

Postverlagsort Berlin

FORTSCHRITTE DER CHEMISCHEN FORSCHUNG

HERAUSGEGEBEN VON

F. G. FISCHER
WÜRZBURG

H. W. KOHLSCHÜTTER
DARMSTADT

KL. SCHÄFER
HEIDELBERG

SCHRIFTFLEITUNG:

H. MAYER-KAUPP
HEIDELBERG

3. BAND, 4. (SCHLUSS)HEFT

MIT 74 TEXTABBILDUNGEN



BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
SPRINGER - VERLAG

1958

Fortschr.
chem. Forsch.

Preis DM 49.60

Die

„Fortschritte der chemischen Forschung“

erscheinen zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Ihre Aufgabe liegt in der Darbietung monographischer Fortschrittsberichte über aktuelle Themen aus allen Gebieten der chemischen Wissenschaft. Hauptgesichtspunkt ist nicht lückenloses Zitieren der vorhandenen Literaturangaben, sondern kritische Sichtung der Literatur und Verdeutlichung der Hauptrichtungen des Fortschritts. Auch wenden sich die Fortschrittsberichte nicht ausschließlich an den Spezialisten, sondern an jeden interessierten Chemiker, der sich über die Entwicklung auf den Nachbargebieten zu unterrichten wünscht. Die Berichterstattung erstreckt sich vorläufig über den Zeitraum der letzten 10 Jahre. Beiträge nichtdeutscher Autoren können in englischer oder französischer Sprache veröffentlicht werden.

In der Regel werden nur angeforderte Beiträge veröffentlicht. Nicht angeforderte Manuskripte werden dem Herausgeberkollegium überwiesen, das über die Annahme entscheidet. Für Anregungen betreffs geeigneter Themen sind die Herausgeber jederzeit dankbar.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophoto u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Anschriften:

Prof. Dr. F. G. Fischer, (13a) Würzburg, Röntgenring 11 (Organische Chemie und Biochemie).

Prof. Dr. H. W. Kohlschütter, (16) Darmstadt, Eduard-Zintl-Institut der T.H. (Anorganische Chemie).

Prof. Dr. Kl. Schäfer, (17a) Heidelberg, Plöck 55 (Physikalische Chemie).

Dr. H. Mayer-Kaupf, (17a) Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30 (Springer-Verlag).

Springer-Verlag

Heidelberg

Neuenheimer Landstraße 28—30

Fernsprecher 27901

Berlin W 35

Reichpietschufer 20

Fernsprecher 24 92 51

3. Band

Inhaltsverzeichnis.

4. (Schluß-)Heft

Seite

MOESTA, H., Der Einfluß adsorbierter Gase auf physikalische Eigenschaften der Oberfläche fester Körper. Mit 50 Textabbildungen	657
HONERJÄGER, R., Paramagnetische Elektronenresonanz. Mit 9 Textabbildungen	722
KRAKKAY, T. V., Chemie und Kernsystematik der Lückenelemente. Mit 15 Textabbildungen	738
BAER, H. H., Chemie der Aminozucker	822
Namenverzeichnis zum 3. Band	911
Sachverzeichnis zum 3. Band	936

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FORTSCHRITTE DER CHEMISCHEN FORSCHUNG

HERAUSGEGEBEN VON

F. G. FISCHER
WURZBURG

H. W. KOHLSCHÜTTER
DARMSTADT

KL. SCHÄFER
HEIDELBERG

SCHRIFTLLEITUNG:

H. MAYER-KAUPP
HEIDELBERG

3. BAND

MIT 170 TEXTABBILDUNGEN



BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
SPRINGER - VERLAG

1954/58

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

© by Springer-Verlag oHG, Berlin · Göttingen · Heidelberg 1958

Printed in Germany

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Inhalt des 3. Bandes.

1. Heft.

	Seite
WOLTER, H., Das Phasenkontrastverfahren und seine Anwendbarkeit auf chemische Untersuchungen. Mit 20 Textabbildungen	1
KIESSLING, R., Die Nitride, Karbide, Boride und Silizide der Übergangsmetalle. Mit 2 Textabbildungen	41
STEVENS, G. DE, and F. F. NORD, Studies on native lignins and lignification. With 7 Figures	70
WEYGAND, F., und H. GRISEBACH, Die Anwendung von Isotopen in der organischen Chemie	108

2. Heft.

BECKER, F., Hyperkonjugation. Mit 9 Textabbildungen	187
FLASCHKA, H., Über die Verwendung von Komplexon in der Maßanalyse. Mit 5 Textabbildungen	253
NORD, F. F., A. VAITIEKUNAS and L. J. OWEN, Some Recent Developments in Thiophene Chemistry	309
TREIBS, W., W. KIRCHHOF und W. ZIEGENBEIN, Fortschritte der Azulenchemie seit 1950.	334

3. Heft.

COOK, G. B., and H. SELIGMAN, Chemical treatment of isotopes produced in a nuclear reactor	411
VOGEL, E., Kleine Kohlenstoffringe. Mit 4 Textabbildungen	430
WOLFF, H., Die Sensibilisierung der photographischen Schicht durch Farbstoffe. Ihr Wesen im Licht der neueren Forschung. Mit 49 Textabbildungen.	503
GASTINGER, E., Forschungsrichtungen in der Chemie des Germaniums.	603

4. Heft.

MOESTA, H., Der Einfluß adsorbierter Gase auf physikalische Eigenschaften der Oberfläche fester Körper. Mit 50 Textabbildungen	657
HONERJÄGER, R., Paramagnetische Elektronenresonanz. Mit 9 Textabbildungen.	722
KRAKKAY, T. V., Chemie und Kernsystematik der Lückenelemente. Mit 15 Textabbildungen	738
BAER, H. H., Chemie der Aminozucker	822
Namenverzeichnis zum 3. Band	911
Sachverzeichnis zum 3. Band	936

Der Einfluß adsorbierter Gase auf physikalische Eigenschaften der Oberfläche fester Körper.

Von

HASSO MOESTA.

Mit 50 Textabbildungen.

Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Einleitung	658
II. Methoden zur Erzeugung reiner Oberflächen	659
A. Erzeugung und Messung der erforderlichen Vakua	659
1. Die Technik von ALPERT	660
2. Andere Methoden zur Erzielung niedrigster Drucke	663
3. Der Gebrauch von Gettern	664
B. Die Reinigung fester Oberflächen	666
1. Thermische Desorption	667
2. Abtragung von Oberflächenschichten	667
3. Ionenbeschuß	668
4. Aufdampfschichten	669
III. Theoretische Grundvorstellungen	670
A. Grundsätzliches zur Wechselwirkung adsorbierter Teilchen mit dem Adsorbens	670
B. Elektrische Leitfähigkeit dünner Schichten	673
C. Emission von Sekundärelektronen bei Ionenbeschuß	676
D. Oberflächenwanderung adsorbierter Teilchen	678
IV. Unmittelbare Beobachtung adsorbierter Teilchen	682
A. Beobachtungen mit dem Feldelektronenmikroskop	682
1. Allgemeine Tatsachen	682
2. Adsorption und Platzwechsel	685
B. Interferenzversuche mit langsamen Elektronen	687
C. Die „Flash-filament“-Methode von APKER	688
1. Allgemeine Tatsachen	688
2. Adsorption zweiatomiger Gase an Wolfram	690
V. Einzelergebnisse	691
A. Elektrische Leitfähigkeit	691
1. Metallische Leiter	691
2. Halbleiter	695
B. Elektronen-Austrittsarbeit und Oberflächenpotential	698
1. Ergebnisse von lichtelektrischen und elektrischen Meßmethoden	698
2. Beobachtungen mit dem Feldelektronenmikroskop	703
C. Sekundäreffekte bei Beschuß mit positiven Ionen	708
1. Emission von Sekundärelektronen	708
2. Kathodenzerstäubung	711
D. Thermische Akkomodation	712

	Seite
E. Weitere Beobachtungen	715
1. Der Einfluß einer Gasbeladung auf die optischen Eigenschaften fester Oberflächen.	715
2. Adhäsion und Reibung	717
VI. Schlußbetrachtung	717
Literatur	718

I. Einleitung.

In der großen Mannigfaltigkeit der mit Adsorption und Katalyse zusammenhängenden Fragen taucht unter anderem häufig das Problem auf, die Eigenschaften einer reinen, insbesondere gasfreien Festkörper-Oberfläche zu charakterisieren. Die Bearbeitung dieses Teilproblems hat in den letzten Jahren eine wesentliche Förderung dadurch erfahren, daß mit der Erreichbarkeit sehr tiefer Drucke auch die Zeiten, die bis zur „monoatomaren“ Belegung einer ursprünglich gasfreien Oberfläche mit Gasmolekülen oder -atomen verstreichen, immer länger wurden.

Durch die thermische Bewegung der Moleküle stoßen auf eine in einem Gasraum befindliche Oberfläche je Quadratzentimeter und Sekunde

$$\frac{1}{4} {}^1N c \text{ Teilchen.} \quad (1)$$

1N Zahl der Moleküle pro cm^3 , c mittlere Geschwindigkeit.

Da die Molekulargeschwindigkeit eine reine Stoff- und Temperaturfunktion ist, gibt es praktisch nur eine Möglichkeit zur Verminderung dieser Stoßzahl und damit zur Verlängerung der für die Ausbildung einer *Monolage* (= monoatomare Belegung) erforderlichen Zeit, nämlich die Erniedrigung der Teilchendichte im Gasraum.

Als Anhaltspunkt kann der folgende Faustwert dienen:

Bei einem Druck von 10^{-6} Torr und einer Haftwahrscheinlichkeit von eins dauert die Ausbildung einer Monolage eine Sekunde.

Hieraus ergibt sich, daß ein großer Teil der bisher an den Oberflächen von Festkörpern gemachten Beobachtungen stets unter Mitwirkung einer mindestens einatomigen adsorbierten Gasschicht erfolgte. Wenn auch Anzeichen bestehen, daß bereits vor längerer Zeit Drucke der Größenordnung $< 10^{-8}$ Torr vereinzelt erreicht worden sind, so ist das Druckgebiet unter 10^{-8} Torr, in dem die Ausbildungszeiten für eine Monolage so groß werden, daß man auch Versuche mit wirklich reinen Oberflächen ausführen kann, doch erst durch verschiedene neuere Arbeiten sicher erreichbar und meßbar gemacht worden.

Man kann mit der modernen experimentellen Technik, die hier ausführlich beschrieben werden soll, Ausbildungszeiten für eine monoatomare Bedeckung von bis zu 40 Std erreichen. Wählt man nun die eigentlichen Versuchszeiten kurz gegen diese Bedeckungszeiten, so kann

man tatsächlich Oberflächeneffekte an Festkörpern ohne die sonst stets vorhandene Gasbedeckung beobachten.

Aus einer Reihe neuerer Arbeiten haben sich Kenntnisse der physikalischen Eigenschaften gasfreier Oberflächen und über den Einfluß der, bildlich gesprochen, „ersten“ Atom- oder Molekül-Lage ergeben, die zum Teil bei der Deutung von Adsorptions- und katalytischen Experimenten wichtig sein können. Für den Physiko-Chemiker gewinnt daher dieses Gebiet eine zunehmende Bedeutung. So ist z.B. die Polarität adsorbierter Atome für die Abschätzung von Bindungsenergien wichtig. Gerade die Polarität adsorbierter Gasmoleküle bei der Adsorption hängt aber nach neueren Erkenntnissen stark vom Reinheitsgrad des Adsorbenden ab. Diese Erscheinung berührt auch die Frage der elektronischen Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat.

