

Festkörperreaktionen mit und ohne Gasphase bei hoher Temperatur unter besonderer Berücksichtigung des Hochfrequenzplasmas

Von Hk. Müller-Buschbaum^[*]

Neben den in chemischen Laboratorien üblichen Quellen thermischer Energie werden für Festkörperreaktionen in den letzten Jahren in steigendem Maße Hochfrequenz-Plasmabrenner verwendet. Die Hochfrequenzenergie wird in Plasmen induktiv oder über eine Spitzententladung bei sehr hohen Frequenzen übertragen. Nach dem Bauprinzip unterscheidet man:

1. Hochdruckplasmabrenner (Druckbereich: ≥ 760 Torr),
2. Niederdruckplasmabrenner (Druckbereich: 10^{-3} bis 10^{-1} Torr).

Einseitig offene Brenner (Hochdruckplasmabrenner) für die Erzeugung großer Einkristalle nach einem modifizierten Verneuil-Verfahren sind mehrfach beschrieben worden. Sie lassen vor allem die Einstellung einer definierten Gasatmosphäre bei kleiner Plasmageschwindigkeit zu. Von Nachteil ist bei diesem Brennertyp z. B. die unkontrollierbare Verweildauer der Probe in der heißen Zone bei unbekannten Reaktionstemperaturen sowie eine Trennung der Ausgangskomponenten durch mechanische und elektromagnetische Kräfte. Ein im eigenen Arbeitskreis entwickelter Niederdruckplasmabrenner ermöglicht es, kleine Substanzmengen zu erhitzen und ist besonders zur Herstellung kleiner Einkristalle geeignet. Nachteilig wirkt sich bei diesem geschlossenen Brenner der geringe Druck im Plasma aus, wodurch thermisch leicht zersetzbare oder leicht verdampfbare Substanzen schlechter umgesetzt werden können als im offenen Brennertyp.

Bei Reaktionen von Plasmen mit Feststoffen treten Effekte auf, die auf die Ionisation der Gase zurückzuführen sind: Stark positiv geladene Atomrumpfe schwerer Gase (bei extrem hohen Temperaturen) zeigen nicht mehr den chemischen Individualcharakter der entsprechenden molekularen oder atomaren Gasart. Dies gilt z. B. auch für ionisierten Wasserstoff, der keine reduzierende Eigenschaften hat. Eine echte „Plasmachemie“ erscheint daher als schwieriges und fragwürdiges Experimentierfeld.

[GDCh-Ortsverband Kiel,
am 16. Oktober 1969]

[VB 221]

[*] Prof. Dr. Hk. Müller-Buschbaum
Institut für anorganische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

Strukturchemie hochschmelzender metallischer Verbindungen

Von H. Nowotny^[*]

Die bisher bekannten Stoffe mit den höchsten Schmelzpunkten findet man unter den strukturchemisch einfachen Mono-carbiden der Übergangsmetalle (T) mit HfC und TaC. Viele derartige Verbindungen haben wegen eines Kohlenstoff-Defektes keine stöchiometrische Zusammensetzung, doch wurde eine Ordnung der Lücken (und der C-Atome) beobachtet^[11]. Noch ausgeprägter ist dies bei den Subcarbiden T_2C der Fall, die früher allgemein als hexagonal-dicht-gepacktes Metall-Wirtsgitter mit statistischer Verteilung des Kohlenstoffs angesehen wurden. Tatsächlich kennt man heute eine Reihe von Ordnungsstrukturen, z. B. den Anti-CdJ₂- ζ -Fe₂N- oder Nb₂C-Typ, deren gemeinsames Merkmal die Ungleichheit der Abstände T—C—T und T—Lücke—T ist. Dadurch wird die Bedeutung des oktaedrischen Strukturelementes [T₆C] hervorgehoben. Bemerkenswert ist, daß ähnliche Bauprinzi-

pien bei Übergangsmetall-Carbiddihydriden vorkommen. Zr₂CH kann so als Einlagerungsverbindung von Wasserstoff mit einem Zr₂C-Wirtsgitter (Anti-CdJ₂-Typ) aufgefaßt werden.

