

Kristallzucht aus der Gasphase

Von R. Nitsche^[*]

Grundlage erfolgreicher Festkörperforschung ist die Herstellung von Einkristallen hoher Reinheit, definierter Dotierung und geringer Baufehlerzahl. Die meisten Kristallzuchtverfahren basieren auf dem Phasenübergang flüssig-fest, d.h. es kommen Schmelzen oder Lösungen zur Anwendung. Stoffe, die hohe — experimentell schwer beherrschbare — Schmelztemperaturen aufweisen, sich vor dem Schmelzen zersetzen oder sublimieren oder für die keine geeigneten Lösungsmittel existieren, entziehen sich diesen Zuchtverfahren. Um diese Lücke zu schließen, wurden in letzter Zeit verstärkt Gasphasenmethoden herangezogen. Während die Sublimation auf eine relativ geringe Zahl flüchtiger Stoffe beschränkt bleibt, sind Gasreaktionsverfahren sehr vielseitig verwendbar. Dabei läßt man ein die feste Phase lieferndes Gasgemisch in einem mit Keimen beschickten Wachstumsraum kontrolliert reagieren. Der Transport des Gasgemischs zum Keim gelingt durch:

- a) Einblasen getrennter Gasströme in den Wachstumsraum (Strömungstransport).
- b) Umsetzung des zu züchtenden polykristallinen Stoffes mit einem Gas bei der Temperatur T_1 zu einer flüchtigen Verbindung (oder mehreren flüchtigen Verbindungen), Heranführen des Gasgemischs, dessen Zusammensetzung dem heterogenen Gleichgewicht bei T_1 entspricht, an den Keim (bei T_2) durch Diffusion, Konvektion oder Strömung und Rückreaktion unter Abscheidung der festen Phase nach Maßgabe der Gleichgewichtsverhältnisse bei T_2 (Chemischer Transport).
- c) Kombination von a und b.

Durch geschickte Steuerung (kleine Übersättigung, gute Temperaturkontrolle) können Gasreaktionen Kristalle beachtlicher Größe sowie hoher Reinheit und struktureller Perfektion liefern. Neben Elementen und binären Verbindungen (Oxiden, Sulfiden, Phosphiden usw.) sind auch viele ternäre und quartäre Verbindungen gezüchtet worden.

Apparativ lassen sich zwei Anordnungen unterscheiden:

1. Geschlossene Systeme (meist abgeschmolzene Quarzrohre) für selbsttätigen chemischen Transport im Temperaturgradienten zwischen Lösungsraum (T_1) und Wachstumsraum (T_2).
2. Offene Systeme für chemischen Transport im strömenden Gas zwischen T_1 und T_2 oder für direkte Vereinigung getrennter Gasströme.

1 ist besonders geeignet für langfristiges Wachstum größerer Kristalle, 2 für kurzfristiges Wachstum einkristalliner Schichten auf orientierten Substraten (Epitaxietechnik). Es besteht die Möglichkeit der kontinuierlichen oder abrupten Beeinflussung der Kristallzusammensetzung (d.h. Mischkristallbildung oder Dotierung) während des Wachstums.

[GDCh-Ortsverband Nord-Württemberg, am 16. Oktober 1969 in Stuttgart] [VB 214]

[*] Prof. Dr. R. Nitsche
Kristallographisches Institut der Universität
78 Freiburg, Hebelstraße 25

Struktur und Funktion von Zellrezeptoren

Von R. Drzeniek^[*]

Zellrezeptoren spielen bei vielen interessanten biologischen Phänomenen eine entscheidende Rolle, z.B. bei der Wirkung von Drogen, Toxinen, Hormonen, Antikörpern und Viren auf die lebende Zelle. Obwohl die bekannteste Receptorthorie von Paul Ehrlich, der Zellrezeptoren als chemisch definierte Strukturen betrachtete, schon um 1900 entstand, wurde erst in letzter Zeit versucht, diese Rezeptoren zu isolieren und chemisch zu charakterisieren.