In diesem Bericht werden zunächst für das genannte Teilgebiet die allgemeine Arbeitstechnik, sodann die theoretischen Grundvorstellungen besprochen. Hieraus ergibt sich ein zwangloses Schema für die Anordnung der bisher bekanntgewordenen experimentellen Ergebnisse, etwa in der Reihenfolge, wie man die einzelnen Erscheinungen zur Beurteilung der energetischen Verhältnisse der mit einer Adsorption verknüpften Wechselwirkungs- und Austauschkräfte heranziehen würde. Abschließend folgen einige nicht unmittelbar mit der chemischen Fragestellung verbundene physikalische Einzelergebnisse.

Es ergibt sich zwangsläufig durch die Art der Themenstellung, daß nur Arbeiten im Druckbereich um und unter 10^{-8} Torr angeführt werden. Nur in einigen besonders gelagerten Fällen werden Arbeiten in höheren Druckgebieten zur Abrundung des Bildes herangezogen werden.

II. Methoden zur Erzeugung reiner Oberflächen.

A. Erzeugung und Messung der erforderlichen Vakua.

Das Arbeiten im Vakuum bietet zwei wesentliche Probleme. Einmal die Erzeugung eines niederen Druckes, zum anderen eine zweifelsfreie Messung des erreichten Druckes.

Ist die Erzeugung niederer Drucke bis zu etwa 10^{-6} Torr¹ vorwiegend eine Pumpenfrage, so wird das Erreichen tieferer Drucke immer mehr zu einer Frage der Reinheit der verwendeten Apparaturen. So kann man den Arbeiten von J.A. BECKER (6), H. MAYER und R. NOSSEK (41) u. a. entnehmen, daß die allgemein verwendeten Quecksilber-Diffusionspumpen sehr wohl imstande sind, Drucke bis zu 10^{-9} Torr zu erreichen, wenn die übrige Arbeitstechnik eine hinreichende Reinheit des Vakuumsystems gewährleistet.

¹ Allgemeine Einführung in das Gebiet höherer Drucke s. allgemeine Literatur, JAECKEL, DUSHMANN, HEINZE.

Sowohl die für diesen Zweck neu entwickelte Arbeitstechnik, als auch der Gebrauch von Gettern in abgeschmolzenen Systemen, sollen hier beschrieben werden.

Ein anderes Bild bietet das Problem der zuverlässigen Messung von Drucken unter 10^{-8} Torr. Da für die Beurteilung der Versuchsbedingungen bei den diesem Bericht zugrunde liegenden Arbeiten die Messung der erreichten Drucke eine ausschlaggebende Rolle spielt, werden zunächst die meßtechnischen Arbeiten von ALPERT besprochen.

1. Die Technik von ALPERT.

Bei allen bis 1948 vorgenommenen Versuchen zur Erreichung niedriger Drucke beobachtete man stets, daß das bekannte Ionisationsmanometer (Triode) nie einen tieferen Druck als etwa 10^{-8} Torr anzeigte.

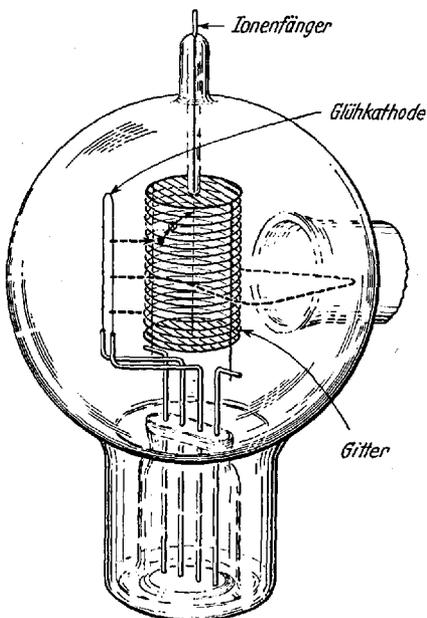


Abb. 1. Meßröhre für tiefe Drucke nach BAYARD-ALPERT (nach BECKER).

Dies war um so merkwürdiger, als man schon in den 30er Jahren Anzeichen für die Erreichung noch tieferer Drucke entdeckte¹.

1947 stellte NOTTINGHAM² die Hypothese eines druckunabhängigen unteren Grenzwertes des in einem Ionisationsmanometer fließenden Ionenstromes auf. Dieser Grenzstrom sollte den bei der Druckmessung immer kleiner werdenden Ionenstrom schließlich völlig überdecken. Er sollte entstehen durch eine weiche Röntgenstrahlung, die am Gitter der Ionisationsmanometerröhre durch die von der Kathode kommenden Elektronen ausgelöst wird. Diese weiche Röntgenstrahlung löst ihrerseits aus dem Material des Ionenfängers Photoelektronen aus, die zurück zum positiven Gitter fließen. Bei handelsüblichen Trioden liegt dieser Strom in der Größenordnung 10^{-10} A und täuscht damit einen Druck um 10^{-8} Torr vor.

1950 wurde diese Hypothese von BAYARD und ALPERT (5) nachgeprüft und bestätigt. Hieraus ergab sich die Entwicklung einer neuen,

¹ Siehe z.B. JAYCOX, E., u. H.W. WEINHART: Rev. Sci. Instruments 2, 401 (1931).

² Die Urheberschaft an dieser Hypothese wird von ALPERT unter „persönliche Mitteilung“ NOTTINGHAM zugeschrieben.

nun für tiefere Drucke geeigneten Ionisationsmanometer-Meßröhre. Diese Röhre ist in Abb.1 dargestellt. Die wichtige Neuerung besteht darin, daß der Ionenfänger zu einem sehr dünnen Draht degeneriert ist. Dadurch wird, unterstützt auch durch die übrige Anordnung, der Raumwinkel für die am Gitter ausgelöste Röntgenstrahlung vom Auffänger aus gesehen um etwa drei Zehnerpotenzen verkleinert. Der Reststrom und somit auch der meßbare Druck wird ebenfalls um drei Zehnerpotenzen erniedrigt. Bezüglich weiterer röhrentechnischer Vorteile dieser Konstruktion sei auf die Originalarbeiten verwiesen¹.

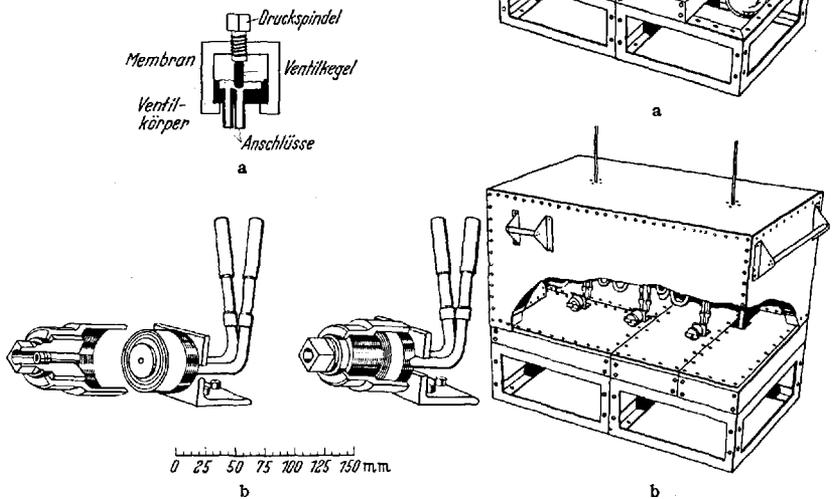


Abb. 2a u. b. Fettfreies Ventil nach ALPERT. a Schematisch; b Ventilkörper und Verschlussmechanismus vor dem Zusammensetzen.

Abb. 3a u. b. Typischer Aufbau einer Ultra-Hochvakuumapparatur nach ALPERT mit und ohne Ofen.

Beim Arbeiten mit dieser Röhre entstand gleichzeitig eine neue Technik zur Erzielung niedriger Drucke [ALPERT (1)]. Diese Technik beruht wesentlich auf der Anwendung besonders konstruierter Ventile und der Ausnützung einer in der Röhre stattfindenden Gasauflagerung. Diese Gasauflagerung geschieht einmal durch chemischen Umsatz an dem glühenden Wolfram der Kathode (chemische Auflagerung) und zum anderen, wie SCHWARTZ (57) gezeigt hat, durch eine feste Bindung der beim Meßvorgang erzeugten Ionen im Metall des Ionenfängers und auch in negativ geladenen Teilen der umgebenden Glaswände.

¹ Eine Reihe anderer Autoren hat andere Wege zur Unterdrückung des Röntgen-effekts beschritten, doch wird gegenwärtig die Röhre von ALPERT wohl allgemein benützt.

Das Ventil zeigt Abb. 2 in schematischer Darstellung. Es besteht aus einem Weichkupfer-Hohlkörper mit zwei Rohranschlüssen, deren einer durch einen polierten Stahlkonus verschlossen werden kann. Der Konus ist über eine Kovar-Membran mit dem Kupferblock beweglich verbunden. Alle Verbindungen des Ventils sind mit eutektischem Silber-Kupfer-Lot ohne Verwendung von Flußmitteln im Schutzgas gelötet. Durch einen Schraubmechanismus kann der Konus mit einem Druck

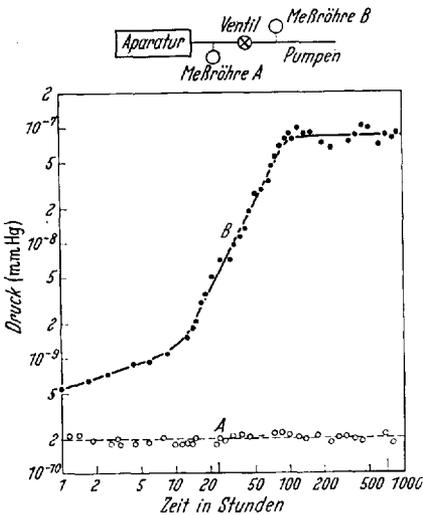


Abb. 4. Zeitverlauf des Druckes in Anordnung nach Abb. 3 a mit geschlossenem, b mit offenem Ventil. Der Anstieg auf den Gleichgewichtsdruck der Diffusionspumpe bei fortschreitender Gasbeladung der Wände ist deutlich zu erkennen (nach ALPERT).

bis zu 2 t auf die Weichkupferunterlage gepreßt werden. Dieses Ventil ist absolut fettfrei, kann bei hohen Temperaturen ausgeheizt werden und erreicht Restundichtigkeiten bis herab zu 10^{-14} Torr-liter pro Sekunde. Abb. 3 zeigt den typischen Aufbau einer solchen Versuchsanordnung, Abb. 4 gibt den normalen Druckverlauf in dieser Apparatur wieder, und zwar a) bei geschlossenem und b) bei geöffnetem Ventil. Für den Aufbau wurden Kovar-Metall und Pyrex-Glas mit Zwischengläsern verwendet¹.

Der Arbeitsgang verläuft nun wie folgt:

1. Evakuieren mit Öldiffusionspumpe aus Glas (Treibmittel: Octoil S²) bis ein Druck von etwa 10^{-5} Torr erreicht wird.
2. 12 bis 16 Std Ausheizen um 450° C.
3. Nach Entfernen des Heizofens Ausheizen der Metallteile in der Meßröhre durch Elektronenbeschuß bei 1200 bis 1300° C während einiger Stunden.
4. Umschalten der Meßröhre auf Ionisationsmanometerbetrieb und Schließen des Ventils.