Eine große Zahl von Carbiden, die etwa bei der Einwirkung eines weiteren Übergangsmetalls oder eines Metametalls auf TC oder T₂C entstehen, bildet eine einheitliche Klasse, in der das oktaedrische Strukturelement [T₆C] dominiert; die Klasse erweitert sich, wenn man andere kleine Nichtmetallatome und das trigonal-prismatische Strukturelement [T₆X] mit einbezieht, erheblich. Naturgemäß erlaubt diese Klassifizierung auch die Einordnung längst bekannter Komplexcarbide und verwandter Verbindungen wie die γ -Carbide in Schnelldrehstählen oder das γ -Oxid im Ferrotitan. Verknüpfung der [T₆X]-Oktaeder über Ecken führt zu Perowskitcarbiden, z. B. Ti₃AlC, oder zum aufgefüllten U₃Si-Typ, z. B. Cr₃AsN, oder zum aufgefüllten β -Mn-Typ, z. B. Mo₃Al₂C, etc. Verknüpfung der [T₆X]-Oktaeder über Kanten erzeugt die H-Phase, z. B. Cr₂AlC, oder den Ti₃SiC₂-Typ etc. Man kann daraus Regelmäßigkeiten bezüglich der Komponenten und der Zusammensetzung in Übereinstimmung mit den Bauelementen erkennen: z. B. läßt sich die H-Phase V₂PC als Summe der beiden Bauelemente [VC]-Oktaeder + [VP]-trig.-Prisma auffassen, die in den binären Verbindungen vorgebildet sind; ähnlich setzt sich Mo₂BC aus den Strukturelementen des kubischen Mo₂C_{1-x} und MoB zusammen.

Es gibt gute Argumente dafür, daß das metallische Wirtsgitter den wesentlichen Beitrag zur hohen Stabilität der Carbide und Komplexcarbide sowie der ihnen analogen Verbindungen liefert; Elektronentransfer an das Wirtsgitter verstärkt die T—T-Bindungen. Bandberechnungen, Modellvorstellungen (OPW- und APW-Methoden) und ESCA-Messungen sprechen in erster Linie für starke T—X-Bindungen.

[GDCh-Ortsverband Krefeld, am 13. November 1969]

[VB 220]

[*] Prof. Dr. H. Nowotny
Institut für physikalische Chemie der Universität
A-1090 Wien IX., Währingerstraße 42 (Österreich)

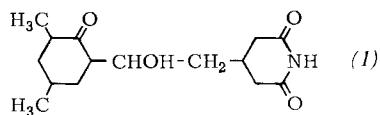
[1] Siehe H. Nowotny u. F. Benesovsky, Planseeber. Pulvermetallurgie 16, 204 (1968).

Interner und externer Beitrag zur Biogenese der mitochondrialen Proteine

Von W. Sebald (Vortr.), W. Neupert und G. D. Birkmayer^[*]

Zur Biogenese der Mitochondrien müssen das extramitochondriale und das in den Mitochondrien lokalisierte System der Proteinsynthese zusammenwirken. Die Befähigung dieses Systems zur Proteinsynthese zeigt sich unter anderem in dem Befund, daß nach Inkubation isolierter Mitochondrien mit ¹⁴C-Aminosäuren an den mitochondrialen Ribosomen wachsende Peptidketten gefunden werden. Die in vitro eingebauten ¹⁴C-Aminosäuren werden in der inneren Mitochondrienmembran wiedergefunden.

Nach gelelektrophoretischer Trennung der Membranproteine zeigen vier bis fünf der Proteinbanden eine Markierung. Die stärkste Markierung enthält eine Bande (die vierte vom Startpunkt an gezählt), die 4% des gesamten Membranproteins ausmacht. Diese Bande 4 hat bei der Gelelektrophorese der Mitochondrienmembranen von Rattenleber, Lokustenflugmuskeln und *Neurospora crassa* nahezu die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit. In der entsprechenden Bande aus der cytoplasmatischen *mi-1*-Mutante von *Neurospora crassa*, in der spektral nur noch Spuren von Cytochrom aa₃ und b nachweisbar sind, wird weniger Protein und keine Radioaktivität gefunden.



