrittspotentials der Metalloberfläche geeignet, verschiedene Adsorptionszustände festzustellen. Gleichzeitig ermittelt man hierbei das der Molekeln durch das elektrische Feld der Oberfläche induzierte Dipolmoment, bzw. beim Vorhandensein eines permanenten Dipols, das resultierende Dipolmoment. Werden Benzolmolekülen an verschiedenen Metallen adsorbiert, so nimmt das ihnen induzierte Dipolmoment linear mit dem Austrittspotential des betreffenden Metalls zu. Das resultierende Dipolmoment von Ameisensäure-Molekülen, die an Nickeloberflächen verschiedenen Austrittspotentials adsorbiert werden, wächst ebenfalls linear mit dem Austrittspotential der Oberfläche. Die Bestimmung von  $\Phi$  geschieht am zweckmäßigsten lichtelektrisch, da hierbei die Temperatur des adsorbierenden Films beliebig gewählt werden kann.

Außer  $\Phi$  erleidet auch der elektrische Widerstand eines dünnen Films bei der Adsorption eines Gases eine Änderung. Bleibt hierbei  $\Phi$  ungeändert, so ist auf ein Eindringen der Gasmoleküle in die Filmoberfläche zu schließen. Bei der Adsorption von Benzol an den Metallen Eisen, Nickel, Kupfer und Zink ändert sich der Widerstand des Metallfilms in gleicher Weise wie die Dichte der Elektronenniveaus am Fermi-Niveau, d. h. je größer die Elektronenniveaudichte am Fermi-Niveau, um so größer ist die Wechselwirkung zwischen den Metallelektronen und den adsorbierten Molekülen.

Auch die Widerstandsänderung  $\Delta R$  kann zur Auffindung verschiedener Adsorptionszustände eines Gases an der Oberfläche eines dünnen Films herangezogen werden: So tritt in der durch Auftragen von  $\Delta R$  gegen die Belegung erhaltenen Kurve bei der Adsorption von Kohlenmonoxid an einem Zirkonfilm bei  $293^{\circ}\text{K}$  ein Knick auf, der durch zwei Adsorptionszustände gedeutet wird. Aus dem Verhalten des Hall-Effektes wird geschlossen, daß die Widerstandsanzunahme auf eine Abnahme der effektiven Schichtdicke infolge der Bindung von CO-Molekülen an der Filmoberfläche zurückzuführen wäre. Diese Deutung dürfte auf dasselbe hinauslaufen wie die Deutung der Widerstandsanzunahme durch den Wegfall der die CO-Molekülen bindenden Metallelektronen für den Stromleitungsmechanismus, an dem die d-Elektronen insfern indirekt beteiligt sein dürften, als sie in einem Austausch mit s,p-Elektronen stehen.

Eine kleinere Anzahl von Vorträgen befaßte sich mit der Anwendung der Gassorption zur Oberflächenbestimmung und zur Erzeugung höchster Vakua sowie mit besonderen Erscheinungen beim Aufdampfen von Metallfilmen (D. Brennan, M. J. Graham und F. H. Hayes, Liverpool; J. P. Hobson, Ottawa; R. E. Hayes, R. W. Alsford und D. I. Kennedy, Roke Manor, Hampshire; C. Weaver, Glasgow).

Beim Vergleich der Adsorptionsisothermen von Krypton und Xenon an Eisen, Kobalt, Nickel, Tantal, Wolfram und Platin ergab sich, daß der „B-Punkt“ bei beiden Gasen der gleichen Anzahl von Atomen entspricht, obgleich die Xenon-Atome größer sind als die des Kryptons. Die Atome scheinen also an bestimmten Plätzen adsorbiert zu werden, was eine Überprüfung der Anwendung der BET-Methode zur Bestimmung der wahren Oberfläche von Metallfilmen erforderlich macht.

Werden zwei Metall-Filme von weniger als  $1000 \text{ \AA}$  Schichtdicke gleichzeitig von derselben Quelle aus unter gleichen geometrischen Verhältnissen aufgedampft und der Träger des einen elektrisch isoliert, der des anderen gegen elektrische Aufladungen abgeschirmt, so ist der anschließend gemessene elektrische Widerstand des isolierten Films wesentlich größer

als der des abgeschirmten. Im Dampfstrahl scheinen also elektrische Ladungen transportiert zu werden, die den isolierten Film aufladen, so daß sich ein zusammenhängender, lückenloser Film schwerer auszubilden vermag als bei dem elektrisch abgeschirmten Träger.