Das System ist nunmehr von der Diffusionspumpe völlig abgetrennt und erreicht in einigen Stunden Drucke um 10^{-10} Torr, die weiter absinken können. Bei 10^{-11} Torr erreicht die Diffusion von Helium aus der

¹ Für den Experimentator in Deutschland lassen sich Duran 50 mit Zwischengläsern auf Vacon-Metall, Solidex-Gläser, oder bei niedrigeren Ausheiztemperaturen (430° C) Ruhrglas AR empfehlen.

² Di-Nonylester der Sebazinsäure.

atmosphärischen Luft durch die Glaswände die Größenordnung der Saugleistung der Meßröhre. Noch tiefere Drucke lassen sich erreichen, wenn man die Apparatur in einen evakuierbaren Glasmantel einschmilzt (64).

Die beschriebene Meßröhre ist inzwischen das allgemein verwendete und als zuverlässig betrachtete Meßinstrument für Drucke unter 10^{-8} Torr geworden. Die Pumpeigenschaften der Röhre werden zur Zeit, wenigstens in Europa, noch selten benützt.

2. Andere Methoden zur Erzielung niedrigster Drucke.

In vielen Arbeiten wurde nicht die ALPERTSche Technik benützt, sondern die herkömmliche Pumptechnik soweit verfeinert, daß ebenfalls Drucke um $1 - 2 \cdot 10^{-10}$ Torr erreicht werden können. Bei einer Anzahl von Arbeiten hat die flash-filament-Methode von APKER eine Rolle gespielt. Sie wird wegen ihrer grundsätzlichen Bedeutung für die Beurteilung der Reinheit von Oberflächen in einem getrennten Abschnitt (s. S. 688) behandelt werden.

Die zunächst zu schildernden Arbeitsmethoden sind im Prinzip zum Teil schon vor längerer Zeit benützt worden; sie werden aber unter den Namen der Autoren erwähnt, die unter Benutzung der ALPERT-Röhre wohl definierte Ergebnisse erhalten haben.

In der Mehrzahl der Fälle geht man von (zwei- und dreistufigen) Hartglas-Quecksilberdiffusionspumpen aus. An diese Pumpen schließen sich mehrere hintereinandergeschaltete Kühlfallen mit flüssiger Luft an. H. D. HAGSTRUM (31) erzielte mit einer solchen Pumpenanordnung, an die sich ein aus Kovar- und Hartglas bestehendes ionenoptisches System mit zahlreichen Einschmelzungen und Metallteilen anschloß, Drucke in der Größenordnung 10^{-10} Torr. Die Apparatur war selbstverständlich frei von allen organischen Substanzen und wurde einschließlich der Kühlfallen 4 Tage bei nur 250°C ausgeheizt, wobei die Elektroden soweit als möglich auf etwa 1500°C gehalten wurden. Danach wurde der Ofen entfernt; die Kühlfallen wurden mit flüssiger Luft beschickt, wobei der Druck rasch auf einige 10^{-9} Torr und im Laufe des nächsten Monats auf $3 \cdot 10^{-10}$ Torr absank. Unter diesen Bedingungen lag der Partialdruck adsorbierbarer Gase bei $2 \cdot 10^{-11}$ Torr.

H. MAYER und seine Schule¹ benutzen hinter der Diffusionspumpe ein Absperrventil mit einer Quecksilberdichtung. An diesem Ventil schließen sich zwei mit flüssiger Luft gekühlte Fallen an. Die der Apparatur zugewandte Falle enthält einige Gramm Aktivkohle. Der Arbeitsgang verläuft hier folgendermaßen: Die Apparatur wird zunächst ohne Kohlefüllung bei 550°C (Duranglas 50) ausgeheizt. Dabei tritt als

¹ Siehe (41), (48), (61).

erwünschter Effekt bereits eine teilweise oberflächliche Zersetzung des Glases auf. Der dabei sich bildenden, an gasabgebenden Stoffen verarmten Glasoberfläche wird ein günstiger Einfluß auf das erreichbare Endvakuum zugeschrieben. Während dieses Vorganges wird die Kohle an anderer Stelle gründlich entgast (große Wassermengen) und mit trockenem Stickstoff gesättigt. Danach wird die Apparatur belüftet, die Falle mit der Kohle beschickt und nochmals, einschließlich der Kohlefalle, ausgeheizt. Hierbei sollen die Temperaturen nicht zu hoch getrieben werden (350°C), da sich sonst die Fähigkeit der Kohle, physikalisch zu adsorbieren, verringern kann. Nach dem Abkühlen und Entgasen der Metallteile wird rasch ein Druck um $1 \cdot 10^{-9}$ Torr und tiefer erreicht. Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, die zwischen Diffusionspumpe und Kohlefalle liegende Kühlfalle im Anfang mit einer CO_2 -Aceton-Mischung zu kühlen, damit von der Kohle anfangs abgegebenes CO_2 noch abgepumpt werden kann.

Alle die geschilderten Apparaturen gestatten, Drucke um und unter 10^{-9} Torr praktisch beliebig lange aufrechtzuerhalten.

3. Der Gebrauch von Gettern.

In der Technik der Elektronenröhrenherstellung benutzt man schon seit langer Zeit gasadsorbierende Metallschichten zur Erzeugung von Drucken um und unter 10^{-8} Torr in abgeschmolzenen Kolben. Nach der lange Zeit vorwiegend von empirischen Gesichtspunkten beherrschten Anwendung sind durch die Arbeiten von S. WAGENER (65) in den letzten Jahren viele quantitative Kenntnisse erzielt worden. Dadurch wird heute eine Vorausberechnung der für einen gewünschten Endzustand erforderlichen Maßnahmen ermöglicht.

S. WAGENER unterscheidet Verdampfungsgetter und Schichtgetter. Bei den ersteren wird der Getterwerkstoff in metallischer Form oder in Form von gepreßten Pillen aus geeigneten Verbindungen des Gettermaterials (das Metall wird beim Erhitzen nach Art des aluminothermischen Verfahrens freigesetzt) in die Röhre eingebracht. Wenn die Röhre mit der üblichen Technik auf 10^{-5} Torr oder darunter (kleinere Gefäße eventuell 10^{-3} Torr) ausgepumpt ist, wird der Verdampfungsgetter durch langsames Erhitzen zunächst sorgfältig entgast. Kurz vor oder nach dem Abschmelzen der Röhre wird die Gettertemperatur so weit erhöht, daß das Gettermetall verdampft¹. Hierbei schlägt sich, meist auf dem Glaskolben, ein dünner, hochaktiver Metallspiegel nieder. Die meist verwendeten Getterwerkstoffe dieser Gruppe sind Barium, Magnesium, Calcium und Mischmetall (Cer mit Lanthan).

¹ Man verwendet meist Hochfrequenzerhitzung. Für eine leichte und sichere Handhabung sollte ein Heizer mit einer Leistung nicht unter 2 kW benutzt werden.

Die Gruppe der Schichtgetter wird von schwer verdampfbareren Metallen gebildet, die meist in Pulverform als dünne Schicht auf eine Träger-elektrode aufgebracht werden. Die Aktivierung dieser Materialien geschieht durch eine Wärmebehandlung. Häufig verwendete Getter dieser Gruppe sind Zirkon, Thorium, Titan und Tantal.

Der Druck in einem abgeschmolzenen und gegetterten Kolben stellt sich als Gleichgewicht zwischen Gasabgabe der Bauteile und Adsorptionsgeschwindigkeit des Getters ein. So wird sich z.B. bei einer Gasabgabe von 10^{-9} Torr-liter pro Sekunde und einer Gettergeschwindigkeit von 1 Liter pro Sekunde ein Gasdruck von 10^{-9} Torr einstellen. Die entscheidende Frage für die Aufrechterhaltung eines gewünschten Druckes zerfällt also in zwei Probleme: Einmal muß die Gasabgabe der Röhrenbauteile und -wände klein gemacht werden, zum anderen soll eine möglichst große Gettergeschwindigkeit möglichst lange aufrechterhalten werden (Fläche, Temperatur).

An abgegebenen Gasarten kann man erwarten:

- O₂ aus Oxydschichten,
- CO aus Nickelteilen,
- CO₂ aus Carbonatschichten,
- N₂ aus Molybdänteilen,
- H₂ aus allen Metallen,
- H₂O von Glas und Glimmer.

Außerdem können Kohlenwasserstoffe, Chlor- und Schwefeloxyle vorkommen.

Es ist zu bedenken, daß ein Oberflächenfilm von etwa 80 Å Dicke bereits einer Gasmenge von 10^{-3} Torr-litern pro cm² entspricht.

Nach DUSHMAN¹ gibt ein Gramm Nickel bis zu 0,1 normal cm³ Gas ab. Durch Oxydation während des Einschmelzens usw. kann dieser Wert ganz erheblich steigen.

Tabelle 1. Anfangswerte der Gettergeschwindigkeit für verschiedene Getter und Gase, gemessen im Druckbereich zwischen 10^{-3} und 10^{-5} mm Hg (in cm³/sec).

[Nach S. WAGENER (65).]

Eigenschaften des Getters				Gettergeschwindigkeit					
Typ	Werkstoff	Fläche cm ²	Temperatura- tur °K	Sauerstoff	Kohlenmonoxyd	Kohlendioxyd	Wasserdampf	Wasserstoff	Stickstoff
Verdampfung	Barium	10	325	1000	2500	3000	1000	100	100
	Magnesium	10	325	150	—	—	—	—	—
Schicht	Thorium	4	950	1500	2500	3000	350	75	35

In Tabelle 1 sind die Anfangswerte für verschiedene Getter und Gase, in Abb. 5 die Gettergeschwindigkeits-Zeitkurven für Barium angegeben.

¹ Siehe allgemeine Literatur.

Bezüglich der Aktivierungsenergien und der Reversibilität des Getterprozesses sei auf die Originalarbeiten verwiesen.

Aus dem unterschiedlichen Temperaturverhalten der Sorption in den Systemen Barium—CO und Barium—O₂ kann man auf das Vorliegen von zwei verschiedenen Sorptionsmechanismen schließen: Einmal auf eine vorwiegend physikalische Adsorption mit großen Geschwindigkeiten bei tiefen Temperaturen und ziemlich rascher Sättigung, zum anderen auf einen bei hohen Temperaturen ab-

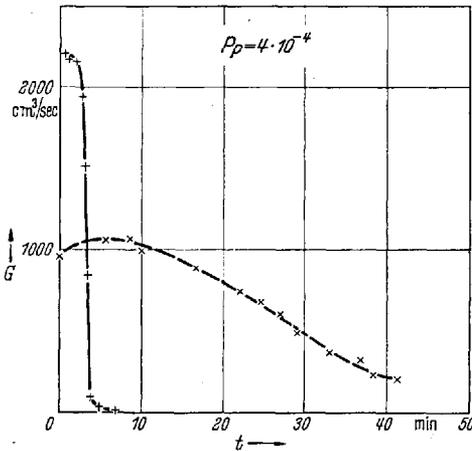


Abb. 5a. Gettergeschwindigkeits-Zeitkurve für Barium. — CO, - - - - O₂. Man erkennt, daß für die beiden Gase ein verschiedener Adsorptionsmechanismus wirksam ist (nach S. WAGNER)

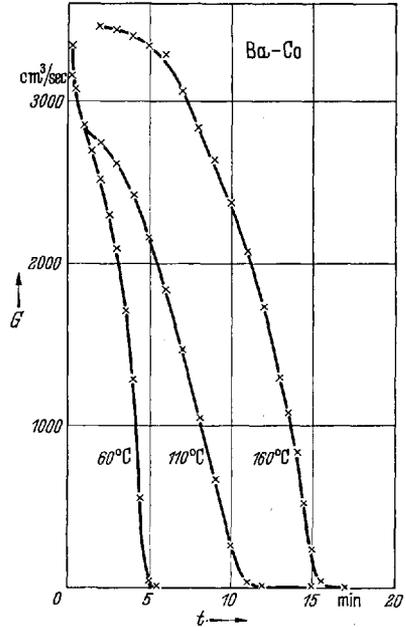


Abb. 5b. Gettergeschwindigkeits-Zeitkurven für Ba—CO bei verschiedenen Gettertemperaturen. Getterflächen bei Abb. 5a u. b = 8 cm² (nach S. WAGNER).

laufenden Vorgang langer Dauer, der als Chemisorption bzw. Verbindungsbildung in der Tiefe der Metallschicht gedeutet wird.

