

reichen Kohlenstoff-Azoverbindungen führten zur Annahme, daß die langwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums im wesentlichen durch eine zusätzliche d- $\pi^*$ -Wechselwirkung zwischen unbesetzten Phosphor-3d-Orbitalen und dem  $N=N-\pi^*$ -Zustand bedingt wird [1].

Zur Aufklärung derartiger d-Orbitaleffekte, mit denen unter dem Schlagwort „ $p\pi d\pi$ “-Anteile viele Eigenschaftsunterschiede zwischen Verbindungen von Elementen der Hauptquantenzahlen  $n = 2$  und  $n \geq 3$  erklärt werden, verwendeten wir als einfache Modelle  $R_3Si$ - und  $R_3C$ -substituierte Verbindungen. Mehr als zweihundert Derivate linearer und cyclischer, alternierender und nichtalternierender, isokonjugierter und heteroatomarer  $\pi$ -Elektronensysteme (Polyene, Polyine, Aromaten, Arylätber, Ketone, Ketimine) wurden synthetisiert und ihre relativen Energiedifferenzen gemessen [2]: Grundzustandsänderungen mithilfe der vertikalen Ionisierungspotentiale sowie der Charge-Transfer-Übergänge in geeigneten Donator-Acceptor-Komplexen, Unterschiede in antibindenden Orbitalen mithilfe der Halbstufen-Reduktionspotentiale sowie der ESR-Kopplungskonstanten von Radikalanionen. Die Gesamtdifferenzen sind den Elektronenspektren zu entnehmen.

Die Meßdaten lassen sich mit einer unterschiedlichen induktiven Polarisierung  $+I_{SR} > +I_{CR}$ , sowie einer zusätzlichen Elektronenrückgabe  $Si(d) \leftarrow C\pi$  interpretieren, wodurch zugleich die Unterschiede bezüglich anderer charakteristischer Moleküleigenschaften wie der Valenz- und Deformations-Schwingungsfrequenzen, der  $^1H$ -NMR-Signale oder der Dipolmomente verständlich werden. Berechnungen nach dem HMO- sowie dem PPP-Verfahren erlauben Korrelationen sowie numerische Reproduktionen der experimentellen Werte. Ob jedoch die in den hierzu verwendeten Si-Parametern simulierte Acceptorfunktion von  $R_3Si$ -Gruppen ausschließlich auf Silicium-3d-Orbitale zurückzuführen ist, und welche Bedeutung den zunächst vernachlässigten  $\sigma$ -Zuständen zukommt, sollen weitere Untersuchungen zu diesem zentralen Problem der anorganischen Nichtmetallchemie klären.

[GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 29. Januar 1968]

[VB 138]

[1] H. Bock, G. Rudolph, E. Baltin u. J. Kroner, Angew. Chem. 77, 469 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 457 (1965)

[2] Vgl. die vorläufigen Mitteilungen H. Bock et al., Angew. Chem. 79, 932, 933, 934, 1106 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 941, 941, 942, 1085 (1967); Chem. Commun. 1967, 1299.

## Ternäre Verbindungen als Halbleiter

Von H.-U. Schuster[\*]

Neben binären Verbindungs-Halbleitern mit den Kristallstrukturen der Zinkblende und des Wurtzits ist bereits eine Vielzahl ternärer Verbindungen mit tetraedrischer Struktur (z.B. Chalkopyrit-Typ) als Vertreter dieser Stoffklasse bekannt.

Halbleitereigenschaften sind jedoch bei Verbindungen nicht auf tetraedrische Strukturen beschränkt. Die Halbleiter  $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Ge$  und  $Mg_2Sn$  kristallisieren im Antifluorit-Gitter. Bei diesen Verbindungen sind nur noch die Mg-Atome tetraedrisch umgeben, Si, Ge und Sn haben die Koordinationszahl 8. Als aufgefüllter Antifluorit-Typ kann schließlich das Gitter des Halbleiters  $Li_3Bi$  [1] angesehen werden, dessen kubisch-flächenzentriertes Wismut-Gitter sowohl in den Tetraederlücken als auch in den – beim  $Mg_2Si$  noch freien – Oktaederlücken mit Li-Atomen besetzt ist. Ternäre Verbindungen mit einer modifizierten  $Li_3Bi$ -Struktur sind