Um die Haftkräfte zwischen Film und Träger zu ermitteln, wurden Filme verschiedener Metalle auf (100)-Flächen von Alkalihalogenid-Kristallen aufgebracht. Die Haftkräfte erwiesen sich als klein und konnten auf *van der Waalsche* Kräfte zurückgeführt werden.

Insgesamt brachte die Konferenz einen umfassenden Überblick über eine Anzahl z. Zt. interessanter Probleme auf dem Gebiet der Adsorption an Metallfilmen. Allerdings konnten nur Grundlagen besprochen werden.

[VB 716]

## Untersuchungen über das aktive Zentrum der Ribonuclease

E. A. Barnard, London

Basler Chemische Gesellschaft, am 25. April 1963

Der Histidin-Rest Nr. 119 in Pankreas-Ribonuclease ist praktisch die einzige Gruppe im aktiven Zentrum eines Enzyms, die sich bisher mit einiger Sicherheit identifizieren und lokalisieren ließ. Der Beweis ist schwierig, daß eine Gruppe direkt an einem aktiven Zentrum beteiligt ist und nicht nur deshalb wichtig ist, weil sie beispielsweise eine bestimmte Proteinstruktur aufrechterhält. Für das Histidin der Ribonuclease ergibt sich die direkte Beteiligung aus folgenden Beobachtungen:

Die Reaktion des Enzyms mit Bromessigsäure führt zu spezifischer und vollständiger Inaktivierung, wenn eine Carboxymethylgruppe in das Enzym eintritt [1]. Diese Gruppe befindet sich stets am Histidin-Rest Nr. 119 [2].

Vortr. hat das Derivat durch Ionenaustausch-Chromatographie gereinigt. Es ist nativer Ribonuclease in seinen physikalischen Eigenschaften (z. B. Sedimentationskonstante bei 20 °C, UV-Spektrum) sehr ähnlich.

Bromessigsäure reagiert mit dem Enzym viel schneller als mit freiem Histidin. Die Reaktion mit dem Enzym zeigt eine anomale pH-Abhängigkeit (optimales pH = 5,6).

Die Reaktion mit Jodessigsäure verläuft ähnlich [3]. Mit Jodacetamid reagiert das Enzym nicht [4]. Die Reaktion gelingt nur beim nativen Enzym. Oxydierte oder reduzierte Ribonuclease reagieren nicht. In Harnstoff-Lösung kann die Reaktion in begrenztem Umfang eintreten [5], jedoch nicht bei allen Präparaten [4], eine Beobachtung, die weiterer Untersuchungen bedarf.

Cytidin-2'- und -3'-phosphat sind kräftige kompetitive Inhibitoren des Enzyms. Sie schützen die Ribonuclease auch weitgehend gegen den Angriff der Bromessigsäure. Auch die Photooxydation des Enzyms zeigt, daß Histidin für die Wirkung des Enzyms von Bedeutung ist [6].

Die pH-Abhängigkeit der Kinetik der Ribonuclease-Reaktion [7, 8] und der Reaktion des Enzyms mit Halogenessigsäuren spricht dafür, daß zwei Histidin-Reste beteiligt sind. Daß die

- [1] E. A. Barnard u. W. D. Stein, *J. molec. Biol.* 1, 339 (1959).
- [2] W. D. Stein u. E. A. Barnard, *J. molec. Biol.* 1, 350 (1959).
- [3] H. G. Gundlach, W. H. Stein u. S. Moore, *J. biol. Chemistry* 234, 1754 (1959).
- [4] G. R. Stark, W. H. Stein u. S. Moore, *J. biol. Chemistry* 236, 436 (1961).
- [5] E. A. Barnard u. W. D. Stein, *Biochim. biophysica Acta* 37, 371 (1960).
- [6] L. Weil u. T. S. Seibles, *Arch. Biochem. Biophysics* 54, 368 (1955).
- [7] D. G. Herries, A. P. Mathias u. B. R. Rabin, *Biochem. J.* 85, 127 (1962).
- [8] H. Witzel u. E. A. Barnard, *Biochem. biophys. Res. Commun.* 7, 289, 295 (1962).

zweite basische Gruppe nicht eine NH<sub>2</sub>-Gruppe mit niedrigem pK-Wert ist, ergibt sich aus der Umsetzung von guanidinierter [9] Ribonuclease mit Bromessigsäure. Sie zeigt die gleiche pH-Abhängigkeit wie die Reaktion mit nativer Ribonuclease. Kürzlich wurde die Beteiligung des Histidin-Restes Nr. 12 an den Reaktionen des Enzyms direkt nachgewiesen [10].