Abschließend kann gesagt werden, daß die Benutzung von Gettern immer dann angebracht ist, wenn ein abschmelzbares System im Zustand des Höchstvakuum konserviert werden soll¹.

Andererseits sollten die Erfahrungen über den Gettermechanismus stets bei der Herstellung reiner Schichten, insbesondere Aufdampfschichten, im Auge behalten werden.

B. Die Reinigung fester Oberflächen.

Nachdem in den vorigen Abschnitten die experimentellen Mittel für die *Erhaltung* einmal hergestellter reiner Oberflächen über eine gewisse

¹ Für Arbeiten mit dem FEM werden in der Regel Barium-Getter benützt. (M. DRECHSLER: Persönliche Mitteilung.)

Zeit besprochen worden sind, werden nun die Möglichkeiten zur *Herstellung* reiner Oberflächen beschrieben. In der Gesamtheit der für diesen Zweck angewendeten Arbeitsmethoden können unterschieden werden: Das Entfernen von Verunreinigungen durch Desorption oder Ionenbeschuß, die Abtragung einer endlichen Schicht, und schließlich der völlige Neuaufbau eines Festkörpers in Form von Aufdampfschichten.

1. Thermische Desorption.

Die einfachste und übersichtlichste Methode ist die Entfernung von Verunreinigungen durch so hohes Erhitzen, daß alle physikalisch und chemisch adsorbierten Moleküle desorbiert werden. Gleichzeitig verschwinden dabei auch sonstige Verunreinigungen mit höherem Dampfdruck. Leider ist dieses Verfahren an hohe Temperaturen gebunden und damit auf eine Anzahl mehr oder weniger schwer schmelzbare Metalle beschränkt. Insbesondere sind die Dissoziationsdrucke der Metalloxyde häufig so klein, daß die Schmelzpunkte der Metalle erreicht werden, bevor eine hinreichende Befreiung von Oxydschichten erreicht ist. (Über das Verfahren von EGGLETON und TOMPKINS bei Eisen vgl. S. 668.)

Im System Germanium—Sauerstoff haben TRUMBORE (63) u. Mitarb. bei $912 \pm 5^\circ \text{C}$ eine dem Gleichgewicht $\text{Ge} - \text{GeO}_2$ (tetragonal) entsprechende eutektische Temperatur gefunden. Damit werden eine Reihe von früheren Beobachtungen, z. B. von FARNSWORTH (22) u. Mitarb., über Mißerfolge bei Versuchen zur Reinigung von Germanium (s. S. 668) unmittelbar verständlich.

Eine wichtige Anwendung der thermischen Desorption im Gebiet sehr tiefer Drucke findet sich als „flash-filament-Verfahren“ im Abschnitt IV C, S. 688.

2. Abtragung von Oberflächenschichten.

Bereits LENARD¹ hatte bei Untersuchung des lichtelektrischen Effektes an Natrium reine Oberflächen durch einfaches Abschälen der Metalloberfläche mit einem Messer unter Vakuum erhalten. Diese Technik wird auch heute noch gelegentlich angewendet, wenn auch meist wegen der auftretenden mechanischen Schwierigkeiten nur in höheren Druckgebieten. Eine Reihe von speziellen Anwendungen für die Bestimmung von Oberflächenpotentialen wird bei MÖHRING (43) diskutiert.

H. BALDUS (3) benutzte zur Untersuchung des Gleichrichtereffektes von Germanium die Abtragungswirkung einer Kathodenzerstäubung im Hochvakuum. Bei Drucken unter $5 \cdot 10^{-6}$ Torr, Feldstärken von $2 - 5 \cdot 10^5$ Volt/cm und Strömen zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $5 \cdot 10^{-4}$ Amp wurden von einem Germanium-Einkristall in 20 sec eine Schicht von

¹ PHILIPP LENARD gesammelte Werke.

etwa 10^{-5} cm abgetragen, und damit eine Oberfläche erhalten, deren Eigenschaften dem Kristallinneren weitgehend entsprachen.

3. Ionenbeschuß.

Wenn eine der beiden angeführten Reinigungsmethoden nicht zum Erfolg führt oder nicht angewendet werden kann, wird man versuchen, die fragliche Oberfläche durch Beschuß mit Gasionen zu reinigen. Grundsätzlich ist zu dieser Methode zu sagen, daß sie wegen des zur Aufrechterhaltung einer Gasentladung notwendigen hohen Gasdruckes und der damit zusammenhängenden kurzen Zeit für die Ausbildung einer Monolage nur in Edelgasatmosphäre ausführbar ist. Darüber hinaus müssen die verwendeten Gase sehr rein sein. H. D. HAGSTRUM (28), (29) hat gezeigt, daß eine Verunreinigung durch adsorbierbare Gase von 0,1% in Helium bei Totaldrucken von 10^{-7} Torr noch in der raschen Ausbildung einer monoatomaren Bedeckung nachweisbar ist.

FARNSWORTH, SCHLIER und BURGER (22) haben beim Studium der Elektronenbeugung von 250 V-Elektronen an der Oberfläche eines Germanium-Einkristalls trotz Ausheizen des Kristalles um 900° C keine scharfen Bilder erhalten können. In diesem typischen Fall konnte die Temperatur nicht hoch genug gewählt werden, um eine Sauerstoff-Desorption zu erreichen; hier führte ein Beschuß mit positiven Argon-Ionen zu scharfen Beugungsbildern. Die Deutung dieses Ergebnisses als Reinigung der Oberfläche erscheint plausibel.

Ähnliche Beobachtungen wurden von R. HARPER (32) bei Arbeiten über die Adhäsion von Quarzglasflächen gemacht. In der industriellen Aufdampftechnik ist eine als „Abglimmen“ bezeichnete Reinigung der zu bedampfenden Oberflächen durch Ionenbeschuß weit verbreitet.

EGGLETON und TOMPKINS (20) haben anlässlich der später zu beschreibenden Arbeit über Akkomodationskoeffizienten (Abschnitt V D, S. 714) ausführliche Untersuchungen über die Entfernung von Oxydschichten auf Eisendrähten angestellt. Angewandt wurde eine Kombination von Ausglühen und Beschuß mit Sauerstoff-, Stickstoff- und Neonionen. Der anfängliche Beschuß mit Sauerstoffionen soll die Nachdiffusion von Wasserstoff aus dem Inneren des Metalles an die Oberfläche blockieren. Mit dieser Methode ließen sich Oberflächen herstellen, die nach ihrem Akkomodationsverhalten als oxydfrei angesprochen werden, wenngleich nicht im Sinne dieses Berichtes von gasfreien Oberflächen die Rede sein kann.

Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß ein Glühen der verwendeten Eisendrähte in Wasserstoff nicht ausreicht, um oberflächliche Oxydschichten gänzlich zu entfernen. Dieser Beobachtung dürfte eine gewisse Bedeutung für die Beurteilung metallischer Oberflächen zukommen, die

bei katalytischen Untersuchungen häufig nach dem Reduktionsverfahren hergestellt werden.

Bei der Messung des Akkomodationskoeffizienten an Glasoberflächen hat K. SCHÄFER (55) zeigen können, daß durch Beschuß mit Helium-Ionen Vorbelegungen entfernt werden und Eigenschaften hervortreten, die der reinen Oberfläche zuzuschreiben sind.

4. Aufdampfschichten.

Die überwiegende Mehrzahl aller Untersuchungen an reinen Oberflächen wurden jedoch an Aufdampfschichten gemacht. Da die Grundzüge der Aufdampftechnik durch ihre industrielle Verwendung bei der Herstellung von optischen Verspiegelungen und Vergütungen (Arbeitsdrucke zwischen 10^{-4} und 10^{-5} Torr) weit bekannt sind, möge hier nur kurz darauf eingegangen werden.

Zur Erzielung reiner Schichten muß im Gegensatz zur industriellen Technik dafür gesorgt werden, daß die Zahl der auf die Unterlage treffenden Dampfmoleküle stets groß gegen die Zahl der aus dem Restgas auftreffenden Moleküle ist. Das zwingt zum Arbeiten bei Drucken der Größenordnung 10^{-9} bis 10^{-10} Torr. Wegen der für die Verdampfung häufig erforderlichen hohen Temperaturen ist die Erfüllung dieser Bedingung an eine sehr sorgfältige Entgasung des Verdampfers, des Verdampfungsmaterials und der übrigen Teile der Apparatur geknüpft. O. S. HEAVENS (33) hat mit einer radioaktiven TRACER-Methode gezeigt, daß selbst dann, wenn die Dampfdrucke von Verdampfer und Verdampfungsgut weit auseinander liegen (W und Ge) in dem aufgedampften Film Spuren des Verdampfermaterials nachweisbar sein können.

Es sind von Fall zu Fall sorgfältige Überlegungen erforderlich, um den Einfluß der genannten Vorgänge auf die erzielte Reinheit einer Aufdampfschicht abzuschätzen.

An metallischen Aufdampfschichten besteht die Möglichkeit, aus ihrem elektrischen Verhalten sichere Schlüsse auf die erzielte Reinheit zu ziehen. Wie im Abschnitt VA, S. 691 im einzelnen gezeigt werden soll, muß man nach H. MAYER und R. NOSSEK (41) von einer reinen metallischen Aufdampfschicht folgendes verlangen:

1. Das OHMSche Gesetz muß in einem weiten Bereich von Strom und Spannung streng erfüllt sein.
2. Das Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes muß positiv sein.
3. Der Absolutwert des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes muß wenigstens der Größenordnung nach mit dem Wert für das massive Metall übereinstimmen.

Nach R. NOSSEK (48) ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die im Schrifttum gelegentlich beschriebenen Halbleitereigenschaften sehr dünner Metallfilme auf Verunreinigungen zurückzuführen sind.

III. Theoretische Grundvorstellungen.

A. Grundsätzliches zur Wechselwirkung adsorbierter Teilchen mit dem Adsorbens.

Jede echte Adsorption (Verweilzeit $\tau \gg 10^{-13}$ sec) beruht auf einer Bindung des adsorbierten Teilchens an das Adsorbens. Nach dem Vorgang von PAULING¹ 1949 formulieren wir die Eigenfunktion ψ der an dieser Bindung beteiligten Elektronen (2)

$$\psi = a\psi_a + b\psi_b + c\psi_c. \quad (2)$$

Hierin bedeuten:

$$\psi_a = \psi(M \div x)$$

$$\psi_b = \psi(M^+ \div x^-)$$

$$\psi_c = \psi(M^- \div x^+)$$

mit M = Adsorbens (Metall), x = Adsorbat.

Hieraus kann man die von PAULING angegebene Formel für die Bindungsenergie (3)

$$E_{M-x} = \frac{1}{2} (E_{M-M} + E_{x-x}) + 23,6(x_m - x_x)^2 \quad [\text{kcal}] \quad (3)$$

($x_m - x_x$ ist die meist in Volt angegebene Differenz der Elektronegativitäten) herleiten. Zur Auswertung dieser Formeln nimmt man für E_{M-M} ein Sechstel der Sublimationsenergie des Adsorbens und bestimmt den Elektronegativitätsterm nach ELEY (21) aus dem Kontaktpotential oder nach STEVENSON² aus der Elektronen-Austrittsarbeit. ELEY hat gezeigt, daß die so erhaltenen Adsorptionswärmen für den Bedeckungsgrad $\Theta = 0$ gut mit den Beobachtungen übereinstimmen.