Die in-vitro-Ergebnisse lassen sich mit einer unabhängigen Methode in vivo bestätigen. Werden Hyphen von *Neurospora crassa* mit 0.1 mg 3-[2-(3,5-Dimethyl-2-oxocyclohexyl)-2-hydroxyethyl]glutarimid [Cycloheximid, (1)]/ml Medium vorinkubiert, so wird der Einbau von ^{14}C -Aminosäuren in die extramitochondrialen und in die löslichen Mitochondrienproteine zu über 99 % gehemmt. Etwa 15 % der Membranproteine werden durch cycloheximid-resistente, mitochondriale Proteinsynthese gebildet. Diese in vivo markierten Membranen zeigen nach gelelektrophoretischer Trennung die gleiche Radioaktivitätsverteilung wie die in vitro markierten.

Der in-vivo-Einbau von ^{14}C -Aminosäuren in die Proteine von gradienten-gereinigten mitochondrialen Ribosomen wird durch (1) vollständig gehemmt. Demnach wird dieser Teil des mitochondrialen Proteinsyntheseapparates vom ex-

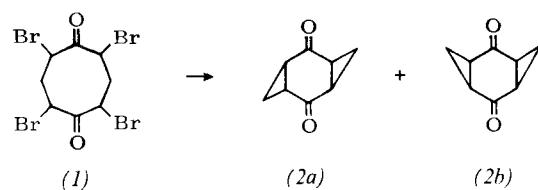
tramitochondrialen System geliefert. Bei Isolierung von enzymatisch aktiver, spektral reiner Cytochrom-Oxidase aus in vivo bei Gegenwart von (1) markierten Mitochondrien mit Triton X-100, fraktionierender Ammoniumsulfatfällung und Chromatographie auf DEAE-Cellulose nimmt die spezifische Radioaktivität im Vergleich zu der der gesamten Membranproteine stark ab. Bei der Chromatographie auf DEAE-Cellulose wird in einer Fraktion, die keine Cytochrom-Oxidase enthält, das Protein der Bande 4 und damit die Radioaktivität angereichert. Dieses Protein lässt sich auf CM-Cellulose weiter reinigen, wobei die spezifische Radioaktivität zehnmal größer wird als die der Membranen. Es dient möglicherweise dazu, die Cytochrom-Oxidase in die innere Mitochondrienmembran zu integrieren („Integratorprotein“).

[GDCh-Ortsverband Göttingen, am 21. November 1969]
[VB 223]

[*] Dr. W. Sebald, Dr. W. Neupert u. Dr. G. D. Birkmayer
Institut für Physiologische Chemie und
Physikalische Biochemie der Universität
8 München 15, Goethestraße 33

