

Raumtemperatur lediglich aus einem Dublett (P–F-Kopplung), ist jedoch temperaturabhängig, und bei tieferer Temperatur ist die erwartete Nichtäquivalenz der Fluoratome nachweisbar [6].

Eingegangen am 18. September 1964 [Z 826]

[1] Chemie der Phosphorfluoride, XIV. Mitteilung. – XIII. Mitteilung: R. Schmutzler u. G. S. Reddy, Inorg. Chem., zur Veröffentlichung eingereicht.

[2] R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 410 (1964); J. chem. Soc. (London) 1964, im Druck.

[3] D. H. Brown, G. W. Fraser u. D. W. A. Sharp, Chem. and Ind. 1964, 367, erhielten $(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_4$ durch Pyrolyse des $(\text{CH}_3)_2\text{HN} \rightarrow \text{PF}_5$ -Addukts. Brothier G. C. Demitras und A. G. MacDiarmid stellten $(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_4$ nach einer der unsrigen analogen Methode dar (persönliche Mitteilung).

[4] R. Schmutzler, unveröffentlicht.

[5] E. L. Muetterties, W. Mahler u. R. Schmutzler, Inorg. Chem. 2, 613 (1963).

[6] E. L. Muetterties, K. J. Packer, W. Mahler u. R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 1298 (1964).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Kernspektroskopie beim Neutroneneinfang durch schwere Elemente

Walther-Bothe-Gedächtnisvorlesung

H. Maier-Leibnitz, München

Physikalisches Colloquium, Heidelberg, am 24. Juli 1964

Die Methoden der bei künstlichen Kernumwandlungen erstmals von Bothe betriebenen Kernspektroskopie haben sich in neuerer Zeit so verfeinert, daß man an die Entwirrung so komplizierter Spektren denken kann wie die beim Einfang langsamer Neutronen in schweren Kernen entstehenden. Das Gammaskpektrometer nach DuMond mit gebogenem beugendem Kristall erlaubt bei 100 keV Quantenenergie eine Meßgenauigkeit von 10^{-5} bei einer Auflösung von 10^{-3} . Mit einem speziell für flächenhafte Strahlenquellen am Münchener Reaktor entwickelten Betaspektrometer können die Konversionselektronen der Gammastrahlen mit ähnlicher Genauigkeit gemessen werden, in günstigen Fällen sogar bis hinauf zu 7 MeV. Unter Zuhilfenahme anderer Methoden, bei denen nicht die Energie der Gammaübergänge, sondern die Lage der Energietermine bestimmt wird – vor allem von (d,p)-Umwandlungen mit Beschleunigern – darf man die Aufstellung vollständiger Termschemata auch in komplizierteren Fällen vom Grundzustand bis etwa 500 keV erwarten. Im Gebiet der stark deformierten Kerne sind bereits ausführliche Beobachtungen der Rotations- und Schwingungsbanden gelungen. Ein theoretisches Verständnis des durch solche Messungen entstehenden Materials scheint heute nicht mehr hoffnungslos. [VB 856]

Autoradiographische Untersuchungen mit ^3H - und ^{14}C -Thymidin zur Messung der DNS-Verdopplungszeit und anderer Phasen des Generationszyklus

W. Maurer, Köln

Biochemisches Colloquium, Gießen, am 24. Juli 1964

Während über die Dauer der Mitose und auch der Generationszeit schon seit langem Daten vorliegen, ist es erst neuerdings über autoradiographische Versuche mit markiertem Thymidin möglich geworden, die Dauer der DNS-Verdopplungszeit und die zeitliche Lage dieser Phase im Zell-Cyclus zu bestimmen.

Da das von Quastler angegebene „% markierte Mitose-Verfahren“ zur Messung der DNS-Verdopplungsdauer nur für einige Zellarten brauchbar ist, wurde ein allgemeiner anwendbares Doppelmarkierungs-Verfahren zur Festlegung der Zeit-Skala von Zellen entwickelt. Tiere erhielten eine erste Injektion von ^{14}C -Thymidin und nach 1 Stunde eine zweite Injektion von ^3H -Thymidin. Auf Autoradiogrammen treten dann Kerne mit reiner ^{14}C -Markierung, reiner ^3H -Markierung und doppelter Markierung auf. Aus ihrer Zahl kann die DNS-Verdopplungszeit und über den „ ^3H -Index“ oder

Mitose-Index auch die Generationszeit sowie die Dauer der übrigen Zell-Phasen berechnet werden.