Die Gl. (2) beschreibt verschiedene mögliche Bindungszustände, je nach der Größe der Koeffizienten a , b , c . Daraus lassen sich zwei verschiedene Modellvorstellungen für die Wechselwirkung des Adsorbates mit den Elektronen des Adsorbens herleiten.

a) Heteropolare Bindung, $a = 0$.

Wir müssen hier zwei mögliche Fälle unterscheiden:

Adsorbat positiv (Donator),

Adsorbat negativ (Akzeptor).

¹ Siehe z.B. in HARTMANN: Die chemische Bindung. Springer 1955.

² STEVENSON: J. chem. Physics 23, 203 (1955).

Die Bindungsenergie Q setzt sich für adsorbierte Donatoren zusammen aus:

$$Q^+ = -Ie + \Phi e + \frac{e^2}{4d^+} [\text{eV}]. \quad (4)$$

Für adsorbierte Akzeptoren:

$$Q^- = +Ee - \Phi e + \frac{e^2}{4d^-} [\text{eV}]. \quad (5)$$

Hierin bedeuten:

- e = elektrische Elementarladung,
- d^+ und d^- = Abstand des Ions von der Oberfläche,
- I = Ionisierungsspannung des Adsorbates,
- E = Elektronenaffinität des Adsorbates.
- Φ = Elektronen-Austrittspotential.

Aus dem Vergleich von (4) und (5) erhält man für das Potential der belegten Oberfläche:

$$Q^+ - Q^- = 2e[\Phi - \frac{1}{2}(I + E)] = 2e(\Phi - \Psi). \quad (6)$$

Auf der rechten Seite bedeutet

$$\Psi = \frac{1}{2}(I + E) \quad (6a)$$

die von MULLIKEN¹ 1934 eingeführte „absolute Elektronegativität“ des Adsorbates. Nach STEVENSON loc. cit. hat Φ , das Austrittspotential, dann die Bedeutung einer „absoluten Elektronegativität“ der reinen Metalloberfläche.

Das Vorzeichen des bei der Adsorption gebildeten Dipols bestimmt sich also, zumindest in erster Näherung, durch die Differenz der absoluten Elektronegativitäten von Adsorbens und Adsorbat.

Dieses Modell läßt erwarten, daß das Oberflächenpotential und die lichtelektrische Austrittsarbeit sehr empfindlich von einer Gasbeladung (z. B. Vorbelegung bei nicht genügend niedrigen Gasdrucken) abhängt. Es hat den Anschein, als könnten zahlreiche in der Literatur auftretende Widersprüche in diesem Umstand ihre Ursache haben.

Für die Übergangsmetalle hat dieses Modell eine wichtige Konsequenz. Das nicht gefüllte d -Band dieser Metalle verursacht deren Paramagnetismus. Durch mit einem Elektronenübergang verbundene Adsorption müßte nun die Zahl der ungepaarten Elektronen im d -Band durch jedes adsorbierte Atom vergrößert bzw. verkleinert werden. Damit müßte bei Adsorption eines Donators die Magnetisierung abnehmen, bei Adsorption eines Akzeptors zunehmen. BROEDER, VAN REYEN, SACHTLER und SCHUIT (11) setzen die relative Änderung der Sättigungsmagnetisierung der relativen Änderung der bei konstanter Feldstärke gemessenen Magnetisierung σ gleich und erhalten so für Nickel (60%

¹ MULLIKEN: J. chem. Physics 2, 782 (1934).

Löcher im d -Band) eine Abschätzung der durch Adsorption bewirkten, maximalen Änderung der Magnetisierung:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \pm \frac{n}{N} \cdot \frac{1}{0,6} = \pm 1,67\gamma. \quad (7)$$

n = Zahl der an der Oberfläche vorhandenen Nickelatome,

N = Gesamtzahl der Nickelatome in der Probe.

Nach SUHRMANN (60) soll weiter nach diesem Modell bei Adsorption eines Donators eine Erhöhung, bei Adsorption eines Akzeptors eine Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten sein. Nach G. HEILAND (35) gilt dies auch bei Halbleitern wie ZnO.

b) Polarisierete homöopolare Bindung: $a, b, c \neq 0$.

Bei diesem Modell spielen die heteropolaren Grenzfälle gegenüber der homöopolaren Bindung eine untergeordnete Rolle. Es gelten hier die Gln. (2) und (3). Für das Oberflächenpotential ergibt sich:

$$\mu = c^2 |\mu_c| - b^2 |\mu_b|, \quad (8)$$

wobei $\mu_c = e\bar{d}^-$ und $\mu_b = e\bar{d}^+$ die Dipolmomente der beiden heteropolaren Grenzstrukturen bedeuten. Hierfür ergibt eine von PAULING angegebene empirische Formel in der Schreibweise nach SKINNER und PRITCHARD¹

$$\mu = \frac{10^{-18}}{3,15} [\Phi - \psi] \quad [\text{e.s.E.}] \quad (9)$$

eine brauchbare Näherung.

Wie BROEDER, VAN REYEN, SACTLER und SCHUIT loc. cit. zeigen, nimmt in diesem Falle die Sättigungsmagnetisierung an Übergangsmetallen *immer* ab, unabhängig von einer etwaigen Polarisation der Adsorptionsbindung.

Von jedem Partner wird ein Elektron zur Bindung beigesteuert, wodurch sich die Zahl der Elektronen mit unkompenzierten Spins im d -Band stets verringert. Eine Abschätzung der relativen Änderung der Magnetisierung ergibt hier:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = 1,67\gamma (-a^2 + b^2 - c^2) \quad \text{mit } a \gg b, c \quad (10)$$

und im Grenzfall $b, c = 0$

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = -1,67\gamma. \quad (11)$$

(Mit $a^2 = 1$ aus Normierungsbedingung der SCHRÖDINGER-Gleichung.)

Mit anderen Worten: Bei diesem Modell sollten durch Adsorption hervorgerufene Änderungen von Φ und σ im Gegensatz zu Modell *a* stets gleiches Vorzeichen haben.

¹ SKINNER, PRITCHARD: Trans. Faraday Soc. 49, 1254 (1953).

Aus den geschilderten Modellvorstellungen ergibt sich die Notwendigkeit, für eine Entscheidung über den im konkreten Einzelfall vorliegenden Bindungsmechanismus mehrere experimentelle Befunde heranzuziehen:

1. Das Oberflächenpotential, meßbar als Elektronenaustrittsarbeit oder Kontaktpotential.
2. Das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit bei Adsorption.
3. Magnetische Effekte.

Darüber hinaus lassen sich natürlich auch die anderen zur Aufklärung der Bänderstruktur speziell in der Halbleiterphysik benutzten Verfahren, wie Thermospannung, HALL-Effekt und Photoleitung heranziehen.

B. Elektrische Leitfähigkeit dünner Schichten.

Nach der klassischen Elektronentheorie von DRUDE und LORENZ läßt sich die spezifische Leitfähigkeit der Metalle auf den einfachen Ausdruck

$$\sigma = \frac{ne^2 l}{mv} \quad (12)$$

zurückführen. Sie besagt, daß die Leitfähigkeit von Elementarladung e , Impuls mv , Zahl n der freien Elektronen pro Volumeneinheit und der mittleren freien Weglänge l der freien Elektronen abhängt. Bei einwertigen Metallen darf man für n ein freies Elektron pro Atom annehmen. Diese Gleichung bleibt auch nach dem SOMMERFELDSchen Ausbau der Theorie erhalten.

Die für die Leitfähigkeit dünner Schichten maßgebende Variable ist die freie Weglänge, die von EUCKEN und FÖRSTER¹ erstmalig aus der spezifischen Leitfähigkeit dünner Silberdrähte bestimmt wurde. Die Theorie der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der freien Weglänge der Elektronen wurde von FUCHS, CHAMBERS u. a. ausgearbeitet, und von H. MAYER² zusammenfassend dargestellt. Danach ergibt sich für eine dünne, von zwei planparallelen Flächen begrenzte Metallschicht, folgende Beziehung:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = 1 - \frac{3}{2k} (1 - p) \int_1^{\infty} \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{1 - e^{-kt}}{1 - p e^{-kt}} dt. \quad (13)$$

Hierin bedeuten:

- σ = spezifische Leitfähigkeit der Schicht,
- σ_{∞} = spezifische Leitfähigkeit des massiven Metalles,
- p = der Bruchteil der an den Grenzflächen spiegelnd reflektierten Elektronen,
- k = das Verhältnis der Schichtdicke D zur mittleren freien Weglänge l .

¹ EUCKEN u. FÖRSTER: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1, 43, 129 (1934).

² Siehe allgemeine Literatur, Physik dünner Schichten, Bd. 2.

Nach R. NOSSEK (48) ist es angezeigt, die Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit beim Aufbau dünner Schichten eines Metalles in vier Abschnitten zu betrachten:

Im ersten Bereich ist die Schicht noch unzusammenhängend. Es wird angenommen, daß die Schicht innerhalb dieses Bereiches aus einer Vielzahl von Inseln besteht. Innerhalb der Inseln erfolgt die Leitung durch den normalen Elektronenmechanismus. Zwischen den Inseln soll der Tunneleffekt die Leitung vermitteln, der Gesamtwiderstand der Schicht wird wesentlich durch letzteren bestimmt.

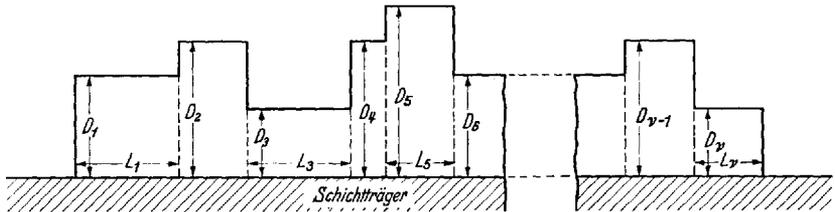


Abb. 6. Zweidimensionale Darstellung einer Schicht, deren Dicke in der Größenordnung der Oberflächenrauigkeit liegt. d und l Dicke und Länge der einzelnen Bezirke, über die zu mitteln ist (nach R. Nossek).

Durch Anwendung der HOLMSchen Kontakttheorie auf ein Aggregat parallel und hintereinander geschalteter Inseln, erhält NOSSEK für den Schichtwiderstand R einer Kaliumschicht in diesem Bereich:

$$\log R = A + 0,578a. \quad (14)$$

Hierin bedeuten: a den Abstand zwischen zwei Inseln in \AA und A eine Anpassungskonstante.

Für a ergibt sich als Funktion des Bedeckungsgrades Θ der vom Atomstrahl getroffenen Fläche F in \AA^2 und der Zahl N der vorhandenen Inseln:

$$a = (1 - \sqrt{\Theta}) \sqrt{\frac{F}{N}}. \quad (15)$$

Der zweite Bereich ist dadurch gekennzeichnet, daß die dem statistischen Charakter des Aufdampfvorganges entsprechenden Rauigkeiten der Grenzflächen in der Größenordnung der Schichtdicke liegen. In diesem Bereich muß die spezifische Leitfähigkeit durch eine Mittelbildung über verschiedene Bereiche etwa nach Art der Abb. 6 ermittelt werden.