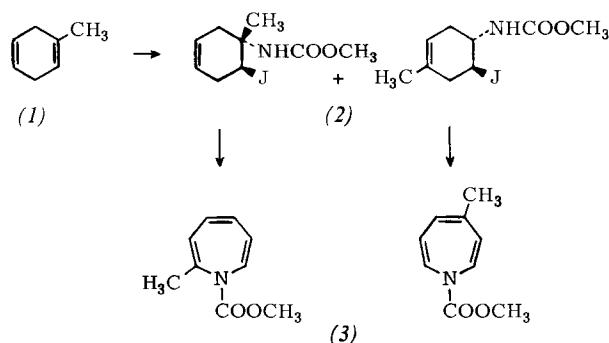
RUNDSCHEAUF

Bishomochinon, Tricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octan-2,6-dion, synthetisierten in *anti*- (2a) und *syn*-Form (2b) A. Yoge, J. Heller und A. S. Dreiding aus 1,5-Cyclooctandion durch Behandeln mit 4 Äquivalenten Phenyltrimethylammoniumtribromid und Erhitzen der gebildeten isomeren 2,4,6,8-Tetrabrom-1,5-cyclooctandione (1a) und (1b) ($\text{Fp} = 225\text{--}226^\circ\text{C}$ und 196 bis 198°C ; Ausbeute zusammen 53%) mit Cu-Pulver im Hochvakuum auf 150°C . (1a) lieferte 70 und 5 %, (1b) 25 und 13 % (2a) bzw. (2b); $\text{Fp} = 179\text{--}180$ bzw. $100\text{--}101^\circ\text{C}$.



Die Zuordnung der *syn*- und *anti*-Form gelang durch Reduktion zu den Diolen und deren NMR-spektroskopische Untersuchung. / Chimia 23, 411 (1969) / —Ma. [Rd 127]

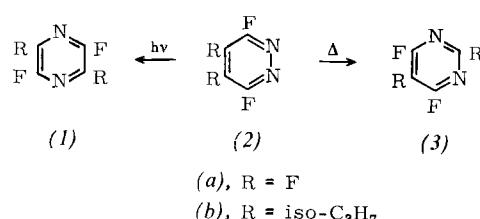
Eine allgemeine Synthese von **1H-Azepin-Derivaten** (3) geben L. A. Paquette, D. E. Kuhla, J. H. Barrett und R. J. Haluska an. Durch elektrophile Addition von Jodisocyanat an leicht zugängliche 1,4-Cyclohexadienderivate wie (1), Cyclisierung der gebildeten Carbamate (2) mit Basen zu ungesättigten



Aziridinen und Bromierung-Entbromierung entstehen die **1H-Azepine** (3). Sie bilden Tricarbonyl-Fe-Komplexe. / J. org. Chemistry 34, 2866 (1969) / —Ma. [Rd 130]

Die katalytische Cyclodimerisierung von Allen, das erste Beispiel einer metallkatalysierten Cyclodimerisierung in der Dampfphase, beschreiben F. W. Hoover und R. V. Lindsey jr. Ein phosphin-modifizierter Carbonyl-Ni-Kontakt der empirischen Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{Ni}(\text{CO})_2$, hergestellt aus einem äquimolaren Gemisch von 1,4-Bis(di-phenylphosphino)benzol und $\text{Ni}(\text{CO})_4$, lieferte beim Überleiten von He-verdünntem Allen bei 200°C 1,3- und 1,2-Dimethylencyclobutan (60 und 13 %) und 27 % Trimere, vorwiegend 1,2,4,4-Trimethylencyclohexan. Die thermische Dimerisierung in flüssiger Phase (THF) mit dem gleichen Katalysator bewirkte Cyclomerisierung zu einem Tetrameren, einem Pentameren und höheren Oligomeren, ohne daß Dimeren entstanden. Das Pentamere ist 1,2,4,6,8- oder 1,2,4,6,9-Pentamethylencyclodecan. / J. org. Chemistry 34, 3051 (1969) / —Ma. [Rd 128]

Die Isomerisierung von **Perfluorpyridazinen** (2) untersuchten C. G. Allison, R. D. Chambers, Yu. A. Cheburkov, J. A. H. MacBride und W. K. R. Musgrave. Die Pyrolyse von Tetrafluorpyridazin (2a) bei 820°C und von Bis(heptafluoropropyl)pyridazin (2b) bei 560°C gab Tetrafluorpyrimidin (3a) (60 % Ausbeute) bzw. 4,6-Difluor-2,5-bis(heptafluoropropyl)pyrimidin (3b) (ca. 50%). Diese thermische Isomerisierung verläuft vermutlich über ein fluoriertes 1,5-Diazabenzvalen, das rearomatisiert. — Die Bestrahlung von (2a)



und (2b) mit einer Quarzlampe führt dagegen fast quantitativ zu den Pyrazinderivaten (1a) bzw. (1b). Die photochemische Umwandlung von (2a) verläuft wahrscheinlich über