Es fehlte bisher nicht an Experimenten, die Wirkungsweise biologisch aktiver Substanzen durch chemische Veränderungen zu modifizieren. Ein derartiges Vorgehen ist jedoch umso weniger zu rechtfertigen, je komplizierter die Wirkungsweise einer Substanz ist. Deshalb scheint es ratsam, die Reaktionen zwischen Substanzen und ihren Zellrezeptoren zunächst in einem möglichst einfachen und übersichtlichen in-vitro-System zu untersuchen. Derartige Systeme werden zur Zeit entwickelt.

So kann man die Wirkung von Digitalisglykosiden auf Komponenten der Zellmembran, die als Transport-Adenosin-Triphosphatase bezeichnet werden, testen^[1]. Besonders vielversprechend scheinen Untersuchungen, in denen die Wirkung von Rezeptoren auf künstliche Lipidmembranen gemessen werden kann. Als Modell wäre die Beeinflussung der Permeabilität der „schwarzen Filme“ (black lipid membranes) durch die Transport-Adenosin-Triphosphatase und Digitalisverbindungen zu nennen^[2].

Großes Interesse findet die Analyse von Zellrezeptoren auch in der Virologie. Bekanntlich kann eine Virusinfektion nur dann eintreten, wenn das infektiöse Agens an eine entsprechende Zelloberfläche gebunden wird. Virusbindende Zellrezeptoren sind für einige Virusarten isoliert und teilweise charakterisiert worden. Zu den am besten bekannten zählen Rezeptoren für bestimmte Phagen sowie für Myxoviren.

Bei den vor allem von Weidel et al.^[3] isolierten Komponenten aus Zellwänden von *E. coli* handelt es sich um Lipoproteine und/oder Lipopolysaccharide, die spezifisch mit bestimmten T-Phagen reagieren. Zellrezeptoren für Myxoviren (Influenza- und Parainfluenzaviren) enthalten als receptor-dominanten Zucker acylierte Neuraminsäure^[4], deren Struktur vollständig aufgeklärt wurde^[5]. Die spezifisch mit der Neuraminsäure der Zelle reagierende Komponente der Myxoviren, das Enzym Neuraminidase, wurde in hochgereinigter Form isoliert^[6] und im Elektronenmikroskop sichtbar gemacht^[7]. Besonders interessant sind Substratspezifität^[8] und Funktion der Neuraminidase^[9]. Das Studium der in-vitro-Wechselwirkungen zwischen Zellreceptor und Virus-neuraminidase dient als Ausgangspunkt für die Aufklärung der Vorgänge bei Infektionen durch Myxoviren.

[GDCh-Ortsverband Gießen, am 21. Oktober 1969]

[VB 215]

[*] Prof. Dr. R. Drzeniek
Institut für Virologie der Universität
63 Gießen, Frankfurter Straße 87

- [1] K. Repke, *Der Internist* 7, 418 (1966).
- [2] M. K. Jain, A. Strickholm u. E. H. Cordes, *Nature* (London) 222, 871 (1969).
- [3] W. Weidel, *Annu. Rev. Microbiol.* 12, 27 (1958).
- [4] E. Klenk, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 268, 50 (1941).
- [5] A. Gottschalk: *Glycoproteins. Their Composition, Structure and Function.* Elsevier, Amsterdam 1966.
- [6] R. Drzeniek, J. T. Seto u. R. Rott, *Biochim. biophysica Acta* 128, 547 (1966).
- [7] R. Drzeniek, H. Frank u. R. Rott, *Virology* 36, 703 (1968).
- [8] R. Drzeniek, *Biochem. biophysic. Res. Commun.* 26, 631 (1967).
- [9] J. T. Seto u. R. Rott, *Virology* 30, 731 (1966).