Bei zunehmender Schichtdicke kann man in einem gewissen Bereich die Gl. (13) durch

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{3}{4} \cdot \frac{\sigma_{\infty}}{l} \left[\ln \frac{l}{D} + 0,4228 \right] \quad (16)$$

annähern. Der Gültigkeitsbereich wird nach dickeren Schichten hin durch die Forderung

$$k = D/l \leq 0,2$$

und nach dünneren durch die Voraussetzung planparalleler Grenzflächen abgegrenzt. Diese Abgrenzung charakterisiert den dritten Bereich, während die Gl. (13) in ihrer unveränderten Form für den vierten, sich zu dickeren Schichten hin erstreckenden Bereich benutzt werden muß. (Einteilung der Bereiche s. Abb. 21.)

Nach den Vorstellungen der Weglängentheorie der Elektronen lassen sich demnach genaue Vorhersagen über die elektronische Leitfähigkeit dünner Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke machen. Insbesondere sollte das OHMSche Gesetz bei reinen Schichten stets erfüllt sein. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist bei Metallschichten stets positiv und wird in seiner Größe durch die Weglängentheorie richtig beschrieben.

Da zu erwarten ist, daß die bei NOSSEK in Å angegebenen Grenzen der einzelnen Bereiche bei anderen Metallen andere und vor allem auch größere Werte annehmen können¹, kann der für den ersten Bezirk geschilderte Leitungsmechanismus (Tunneleffekt), wie BROEDER, VAN REYEN, SACHTLER und SCHUIT annehmen, auch noch bei höheren Schichtdicken eine Rolle spielen.

Es möge noch erwähnt werden, daß nicht genau bekannt ist, wie die hier für einwertige Metalle dargestellten Verhältnisse bei Metallen mit dicht benachbarten oder sich überlappenden Leitfähigkeitsbändern aussehen.

Während bei metallischen Schichten die Leitfähigkeit die ganze Schichtdicke erfaßt, kann man an Schichten und Einkristallen aus halbleitendem Material gelegentlich ausgesprochene Oberflächenleitung beobachten. So haben G. HEILAND (34), (35) und H. BALDUS (3) an der Oberfläche von halbleitenden Kristallen eine Schicht höherer Leitfähigkeit oder anderen Leitfähigkeitscharakters als im Kristallinneren beobachtet. Solche Schichten können sowohl bei der Präparation wie auch durch spätere Gasadsorption entstehen.

Allgemein wird ein Konzentrationsgefälle von Trägern nach dem Inneren des Kristalles hin eine sog. Diffusionsspannung hervorrufen. Der daraus folgende Potentialunterschied der Oberfläche gegenüber dem Kristallinneren läßt sich bei Vorliegen eines BOLTZMANN-Gleichgewichtes wie folgt beschreiben:

$$V(x) = \frac{kt}{e} \ln \left(\frac{n(x)}{n_i} \right). \quad (17)$$

Es bedeuten:

$V(x)$ = das Potential als Funktion des Abstandes x von der Oberfläche,

e = die elektrische Elementarladung,

$n(x)$ = die Trägerdichte an der Stelle x ,

n_i = die Trägerdichte des ungestörten Kristallinneren.

¹ Siehe z.B. die elektronenmikroskopischen Aufnahmen bei G. CARIO u. H. KALLWEIT: Z. Physik 140, 47 (1955).

Abb. 7 zeigt den Potentialverlauf für eine Reihe von verschiedenen Rand- und Adsorptionsschichten nach einer Arbeit von G. HEILAND (34).

Nach der SCHOTTKYSchen Theorie kann man die Dicke solcher Randschichten abschätzen. HEILAND hat für ZnO gefunden, daß die Dicke solcher Randschichten nur wenige Atomlagen beträgt, woraus hervorgeht, daß die das Oberflächenpotential bestimmenden Vorgänge in „Reichweite“ etwa adsorbierter Fremdatome verlaufen. Damit kann das Oberflächenpotential sehr empfindlich von einer Gasbeladung abhängen. Gleichzeitig kann auch die gemessene Leitfähigkeit einer Probe

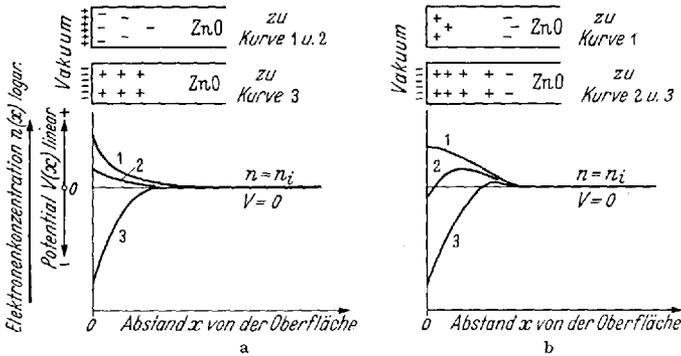


Abb. 7 a u. b. Schematischer Verlauf des Potentials $V(x)$ und der Elektronenkonzentration $n(x)$ an der Oberfläche eines ZnO-Kristalles mit gut leitender Oberflächenschicht. a Adsorbierte Donatoren, b eingebaute Donatoren. Kurven: 1. ohne Sauerstoffbeladung, 2. geringe Sauerstoffbeladung, 3. stärkere Sauerstoffbeladung (nach G. HEILAND).

von der Gasbeladung stark beeinflußt werden, da z. B. eine dünne, gut leitende Oberflächenschicht mit ihrem häufig höheren Temperaturkoeffizienten, zumindest bei niedrigen Temperaturen, einen wesentlichen Teil der Gesamtleitung übernehmen kann. Werden in dieser Schicht nun durch Adsorption von Fremdgasen „Träger-Fallen“ eingebaut, so kann die Leitfähigkeit trotz geringer Randschichtdicke stark verändert werden.

C. Emission von Sekundärelektronen bei Ionenbeschuß.

Die Emission von Sekundärelektronen beim Stoß langsamer, positiver Ionen (< 100 eV) auf einen Festkörper gestattet einen Einblick in die Wechselwirkung zwischen dem Termsystem des auftreffenden Ions und dem Bändersystem des Festkörpers.

H. D. HAGSTRUM (30) hat eine ausführliche wellenmechanische Behandlung der Effekte gegeben. Wir wollen uns hier auf eine qualitative Darstellung beschränken, wie sie beispielsweise von H. PARKER jr. (49) verwendet wird, wo auch die Bibliographie der älteren theoretischen Arbeiten zu finden ist. Die Potentialverhältnisse bei Annäherung eines

Ions an ein Metall sind grob schematisch in Abb. 8 dargestellt. Eine gewisse Verschiebung der Niveaus des Ions bei Annäherung an das Metall ist vernachlässigt.

Es geschieht nun folgendes: Ein Elektron aus dem obersten Band unterhalb der FERMI-Grenze durchdringt die Potentialwand der Oberfläche und neutralisiert das Ion im Grundzustand. Die Energiebilanz erfordert dann, daß ein zweites Elektron aus dem Band auf ein höheres Niveau angeregt wird. Hierfür steht eine Energie E_a zur Verfügung; für diese gilt: $E_i - W < E_a < E_i - \Phi$ (Bezeichnungen s. Abb. 8). Außerdem kann auch ein mehrstufiger Prozeß ablaufen. Dabei wird das Ion zunächst durch Resonanzübergang eines Elektrons aus dem Band des Metalles in einen angeregten Zustand des Atoms neutralisiert, der dann erst in einer oder mehreren Stufen in den Grundzustand übergeht. Die Anregung eines anderen Elektrons aus dem FERMI-Band in einen höheren Zustand erfolgt erst mit dem Abklingen der Anregung des neutralisierten Atoms.

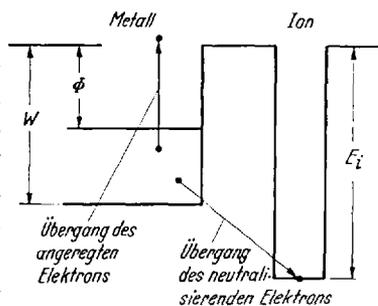


Abb. 8. Schematische Darstellung des einstufigen Sekundärelektronenprozesses. E_i = Ionisierungsspannung, Φ = Elektronenaustrittsarbeit, W = Höhe der Potentialwand der Oberfläche über der unteren Kante des Leitfähigkeitsbandes (nach PARKER jr.).

Die nach einem der beiden Prozesse angeregten Elektronen können, wenn das angeregte Niveau über der Potentialschwelle der Oberfläche liegt und keine Reflektion erfolgt, aus dem Metall als Sekundärelektronen austreten. Wie man aus Abb. 8 leicht sieht, ist die Bedingung hierfür: $E_i > 2\Phi$. Die Austrittsarbeit Φ des Metalles wird also die Ausbeute γ_i der Sekundärelektronen pro Ion beeinflussen. Damit wird eine Gasbeladung der Oberfläche auf γ_i zurückwirken, wenn die Austrittsarbeit durch die Beladung geändert wird.

An einer gasbedeckten Oberfläche können ferner durch die adsorbierten Moleküle oder Atome örtlich begrenzte Energieniveaus gebildet werden. Das in den oben erwähnten Prozessen auftretende neutralisierende Elektron kann von diesen Niveaus ebenfalls geliefert werden. Das leere Niveau wird dann später aus dem FERMI-Band des Metalles wieder nach den oben geschilderten Prozessen aufgefüllt. Durch diesen Effekt würde sowohl die Ausbeute γ_i verkleinert, als auch die Energieverteilungskurve der Sekundärelektronen zu niedrigeren Energien hin verschoben.

Ist das Metall mit einem Gas hoher Assoziationsenergie bedeckt, so können bei Beschuß mit sehr langsamen Ionen des gleichen Gases Energieverteilung und Ausbeute durch die Assoziationsenergie beeinflusst werden.

D. Oberflächenwanderung adsorbierter Teilchen.

Aufbauend auf Arbeiten von E. W. MÜLLER und STRANSKI hat M. DRECHSLER (16) die Berechnung von relativen, flächenspezifischen

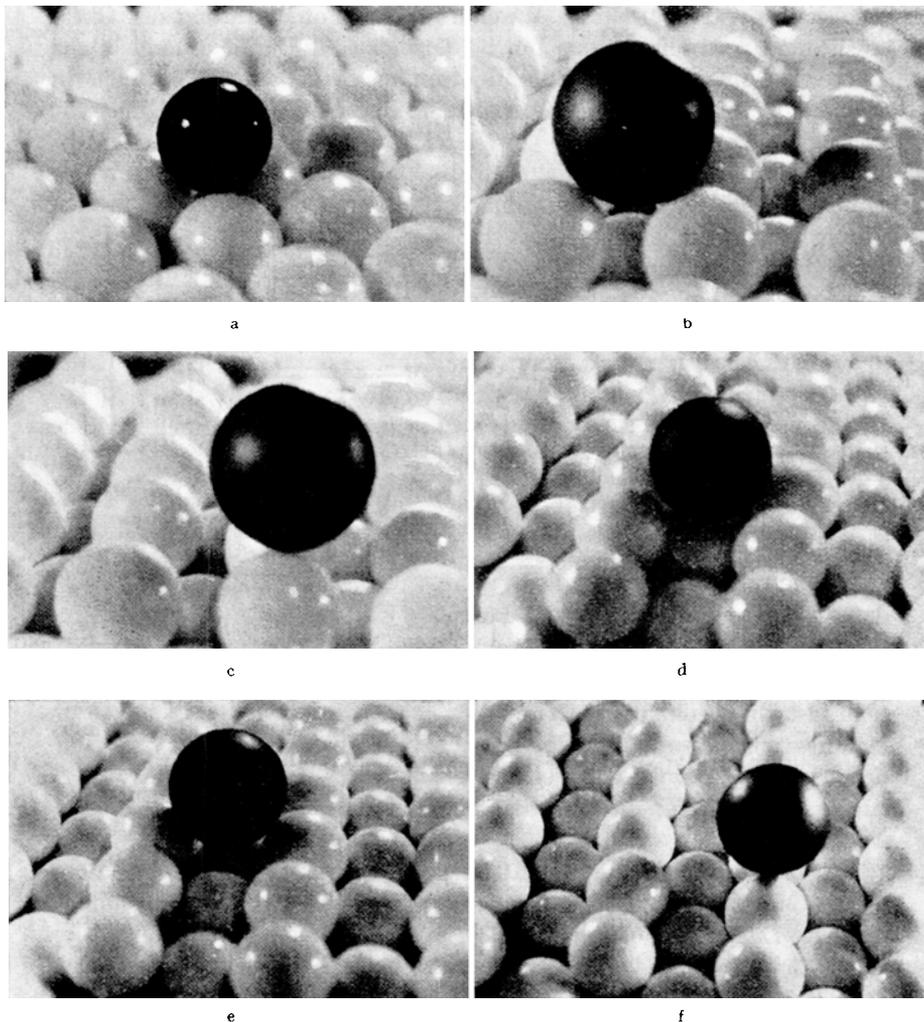


Abb. 9 a—f. Modelle von Adsorptionslagen auf kubisch raumzentrierten Metallflächen. Durch die in d, e, f hervortretenden „Rillen“ wird eine Vorzugsrichtung der Oberflächendiffusion vorgegeben (nach M. DRECHSLER).