Bei 13 fötalen Zellarten der Ratte (20. Tag der Gravidität) wurde für alle Zellarten eine DNS-Verdopplungszeit von 5–6 Stunden gefunden. Die postsynthetisch-prämitotische Phase G_2 lag zwischen 1 und 1,5 Stunden und die Mitose-Dauer bei etwas weniger als 1 Stunde. Auffälligerweise ist bei allen untersuchten Zellarten die Zeit zwischen dem Beginn der DNS-Synthese und dem Ende der anschließenden Mitose ungefähr gleich. Die großen Unterschiede in den Generationszeiten der fötalen Zellen kommen fast ausschließlich durch entsprechend große Unterschiede in der Dauer der postmitotisch-präsynthetischen Phase G_1 zustande. Entsprechende Versuche an ausgewachsenen Ratten und Mäusen führten im wesentlichen zum gleichen Ergebnis nur mit dem Unterschied, daß hier noch größere Unterschiede in den Generationszeiten auftreten. Auch bei Ascites-Tumorzellen fanden sich ähnliche Verhältnisse.

Besondere Versuche zeigten, daß die Zahl der Zellen, welche sich im Zustande der DNS-Verdopplung befinden, beim erwachsenen Tier periodischen, tageszeitlichen Schwankungen bis zu einem Faktor 4 unterliegt. Diese Schwankungen treten nur bei denjenigen Zellen auf, welche die schon lange bekannten tageszeitlichen Schwankungen des Mitose-Index zeigen. Bei fötalen Zellarten und den untersuchten Tumorzellen traten solche Schwankungen nicht auf. [VB 853]

Synthese und Eigenschaften farbiger Si-Verbindungen

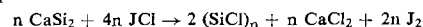
E. Hengge, Marburg/Lahn

Anorganisch-Chemisches Colloquium des Institutes für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen, am 14. Juli 1964

Si-Verbindungen mit kumulierten Si–Si-Bindungen sind immer dann farbig, wenn die Si-Atome elektronenspendende Substituenten tragen. Diese Substitution führt zu einer Verstärkung der Si–Si-Bindung über d-Orbitale.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von $(\text{SiX})_n$ -Verbindungen mit definierter Struktur eignet sich CaSi_2 , in dessen Schichtgitter Si-Schichten vorgebildet sind. Wir fanden zwei neue Reaktionswege um daraus die gewünschten Verbindungen herzustellen:

CaSi_2 reagiert mit Interhalogenverbindungen wie JCl quantitativ zu $(\text{SiCl})_n$:

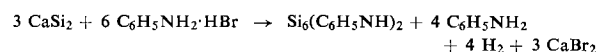
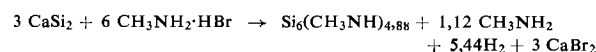


Analog verläuft die Reaktion mit JBr, nur daß dabei unter milden Bedingungen die als Zwischenstufe auftretende freie Si-Schicht abgefangen werden kann. ESR-Untersuchungen zeigen, daß dieses bereits von Kautsky auf anderem Weg [1]

[1] H. Kautsky u. L. Haase, Chem. Ber. 86, 1226 (1953).

dargestellten „lepidoiden Silicium“ Radikalstellen statt der Substituenten X enthält. Durch Umsetzung des $(\text{SiCl})_n$ mit Alkoholen, Aminen und LiCH_3 konnten Derivate mit $\text{X} = \text{OR}$, NHR und CH_3 hergestellt werden. Immer dann, wenn der Platzbedarf der Substituenten auf der Si-Schicht zu groß wird, bleibt die Substitution unvollständig, wobei unter bestimmten Bedingungen radikalische Zustände auftreten.

Der zweite Weg zur Darstellung schichtförmiger $(\text{SiX})_n$ -Verbindungen ist die Reaktion von CaSi_2 mit Ammoniumhalogeniden, die zu einem Subnitrid führt. Auch organische Amine in Form ihrer Hydrohalogenide geben diese Reaktion:



Die nicht abgesättigten Valenzen bleiben, wie die ESR-Untersuchung zeigt, radikalisch. Schließlich gelingt die Reaktion auch mit PH_4J , wobei ein Phosphid $(\text{Si}_3\text{P})_n$ entsteht, das keinen Radikalcharakter hat. Die Remissionsspektren aller genannten Si-Derivate zeigen, daß die Farbe um so langwelliger wird, je geringer die Elektronegativität der Substituenten ist, womit auch an schichtförmigen $(\text{SiX})_n$ -Verbindungen die Farbe von der Elektronendichte am Silicium abhängt.

[VB 846]

Struktur und Atomverteilungskurven von metallischen Schmelzen

H. Ruppertsberg, Saarbrücken

GDCh-Ortsverband Münster/Westf., am 6. Juli 1964

Berechnet man die Atomverteilungskurve einer festen Phase in der Nähe des Schmelzpunktes, unter Berücksichtigung der Wärmebewegung der Atome und der Korrelation in der Bewegung benachbarter Atome, so zeigt die Kurve Merk-

male, die für Schmelzen charakteristisch sind: Äquidistanz der Maxima, gleiche Breite des ersten Maximums. Wird die mittlere quadratische Schwankung entfernter Atome mit 1,5 multipliziert, so klingt die Kurve der festen Phase ebenso schnell aus wie die der flüssigen.