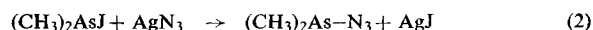
Organometallpseudohalogenide^[1]

Von K. Dehnicke^[*]

Lewis-acide Alkyl- und Arylmetallverbindungen vermögen mit gasförmigem Chlorazid nach Gl. (1) unter Bildung von Organometallaziden zu reagieren:

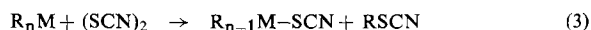


Auf diese Weise konnten neue Azide des Typs RHgN_3 mit $\text{R} = \text{Cyclopentadienyl}$, Cyclopropyl und Cyclopentyl synthetisiert werden; ferner gelang die Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{BiN}_3$. $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ verhält sich wie die Tetraalkylverbindungen der Elemente der IV. Hauptgruppe gegenüber ClN_3 inert; $(\text{CH}_3)_2\text{AsN}_3$ erhielten wir dennoch durch Umsetzung nach Gl. (2):

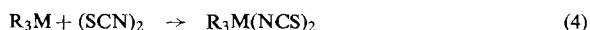


Die genannten Organometallazide sind sämtlich monomer und nicht explosiv. IR- und Laser-Raman-Spektren geben Auskunft über die Strukturen. Danach ist die N_3 -Gruppe kovalent gebunden und am α -N-Atom gewinkelt. Cyclopropylquecksilberazid liegt als *cis-trans*-Isomerengemisch vor, während im flüssigen Dicyclopropylquecksilber die Cyclopropylringe frei rotieren (Pseudosymmetrie $\text{D}_{\infty\text{h}}$).

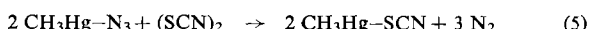
Organometallthiocyanate sind in vielen Fällen nach Gl. (3) aus Alkyl- oder Arylmetallverbindungen und Dirhodon zugänglich:



Sie unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften erheblich von den entsprechenden, schon länger bekannten Isothiocyanaten. Nach Gl. (3) erhielten wir die neuen Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BSCN}$ (monomer), $(\text{CH}_3\text{CdSCN})_\infty$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CdSCN})_\infty$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCdSCN})_\infty$ und $(\text{CH}_3)_2\text{BiSCN}$ (Assoziationsgrad unbekannt). Im Gegensatz zu den Substitutionsreaktionen nach Gl. (3) führt die Addition von $(\text{SCN})_2$ nach Gl. (4) ausschließlich zu Organometallisothiocyanaten:



Entsprechend Gl. (4) verhalten sich $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. In einigen Fällen lassen sich auch Organometallazide nach Gl. (5) in Thiocyanate umwandeln, z. B.:



[GDCh-Ortsverband Aachen, am 28. Oktober 1969]

[VB 216]

[*] Prof. Dr. K. Dehnicke

Institut für Anorganische Chemie der Universität
355 Marburg, Gutenbergstraße 18

[1] Unter Mitarbeit von T. Wizemann, D. Seybold, H. Müller, J. Müller, F. Weller, A. Shihada u. R. Schmitt.

Stereo- und Polymerisationschemie der Tellurite und Tellurate im festen Zustand

Von J. Zemann[*]

Den bisher bekannten Kristallstrukturen von Telluriten und Telluraten lassen sich für die Koordinations- und Polymerisationschemie des Tellurs folgende Regelmäßigkeiten entnehmen:

Vierwertiges Tellur bildet mit Sauerstoff entweder eine trigonale Pyramide mit $\text{dTe-O} \approx 1.95 \text{ \AA}$ und $\angle \text{OTeO} \approx 95^\circ$ (Beispiele: $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und ZnTeO_3) oder eine trigonale Bipyramide, bei der eine äquatoriale Ecke unbesetzt ist; die Deformation läßt sich dadurch erklären, daß die „freie“ Ecke des vervollständigten Koordinationspolyeders von einem einsamen Elektronenpaar mit großem Raumanspruch eingenommen wird (Beispiel: tetragonales TeO_2). Verknüpfung von TeO_3 -Pyramiden zur Te_2O_5 -Einheit ist bei (Ca, Mn, Zn) $[\text{Te}_2\text{O}_5]$ und $\text{Fe}(\text{OH})[\text{Te}_2\text{O}_5]$ bekannt, zu Te_6O_{12} -Ringen beim Mineral Cliffordit, dessen chemische Zusammensetzung ungefähr $\text{Te}_2\text{O}_4[\text{Te}_6\text{O}_{12}]$ entspricht, und zu einer zweidimensional unbegrenzten Schicht bei $\text{Te}_2\text{O}_3[\text{SO}_4]$. In $\text{Zn}_2[\text{Te}_3\text{O}_8]$ ist eine TeO_4 -Gruppe mit zwei TeO_3 -Gruppen verbunden, und zwar über je ein Sauerstoffatom. Im tetragonalen TeO_2 sind TeO_4 -Gruppen über Te-O-Te -Bindungen zu einem Raumgerüst verknüpft, im rhombischen TeO_2 zu TeO_2 -Schichten; im letztgenannten Fall schwanken die vier Te-O -Abstände von 1.88 bis 2.19 Å.