Adsorptions- und Platzwechselenergien durchgeführt. Durch die verschiedenen atomaren Packungsstrukturen verschiedener Kristallflächen ergeben sich je nach Lage des adsorbierten Teilchens (Mulde oder Sattel) verschiedene Bindungs- bzw. Adsorptionsenergien. Unter den Voraus-

setzungen, daß das Attraktionspotential zwischen zwei Atomen mit der sechsten Potenz des Abstandes d abnimmt, daß die auftretenden Kräfte Zentralkräfte sind und daß das Abstoßungspotential nicht flächenspezifisch ist und daher bei Berechnung relativer Energien vernachlässigt werden darf, erhält DRECHSLER für die Adsorptionsbindungsenergie

$$Q_{ad} = -c \left(\sum_k \frac{1}{d_k^6} + \frac{\pi N}{d d_g^3} \right). \quad (18)$$

Hierin werden die Beiträge der einzelnen Nachbarn zur Bindungsenergie bis zu einer gewissen Entfernung d_g summiert, und über alle Beiträge weiter entfernter Nachbarn integriert (zweiter Term). Die Berücksichtigung der zehn nächsten Nachbarn soll bereits eine Genauigkeit in Q_{ad}/c von etwa 3% ergeben. Die für Gl. (18) erforderlichen Abstände d_k lassen

Tabelle 2. Anzahl und Abstände von auf W-Flächen adsorbierten Ba-Atomen bis zu fünftnächsten Nachbarn sowie diesbezügliche relative und absolute VAN DER WAALSsche Bindungsenergien (auch für W auf W) in Mulden- und Sattellagen.

[Nach M. DRECHSLER (16).]

Lage des Ba-Atomes	1. Ersteinächster Nachbar		2. Zweiteinächster Nachbar		3. Dritteinächster Nachbar		4. Vierteinächster Nachbar		5. Fünfteinächster Nachbar		7. Mit Korrektur nach Gl. (5) mit $d_g = 5,42 \text{ \AA}$ $Q = 0,42 \times C \times 10^{-3}$ in $\text{\AA}^{-6} \cdot 10^3$	8. Q_{ad} in eV
	n_1	d_1 Å	n_2	d_2 Å	n_3	d_3 Å	n_4	d_4 Å	n_5	d_5 Å		
100-Mulde . .	4	3,62	1	4,43	4	5,44	—	—	—	—	2,49	2,23
100-Sattel . .	2	3,62	4	4,80	2	5,10	—	—	—	—	1,75	1,58
011-Mulde . .	3	3,62	1	4,26	2	4,81	2	5,30	1	5,34	2,18	1,96
011-Sattel . .	2	3,62	2	4,26	4	4,81	—	—	—	—	1,97	1,77
111-Mulde . .	3	3,62	3	4,31	1	4,37	—	—	—	—	2,38	2,14
111-Sattel . .	2	3,62	1	4,04	1	4,92	2	4,96	2	5,17	1,58	1,67
112-Mulde . .	4	3,62	1	3,81	1	4,42	1	5,10	4	5,4	2,88	2,59
112-Sattel . .	2	3,62	1	4,24	1	4,53	4	4,54	—	—	2,06	1,86
112-Quersattel	2	3,62	2	5,18	2	5,3	—	—	—	—	1,51	1,36
123-Mulde . .	4	3,62	1	3,81	1	4,42	1	4,94	1	5,10**	3,00	2,70
123-Sattel . .	2	3,62	1	4,24	1	4,53	4	4,54	1	5,04	2,12	1,91
123-Quersattel	2	3,62	2	5,18	2	5,30	—	—	—	—	1,51	1,36
012-Mulde* . .	4	3,62	1	3,64	1	4,52	2	4,92	—	—	2,89	2,60
012-Sattel . .	2	3,62	2	3,92	4	4,8	1	4,95	2	5,1	2,38	2,14
012-Quersattel	2	3,62	1	4,75	—	—	—	—	—	—	1,40	1,26
122-Mulde . .	3	3,62	3	4,31	1	4,37	2	4,90	—	—	2,52	2,27
122-Sattel . .	2	3,62	1	3,99	1	4,19	1	4,43	1	4,65**	2,28	2,05
122-Quersattel	2	3,62	1	4,04	1	5,26	1	5,30	—	—	1,64	1,48

* Die Abstände 012 gelten auch für die Flächen 013 und 032. Unterschiede zwischen diesen Flächen ergeben sich erst bei sechsnächsten Nachbarn.

** Hierbei treten unterhalb $d_g = 5,42 \text{ \AA}$ noch sechsnächste, siebennächste und beim 122-Sattel auch achtnächste Nachbarn auf. Wenn diese Atome zwecks Raumerparnis nicht eingezeichnet, sind sie doch in Spalte 6 berücksichtigt.

sich mit Hilfe von Schnitten oder Modellen der zu betrachtenden Flächen entweder elementar berechnen oder mit genügender Genauigkeit ausmessen.

Die Unterscheidung zwischen Muldenlage und den verschiedenen Sattellagen wird am besten durch Abb. 9 verdeutlicht.

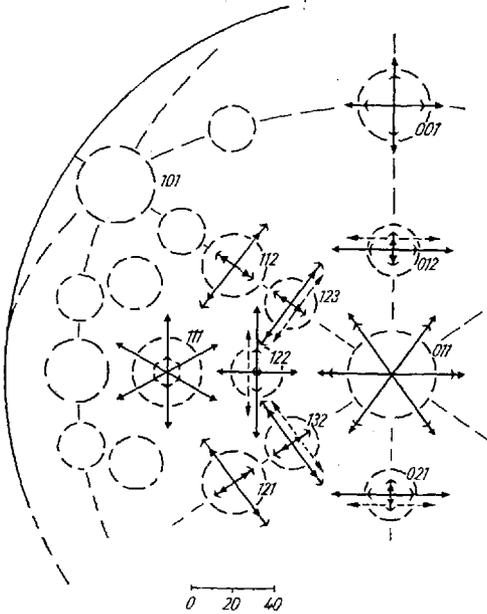


Abb. 10. Senkrechte Projektion der Flächen eines Halbkugelkristalles (vereinfacht und ähnlich wie beim Feldelektronenmikroskop) mit Angabe der richtungsabhängigen Platzwechselwahrscheinlichkeiten einzel adsorbierter Ba-Atome bei 500° K (→) und W-Atome bei 1500° K (→) auf W-Einkristallflächen. Die Pfeillänge, vom jeweiligen Mittelpunkt aus gerechnet, ist gleich dem Logarithmus der Wahrscheinlichkeit eines Platzwechsels je Sekunde, vermehrt um die Zahl 24 in Einheiten des angegebenen Maßstabs. Experimentell im Feldelektronenmikroskop beobachtete Vorzugsrichtungen (unter anderem Ba auf W) sind durch gestrichelte Pfeile dargestellt (nach M. DRECHSLER)

folgt weiter die Wahrscheinlichkeit W für einen Platzwechsel, entsprechend der reziproken Verweilzeit zu:

$$W = \frac{1}{\tau} = A e^{-\frac{Q_{mulde} - Q_{sattel}}{kT}} \quad (20)$$

Außerdem ist schon bei Betrachtung der Abb. 9 anzunehmen, daß für Platzwechsellvorgänge gewisse Vorzugsrichtungen, z.B. entlang der Rinnen (Teilabbildung e), existieren. In Abb. 10 sind die für die Oberflächendiffusion auf der Wolframspitze eines Feldelektronenmikroskops (FEM) zu erwartenden Vorzugsrichtungen eingezeichnet (17).

Während so die relativen Adsorptionsenergien hinreichend genau berechnet werden können, ist man für die absoluten Werte meist noch auf die rohe Abschätzung

$$Q_{ad} = \frac{1}{2} \sqrt{Q_1 Q_2} \quad (19)$$

(Q_1, Q_2 Verdampfungswärmen der Komponenten) angewiesen.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Berechnung für Barium auf Wolfram wiedergegeben, wobei auf die großen flächenspezifischen Unterschiede besonders hingewiesen sei.

Die Platzwechsellenergien für verschiedene Platzwechsellvorgänge ergeben sich als Differenz der Adsorptionsenergie der Ausgangs- bzw. Endlage (Muldenlagen) und der Adsorptionsenergie der auf dem Wege zu überwindenden Sattellagen. Daraus

Da der Oberflächendiffusionskoeffizient der Platzwechselwahrscheinlichkeit nach Gl. (20) unmittelbar proportional ist, bietet seine Bestimmung (z.B. mit dem Feldelektronenmikroskop) die Möglichkeit, die geschilderten Vorstellungen zu prüfen. Es möge hier vorweggenommen werden, daß die experimentellen Ergebnisse die erörterten Vorstellungen gut bestätigen und daß die herkömmliche Behandlung der Oberflächendiffusion durch das Modell eines zweidimensionalen Gases gewisse grundsätzliche Mängel enthält.

