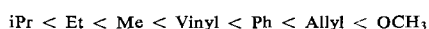


M. Tsutsui (New York) hat die große Zahl von Organoübergangsmetall-Verbindungen kritisch gesichtet, für die σ -Bindungen behauptet worden waren; übrig blieb eine relativ kleine Zahl sehr reaktionsfähiger Verbindungen des Ti, Cr, Cu, Ag und Au, die teilweise durch Anlagerung starker Elektronendonatoren stabilisiert werden können. Die Alkyltitan-Verbindungen können als Polymerisationskatalysatoren verwendet werden.

Therapeutische Anwendungen von Organometallverbindungen behandelte H. L. Yale (New Brunswick, N.J.). Aus der großen Zahl bekannter Organoarsen- und -antimon-Verbindungen werden nur wenige als Therapeutika benutzt. Mit ^{203}Hg markierte organische Quecksilber-Verbindungen finden Anwendung zur radiographischen Lokalisierung von Gehirntumoren.

R. Dessy (Cincinnati, Ohio) untersuchte die Austauschreaktionen zwischen Organometallverbindungen $\text{R}-\text{m}$ und $\text{R}'-\text{m}'$. Die Gleichgewichtslage ist eine Funktion der Differenz der Elektronegativitäten der Reste R und R' und der elektropositiven Eigenschaften der Metalle m und m': das elektropositivere Metall bevorzugt den elektronegativeren Rest. Für die Abschätzung der Gleichgewichtskonstanten lassen sich die Liganden nach steigender Negativität ordnen:



[VB 840]

Strahleninduzierte Chemilumineszenz

M. Höfert, München

Biochemisches Kolloquium der Universität Gießen,
am 26. Juni 1964

Tetralin, Cyclohexan, Cumol, Ölsäure, Ölsäure-n-butylester und Linolsäure zeigen unter Sauerstoffeinfluß bei Zimmertemperatur eine stationäre Lichtemission der Größenordnung 10^3 Photonen/ $\text{cm}^3\text{-sec}$, die mit der Autoxydation der Substanzen in Verbindung gebracht wird.

Diese Chemilumineszenz konnte mit einer Apparatur zur „Lichtquantenzählung“ nachgewiesen werden, wobei die Meßeffekte mit 25 Photonen/ $\text{cm}^2\text{-sec}$ deutlich über dem „Rauschäquivalent“ der verwendeten Multiplier von 10–20 Photonen/ $\text{cm}^2\text{-sec}$ lagen. Das extreme Signal-Rauschverhältnis

wurde durch Verwendung eines Photovervielfachers 6256 A der Firma EMI erreicht. Durch Kühlung mit Trockeneis, Einstellung des Diskriminators, magnetische und elektrische Abschirmung der Röhre und durch eine Schaltung zur Unterdrückung von Impulsschauern konnte das Rauschen auf eine durchschnittliche Impulsrate von 30–50 Imp./min herabgedrückt werden. Die Apparatur gestattete ferner die Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Lichtemission nach Röntgenbestrahlung sowie die Bestimmung des Spektrums der Chemilumineszenz. Bei Temperaturerhöhung nimmt die stationäre Lichtemission der untersuchten Proben zu, die daraus berechnete Aktivierungsenergie liegt bei 15 kcal/Mol. Nach Sauerstoffentzug (eingehend untersucht wurde das Verhalten von Ölsäure-n-butylester) wird eine Abnahme der Lumineszenz festgestellt, so daß die Natur des Leuchtens als Chemilumineszenz verbunden mit einer Oxydation bestätigt werden konnte.

Nach den klassischen Vorstellungen über die Autoxydation organischer Verbindungen sind freie Radikale Träger der Reaktionskette, so daß eine Bestrahlung durch Erzeugung aktivierter Moleküle den chemischen Umsatz beeinflussen sollte. Tatsächlich findet man bei allen untersuchten Systemen nach Bestrahlung mit Licht und Röntgenstrahlen (1–10 kR) eine Erhöhung der Lichtemission (maximal 10^4 Photonen/ $\text{cm}^3\text{-sec}$). Bei Zimmertemperatur lassen sich zwei Abklingvorgänge unterscheiden: nach Ablauf der schnellen Phase (ungefähr 6 min nach Bestrahlungsende) wird ein langsamer Abfall über etwa 30 min sichtbar. Temperaturerhöhung drängt den schnellen Intensitätsabfall bei den meisten Substanzen zurück, und die langsame Phase wird vorherrschend. Dieses Verhalten konnte qualitativ durch Integration des Gleichungssystems der autoxydativen Kettenreaktion am Analogrechner unter der Annahme eines Rekombinationsleuchtens beim Zusammentreffen zweier Peroxyradikale bestätigt werden. Die Lichtemission hat für alle untersuchten Substanzen ein deutliches Maximum im blau-grünen Spektralbereich, entsprechend einer Reaktionsenthalpie von $\Delta H = 55$ kcal/Mol.