[\*] Priv.-Doz. Dr. H.-U. Schuster  
Institut für anorganische Chemie der Universität  
23 Kiel, Olshausenstraße

das von Laves dargestellte  $Li_2MgSn$ , das nach Mooser und Pearson [1] Halbleitereigenschaften hat, und eine Reihe von Verbindungen, die im Rahmen unserer Untersuchungen hergestellt wurden:

|                           |                             |                    |
|---------------------------|-----------------------------|--------------------|
| $LiCu_2Si$<br>hellviolett |                             |                    |
| $LiCu_2Ge$<br>hellviolett | $Li_2CuGe$<br>mittelbraun   | $Li_2ZnGe$<br>grau |
|                           | $Li_2CuSn$<br>dunkelviolett | $Li_2CdGe$<br>grau |
| $LiAg_2Sn$<br>hellblau    | $Li_2AgSn$<br>tiefviolett   | $Li_2HgGe$<br>grau |
|                           | $Li_2AuSn$<br>orange        |                    |

Die hydrolyseempfindlichen Verbindungen, die u.a. durch Umsetzung der Elemente in Tantaltiegeln unter Argon erhalten wurden, zeigen metallischen Glanz und sind, soweit sie Elemente der Kupfergruppe enthalten, farbig. Ihre Struktur baut sich aus einer kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle von X-Atomen ( $X = Si, Ge$  oder  $Sn$ ) auf, deren Oktaederlücken stets mit Li, deren Tetraederlücken bei der Zusammensetzung  $LiM_2X$  statistisch mit 1b- oder 2b-Atomen (M) und Li besetzt sind.

Bei Messung des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur an polykristallinen Proben verhalten sich die schwach diamagnetischen Verbindungen der 1b-Elemente metallisch, die Verbindungen der 2b-Elemente wie Halbleiter. Aus den Absorptionsspektren der Germanide der Zinkgruppe (Maxima zwischen 1080 und 1300 nm) wurden die Anregungsenergien errechnet:  $\Delta E = 1,10$  ( $Li_2ZnGe$ ),  $0,99$  ( $Li_2CdGe$ ),  $0,93$  ( $Li_2HgGe$ ) eV.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 26. Oktober 1967] [VB 111]

[1] E. Mooser u. W. B. Pearson, J. chem. Physics 26, 893 (1957); zum Zusammenhang zwischen Struktur und Bindungsverhältnissen vgl. J. Electronics 1956, 629.

## Eigenschaften der allosterischen Formen der Hefeglycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase

Von K. Kirschner[\*]

Bei pH = 8,5 und 40 °C wird Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid (NAD) an Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase (GAPDH) aus Bäckerhefe nach einem kooperativen Mechanismus gebunden; die Sättigungskurve des tetrameren Enzyms verläuft sigmoid. Temperatursprung-Relaxationsmessungen haben gezeigt, daß dieses Verhalten durch Monods Allosterie-Mechanismus beschrieben werden kann [1]. Die Isomerisierung der einen allosterischen Form des Enzyms in die andere läuft dabei so langsam ( $t_{1/2} = 0,1-5$  sec) ab, daß mit einer Strömungsapparatur („stopped-flow“) verschiedene Eigenschaften der weniger affinen T-Form untersucht werden können. Nach raschem Mischen von Apo-GAPDH mit NAD beobachtet man anhand des Absorptionsspektrums des Enzym-Coenzym-Komplexes einen Reaktionsablauf in zwei zeitlich weit voneinander getrennten Schritten. Die erste, sehr rasche Phase läßt sich als Bindung des Coenzym an die im Vorgleichgewicht bevorzugte T-Konformation erklären ( $4 NAD + T_0 \rightarrow T_4$ ). In der zweiten, langsamen Phase wandelt sich die instabile Spezies  $T_4$  in die stabile Form  $R_4$  um.

[\*] Dr. K. Kirschner  
Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie  
34 Göttingen, Bunsenstraße 10

[1] K. Kirschner, M. Eigen, R. Bittman u. B. Voigt, Proc. nat. Acad. Sci. USA 56, 1661 (1966).