Für festes Aluminium konnte die radiale Atomverteilungskurve experimentell ermittelt werden. Ein Vergleich mit der berechneten Kurve zeigt gute Übereinstimmung bis zur 50. Koordination, die thermischen Schwankungen entfernter Atome sind jedoch nur etwa halb so groß wie nach der Debyeschen Theorie abgeschätzt wird.

Der symmetrische Teil des ersten Maximums der Kurve des flüssigen Aluminiums hat die gleiche Breite wie das entsprechende Maximum der festen Phase, die Flächen verhalten sich jedoch wie 8,2:12. Weitere zwei bis drei Atome liegen in der Flüssigkeit bei Abständen, die im Gitter einer Lage zwischen der ersten und der zweiten Koordinationsschale entsprechen. Zumindest im flüssigen Kupfer [1] und Argon [2] läßt sich die Lage auch dieser Atome durch eine symmetrische Kurve beschreiben, die vielleicht aus thermischen Schwingungen um eine stabile Zwischenlage resultiert. Eine stabile Zwischenlage im gefundenen Abstand zeigt sich bei Referenzatomen eines Al-Gitters, die an einen Stapelfehler angrenzen.

Zusammenfassend wurde festgestellt:

1. Die Eigenschaften der Atomverteilungskurven von Schmelzen lassen sich zum großen Teil mit thermischer Bewegung der Atome erklären.
2. Sofern es überhaupt zweckmäßig ist, die Struktur einer Schmelze aus derjenigen der festen Phase abzuleiten, ist dies nur möglich durch Einführen einer hohen Konzentration geeigneter Fehlernungen, vielleicht von Versetzungen.

[VB 845]

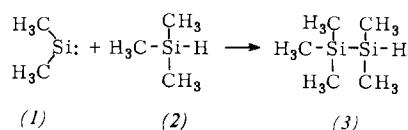
[1] H. Ruppertsberg, unveröffentlicht.

[2] N. S. Gingrich u. C. W. Tompson, J. chem. Physics 36, 2398 (1962).

RUNDSCHAU

Ein neues Blei-Isotop, ^{213}Pb , untersuchten F. D. S. Butement, V. J. Robinson und S. M. Qaim. Es entsteht durch zweimaligen α -Zerfall von Radon-221 und zerfällt selbst unter β -Emission in ^{213}Bi , das ein α -Strahler ist. ^{221}Rn wurde durch Beschuß von Thorium mit 370 MeV-Protonen neben anderen Radon-Isotopen erhalten und isoliert. Nach 20 min wurden die Zerfallsprodukte mit einer Lösung von 6 mg $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{ ml}$ konz. HNO_3 vom Radon getrennt und nach Zugabe von etwas HF und K_2CrO_4 elektrolysiert. Auf der Anode abgeschiedenes PbO_2 wurde in HCl gelöst, zur Entfernung von Bi mit Nickelpulver behandelt, Pb als PbS gefällt, in konz. HCl aufgenommen, auf einem Pt-Schälchen eingedampft und unter einem α -Szintillationszähler gezählt. Die Analyse der α -Aktivitätskurve ergab für ^{213}Pb eine Halbwertszeit von $10,2 \pm 0,3 \text{ min}$. / J. inorg. nuclear Chem. 26, 491 (1964) / -Ko. [Rd 21]

Das carben-analoge Dimethylsilylen $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ (1) [1] konnte durch die Einschlebung in Trimethylsilan (2) eindeutig nachgewiesen werden, wie P. S. Skell und E. J. Goldstein berichten. (1) wird aus Dimethyldichlorsilan und Na/K-Dampf er-



[1] Vgl. O. M. Nefedow u. M. N. Manakow, Angew. Chem. 76, 270 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 226 (1964).

zeugt. Bei einem 10-fachen Überschuß an (2) entsteht Pentamethylidisilan (3) in 30-proz. Ausbeute. Das Fehlen von Hexamethylidisilan unter den Reaktionsprodukten schließt eine radikalische Zwischenstufe aus, während die überwiegende Bildung von (3) auf einen Singulett-Zustand des Dimethylsilylens hinweist. Da Einschleubungsreaktionen in eine C-H-Bindung von Äthan und Trimethylsilan nur in geringem Ausmaß eintreten, wird auf eine gegenüber den Carbenen verminderte Reaktionsfähigkeit des Dimethylsilylens geschlossen. / J. Amer. chem. Soc. 86, 1442 (1964) / -Re. [Rd 89]

Elektronenübergangsreaktionen verfolgten G. A. Russell, E. G. Janzen und E. T. Strom durch ESR-Untersuchungen. Vier Reaktionstypen wurden studiert: 1. die spontane Disproportionierung in alkalischer Lösung, z.B. von p-Nitrotoluol (1), 2. die Disproportionierung von Dihydroverbindungen,