Als Radikalfänger oder Inhibitoren bekannte Stoffe (Ionol, β -Naphthol, Thiophenol) zeigen in einer Konzentration von 0,05 M eine deutliche Verminderung der Lichtemission in den Proben nach Strahleneinwirkung.

Die Versuchsergebnisse stützen die Hypothese strahleninduzierter freier Radikale und gleichzeitig die Gültigkeit des klassischen Mechanismus der Kettenreaktion nach Einwirkung ionisierender Strahlung im untersuchten Dosisleistungsreich (0,1–2 kR/min). [VB 835]

RUNDSCHAU

Einen neuen Kristallwachstumsmechanismus fanden R. S. Wagner und W. C. Ellis bei der Untersuchung der Whiskerbildung. Der sog. Dampf-Flüssig-Fest-Mechanismus kann zur Züchtung von Whiskern wie auch von gewöhnlichen Einkristallen dienen. Kennzeichnend ist, daß die Materialabscheidung aus der Gasphase an einem eine geeignete Verunreinigung enthaltenden Flüssigkeitströpfchen erfolgt. Beispielsweise bringt man zur Züchtung von Silicium-Kristallen eine Gold-Partikel von 10 μ bis 1 mm Durchmesser auf einen Silicium-Kristall. Dieser wird erhitzt, so daß die Gold-Partikel schmilzt und eine an Silicium gesättigte Gold-Silicium-Legierung bildet. Leitet man nun ein SiCl_4/H_2 -Gemisch über das Flüssigkeitströpfchen, so zersetzt sich das Gasgemisch an dem Tröpfchen, und dieses nimmt Silicium auf. Da hierdurch eine Übersättigung an Si eintritt, wird das überschüssige Silicium aus dem Tröpfchen ausgeschieden. Auf diese Weise wächst aus der Silicium-Unterlage langsam ein Kristall heraus, der an seiner Spitze das Gold-Silicium-Tröpfchen trägt. Für diesen Kristallwachstumsmechanismus ist das Vorhandensein von Kristallfehlern offenbar unnötig. / Chem. Engng. News 42, Nr. 11, 48 (1964) / -Ko. [Rd 82]

Die gaschromatographische Trennung isotoper Moleküle gelang J. W. Root, E. K. C. Lee und F. S. Rowland. Sie benutzten ein System aus zwei gleichen Kolonnen, welches durch eine geeignete Schaltung von den zu trennenden Gasen mehrfach durchlaufen werden kann. Mit dieser Anordnung konnten CH_4 und CD_4 sowie C_4H_{10} und C_4D_{10} getrennt werden. Cyclobutan und einfach tritiiertes Cyclobutan ließen sich bisher nur partiell trennen. / Science (Washington) 143, 676 (1964) / -Ko. [Rd 83]

Die Reaktion von Tetrakis(trifluormethyl)-diarsin mit Metallcarbonylen untersuchten W. R. Cullen und R. G. Hayter. Bis(cyclopentadienyleisendicarbonyl) und Bis(cyclopentadienylmolybdäntricarbonyl) liefern mit $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ die einkernigen Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{As}(\text{CF}_3)_2)(\text{CO})_2]$ bzw. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{As}(\text{CF}_3)_2)(\text{CO})_3]$ als flüchtige, leicht lösliche Substanzen. Bei UV-Bestrahlung dimerisieren beide Komplexe unter CO-Abspaltung zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{As}(\text{CF}_3)_2)(\text{CO})]_2$ bzw. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{As}(\text{CF}_3)_2)(\text{CO})_2]_2$ mit Arsenbrücken-Struktur. Die Eisen-Verbindung existiert nach Ausweis der ^1H - und ^{19}F -