Ribonuclease mit einer Carboxymethyl-Gruppe am Histidin-Rest Nr. 119 vermag fast kein Cytidin-2'-phosphat mehr zu binden. Das ließ sich durch Messungen in der Ultrazentrifuge zeigen [11] und spricht dafür, daß der Histidin-Rest Nr. 119 an der Stelle des Enzyms steht, die das Substrat bindet. Die Kinetik jedes der beiden Schritte bei der Reaktion zwischen Enzym und Substrat ist für mehrere Substrate gemessen worden. Die Ergebnisse stützen die Annahme, daß zwei Histidin-Reste des Enzyms an der Substrat-Bindung beteiligt sind.

Bromessigsäure ist demnach das einfachste substratähnliche Reagens. Es wird wie die Gruppe  $-P-O^-$  der Substrate gebunden und alkyliert eine nucleophile Komponente an der Bindungsstelle des Enzyms. Im Gegensatz zur Ribonuclease wird Lysozym, das Reaktionen mit ungeladenen Substraten katalysiert (wahrscheinlich gleichfalls unter Beteiligung eines Histidin-Restes [12]), durch Bromessigsäure (0,18 M, pH = 4 bis 8,5) nicht inaktiviert. Das aktive Zentrum der Ribonuclease muß weitere Gruppen enthalten. Neuere Untersuchungen [13] zeigten, daß sich ein Lysin-Rest spezifisch acylieren läßt, und ermöglichen die Klärung seiner Beziehungen zum Imidazol-System des Histidins.

[VB 713]

## Blitzlichtphotolyse und Fluoreszenz des Ammoniaks

W. Groth, Bonn

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden, am 2. Mai 1963

Nach Arbeiten von Bayes, Becker, Stuhl und Welge wurde eine neue Blitzlichtanordnung für das Vakuum-Ultraviolet bis 1150 Å beschrieben, bei der der Reaktions- vom Entladungsraum durch eine Reihe von LiF-Fenstern getrennt ist und die Gesamtentladungsenergie von 1870 Wsec auf 12 parallele Funkenstrecken verteilt wird, die synchron gezündet werden. Das zeitliche Auflösungsvermögen kann dadurch auf <2  $\mu$ sec gesteigert werden. (Eine ähnliche Blitzlichtanordnung für das Quarz-Ultraviolet mit fünf parallelen Funkenstrecken hat bei 1440 Wsec Gesamtenergie eine zeitliche Auflösung von 3,7  $\mu$ sec).

Bei der Blitzlichtphotolyse des Ammoniaks wurde außer dem NH<sub>2</sub>-Radikal bei Wellenlängen <1550 Å auch das NH-Radical nachgewiesen ((0,0)- und (1,1)-Banden des  $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-$ -Übergangs), und die Abhängigkeit der NH-Konzentration von der zeitlichen Verzögerung des Analysenblitzes, vom NH<sub>3</sub>-Druck und von Zusatzgasen untersucht. Das NH-Radikal entsteht mit Sicherheit als Primärprodukt der Photolyse nach  $\text{NH}_3 + h\nu \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2$  bzw.  $\text{NH} + 2\text{H}$ .

Bei Fluoreszenzuntersuchungen mit den Resonanzwellenlängen des Kryptons (1165 Å, 1235 Å) und des Xenons (1295 Å, 1740 Å) wird nur die (0,0)-Bande des  $^1\Pi \rightarrow ^1\Delta$ -Übergangs gefunden, nicht aber der von Neuimin und Terenin vermutete  $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma^-$ -Übergang. Für die bei der Blitzlichtphotolyse nachgewiesenen NH-Radikale im  $^3\Sigma^-$ -Grundzustand gibt es zwei Entstehungsmöglichkeiten: 1. direkter Übergang in diesen Zustand; 2. Übergang in einen Singulett-

- [9] W. A. Klee u. F. M. Richard, *J. biol. Chemistry* 229, 489 (1957).
- [10] A. M. Crestfield, *Fed. Proc.* 22, 419 (1963).
- [11] E. A. Barnard u. A. Ramel, *Nature (London)* 195, 243 (1962).
- [12] H. Fraenkel-Conrat, *Arch. Biochem. Biophysics* 27, 109 (1950).
- [13] E. A. Barnard u. S. Shall, unveröffentl.