Wichtig erscheint, daß in Sauerstoff-Verbindungen des vierwertigen Tellurs öfter folgende Koordination auftritt: zu einer TeO_3 -Pyramide mit drei kurzen Te-O -Abständen kommt ein viertes Sauerstoffatom mit einem um etwa 20% längeren Te-O -Abstand hinzu. Dadurch ergibt sich ungefähr die Koordination, welche für die TeO_4 -Gruppe beschrieben wurde. Diese „langen“ Te-O -Bindungen, welche natürlich beträchtlich schwächer sind als die kurzen, können in ihrer Länge beträchtlich differieren, wobei es schwerfällt, eine obere Grenze anzugeben; Beispiele sind (Ca, Mn, Zn) $[\text{Te}_2\text{O}_5]$, $\text{Fe}(\text{OH})[\text{Te}_2\text{O}_5]$ und Cliffordit.

Das sechswertige Tellur zeigt in Sauerstoff-Verbindungen überwiegend oktaedrische Koordination, wobei Polymerisation zu Doppeloktaedern (in $\text{K}_4[\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 7.3 \text{ H}_2\text{O}$) oder zu unendlichen Ketten (in $\text{K}[\text{TeO}_3\text{OH}]$) auftreten kann. Eine Verknüpfung über Ecken zu unendlichen Ketten wurde an $\text{K}[\text{TeO}_2(\text{OH})_3]$ nachgewiesen.

[GDCh-Ortsverband Göttingen, am 30. Oktober 1969]

[VB 217]

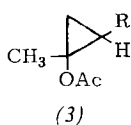
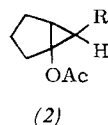
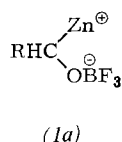
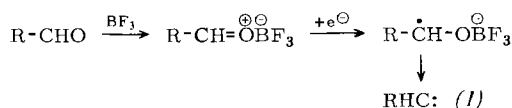
[*] Prof. Dr. J. Zemann

Institut für Mineralogie und Kristallographie
der Universität

A-1010 Wien, Dr.-Karl-Lueger-Ring 1 (Österreich)

RUNDSCHAU

Einen neuen Weg zu Phenylcyclopropanen beschreiben I. Elphimoff-Felkin und P. Sarda. Bei der Reduktion von Benzaldehyd mit amalgamiertem Zinkpulver in Äther in Gegen-



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$

wart von BF_3 entsteht intermediär Phenylcarben (1) oder möglicherweise ein Carbenoid vom Typ (1a). In Gegenwart von Olefinen oder Enolacetaten werden Phenylcyclopropane bzw. Phenylcyclopropylacetate gebildet. Beispiele: Cyclohexen \rightarrow 7-Phenylnorcaran, 35% Ausbeute (bezogen auf Benzaldehyd); 1-Cyclopentenylacetat \rightarrow (2), 24% (endo: exo = 3:2); 1-Methylvinylacetat \rightarrow (3), 26% (cis: trans = 1:2); Allylmethyläther \rightarrow 1-Methoxy-2-phenylcyclopropan, 25% (cis: trans = 1:1). / Chem. Commun. 1969, 1065 / -Ma.

[Rd 110]

Verbindungen mit dem 1,2,4,3,5-Trithiadiborolangerüst, einem neuen 6- π -System, stellten Max Schmidt und W. Siebert auf mehreren Wegen dar. So entsteht 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (1) nach