In diesem Zusammenhang ist eine von S. KRUYER (39) aus der Vorstellung lokaler Adsorptionszentren heraus gegebene Ableitung des Oberflächendiffusionskoeffizienten von Interesse. Die Grundvorstellung ist hier folgende:

Das adsorbierte Teilchen bleibt während der gesamten Verweilzeit τ zwar im Wirkungsbereich der Oberfläche, springt aber jeweils nach Ablauf einer kleineren Zeit τ_m , insgesamt τ/τ_m -mal von einem Adsorptionszentrum auf ein benachbartes. Für die Rechnung wird angenommen, daß die Zentren ein zweidimensionales reguläres Netzwerk mit drei, vier oder sechs nächsten Nachbarn bilden. Die Richtung des Konzentrationsgradienten Z möge wie in Abb. 11 einen beliebigen Winkel φ mit den Hauptachsen dieses Netzes bilden. Für eine große Anzahl von Sprüngen τ/τ_m ergibt sich dann statistisch für die mittlere Verschiebung \bar{z}_a des Adatoms

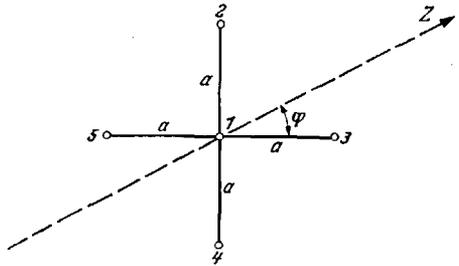


Abb. 11. Zur Theorie der „hopping molecules“. 1, 2, 3, 4, 5 Adsorptionszentren in einem Netz mit vier nächsten Nachbarn. a Kürzester Abstand zweier Zentren; Z Richtung des Konzentrationsgefälles; φ Winkel zwischen Z und einer der Hauptachsen des Netzes) nach KRUYER)

$$\bar{z}_a^2 = \frac{1}{2} \frac{\tau}{\tau_m} a^2 \tag{21}$$

(a = Entfernung der benachbarten Zentren). Es wird weiter gezeigt, daß dieser Ausdruck für alle regulären Netze gilt. Somit ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten der Oberflächenwanderung:

$$D_a = \frac{\bar{z}_a^2}{2\tau} = \frac{1}{4} \frac{a^2}{\tau_m} \tag{22}$$

KRUYER kann weiter zeigen, daß dieser Ausdruck der CLAUSINGSchen Formel $D_a = \frac{1}{2} \lambda_a v_a$ mit λ_a = mittlere freie Weglänge, v_a Wurzel der quadratisch gemittelten Teilchengeschwindigkeit des zweidimensionalen Gases, äquivalent ist.

IV. Unmittelbare Beobachtung adsorbierter Teilchen.

Grundsätzlich kann man jede erfaßbare Änderung physikalischer Eigenschaften eines Festkörpers, soweit sie mit der Adsorption von Fremdstoffen zusammenhängt, auch als Nachweis (meistens als *indirekten* Nachweis) für das Vorhandensein adsorbierter Fremdstoffe benutzen. Daneben besteht jedoch eine Reihe von gut übersehbaren Möglichkeiten des *direkten* Nachweises adsorbierter Teilchen. Das bekannteste Beispiel dafür bietet das Feldelektronenmikroskop (FEM) von E. W. MÜLLER. Dieses Gerät ist in letzter Zeit in recht großem Umfange zum Studium der mit dem Problem der Katalyse zusammenhängender Fragen benützt worden. In diesem Bericht sollen jedoch nur diejenigen Arbeiten behandelt werden, die ein Bild der geometrischen Verhältnisse einer adsorbierten Phase vermitteln. Für das große Gebiet der Feldelektronenmikroskopie muß auf den Fortschrittsbericht von E. W. MÜLLER 1953 (45) und auf den Aufsatz von GOMER in *Advances in Catalyses VII* (25) verwiesen werden.

Interessante Möglichkeiten ergeben sich aus den Methoden, die in den Abschnitten IV, B, S. 687 und IV, C, S. 690 besprochen sind. Die Interferenzversuche mit langsamen Elektronen haben allerdings bisher nur wenige Anwendungen gefunden. Sie werden deshalb nur kurz behandelt. Um so mehr Beachtung verdient die Flash-filament-Methode von APKER; sie vermittelt mit besonders geringem experimentellem Aufwand bemerkenswerte neue Einsichten.

A. Beobachtungen mit dem Feldelektronenmikroskop.

1. Allgemeine Tatsachen.

Die bekannten Leuchtschirmbilder des FEM zeigen eine Reihe hellerer und dunklerer Flecken, deren Helligkeit jeweils der Emissionsstromdichte verschiedener Gitterebenen zugeordnet werden kann.

Abb. 12 zeigt das FEM-Bild einer mit Barium belegten Wolfram-Spitze mit besonders vielen Projektionen von Netzebenen und Zonen. Abb. 13 zeigt die Indizierung der den dunklen Flecken zuzuordnenden Netzebenen hoher Austrittsarbeit. Wenn man die in Abb. 14 für verschiedene Austrittsarbeiten dargestellte Emissionsstromdichte betrachtet (mit Berücksichtigung der Raumladungserscheinungen) und die bekannte Tatsache ins Auge faßt, daß die Austrittsarbeit von reinen Metallflächen durch Gasbeladung stark erhöht werden kann, sieht man leicht ein, daß das FEM-Bild einer Wolfram-Spitze sich stark mit einer etwaigen Gasbeladung ändern kann.

Diesen Umstand haben DRECHSLER und HESS 1953 (15) benützt, um an Hand der für eine bestimmte Änderung des Bildes erforderlichen Zeit quantitative Schlüsse auf den im FEM herrschenden Gasdruck zu

ziehen. Diese Methode einer Druckbestimmung besitzt eine nahe Verwandtschaft mit der weiter unten zu beschreibenden Flash-filament-Methode. Die in Abb. 15 gezeigte Änderung des FEM-Bildes entspricht einem Druck der Größenordnung $3 \cdot 10^{-7}$ Torr und ist bei niederen Drucken erst nach entsprechend längerer Zeit zu erwarten.

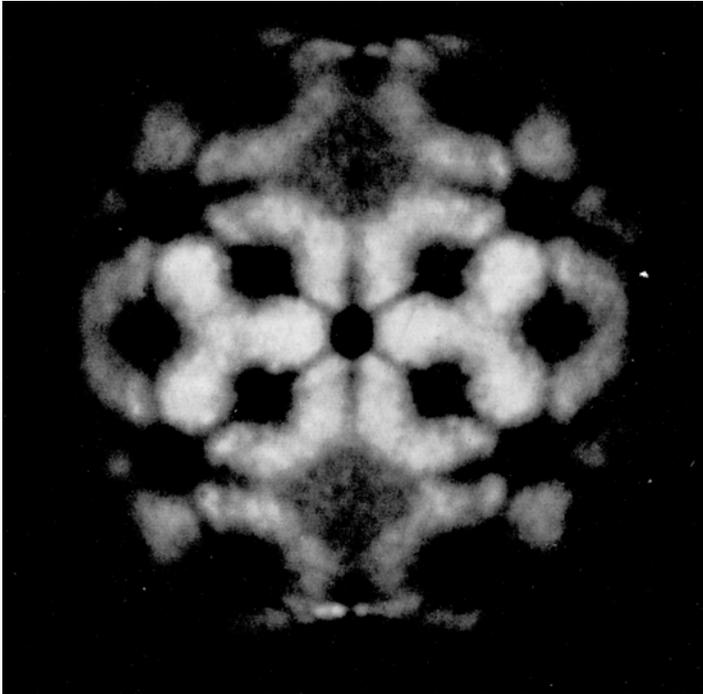


Abb. 12. Feldelektronenaufnahme einer Wolframspitze bei hohem Bedeckungsgrad mit Barium. Man beachte die zahlreichen, den Netzebenen entsprechenden dunklen Flecken, und die Zonenlinien, (Werkphoto LEYBOLD).

Es soll hier nicht übergangen werden, daß bei der Beobachtung von Bedeckungsvorgängen eine Reihe von Fehlermöglichkeiten auftreten können. Bei sehr hohen Feldern können auftretende Raumladungen das Bild verändern. P. WOLF (68) hat gezeigt, daß bei Feldern von $4 \cdot 10^6$ Volt/cm und darüber zusätzlich Gasmoleküle angelagert werden. Diese Erscheinung ist durch Kräfte zu erklären, die im inhomogenen Feld der Spitze auf influenzierte Dipole ausgeübt werden. KIRCHNER (37) erhält eine Abschätzung für die auftretenden Dipolmomente zu $4 \cdot 10^{-24}$ e.s.E., was als plausibler Wert erscheint. Besondere Vorsicht ist beim Vergleich der aus Bildänderungen gewonnenen Druckangaben mit Angaben des Ionisationsmanometers angebracht. Die verschiedenen Haftwahrscheinlichkeiten der Gase gegenüber der Wolfram-Spitze, die ver-

schiedenen Eichfaktoren, sowie die Anwesenheit von angeregten Atomen, die von der glühenden Kathode des Ionisationsmanometers herrühren, können einen Unterschied von mehreren Zehnerpotenzen für den kritiklosen Beobachter vortäuschen.

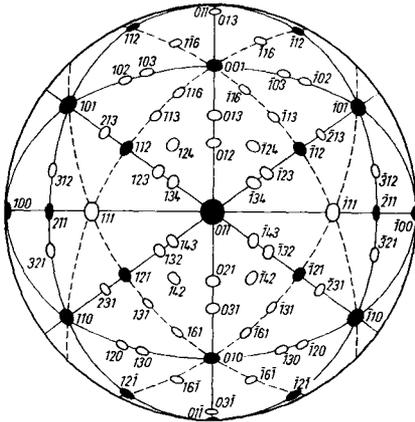


Abb. 13. Stereographische Projektion der Netzebenen einer Wolfram-Einkristallkugel (nach E. W. MÜLLER).

Abgesehen von dieser langsamen Veränderung des FEM-Bildes werden gelegentlich charakteristische Erscheinungen, die sog. Zweiteiler, Vierteiler und Ringe beobachtet. Bereits in den früheren Arbeiten von E. W. MÜLLER taucht die Vermutung auf, daß es sich hierbei um die Abbildung einzelner Moleküle handelt. P. WOLF (68) hat diese Frage näher untersucht und kommt in seiner Arbeit zu folgenden Schlüssen:

1. Durch Untersuchung von 50 in ihrer Struktur verschiedenen organischen Substanzen mit dem FEM wurde festgestellt, daß eine objekttreue Abbildung nicht erfolgt.

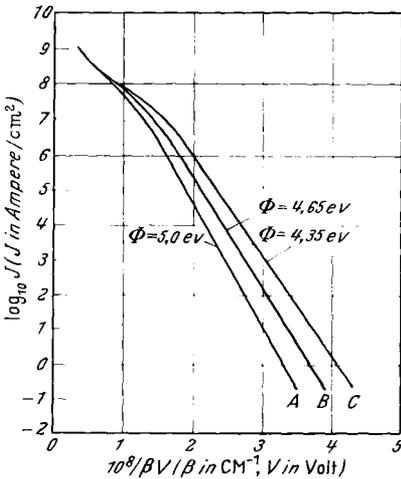


Abb. 14. Feldemissionsstrom gegen Feldstärke in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit nach der erweiterten Feldemissionstheorie von BARBOUR u. Mitarb. Das Zusammenlaufen der Kurven beruht auf dem Auftreten von Raumladungen.

Nahezu sämtliche molekularen Objekte werden als Zwei- und Vierteiler, oder bei Rotation als Ringe abgebildet.

2. Es handelt sich tatsächlich um einzelne Moleküle.

3. Die Abbildungsformen werden dadurch erklärt, daß die leicht polarisierbaren Adsorbenden im inhomogenen Feld der Spitze imrecht stehen, und die aus dem Metall austretenden, noch sehr langsamen Elektronen an den Molekülkanten gestreut werden. Siehe hierzu Abb. 16.

E. W. MÜLLER (45) gibt gegen diese Erklärung zu bedenken, daß Vierteiler von schief aufsitzenden Molekülen nach dem erwähnten

Mechanismus gelegentlich hohe Intensitätsunterschiede in den einzelnen „Kleblättern“ zeigen müßten, was jedoch nie zu beobachten sei. Die

stets gleich große Helligkeit der vier Teile führt MÜLLER zu der Vermutung, es könne eine Art „STERN-GERLACH-Versuch“ im Felde der adsorbierten Moleküle für das Auftreten der Vierteiler verantwortlich sein.

2. Adsorption und Platzwechsel.

Durch die Möglichkeit, einzelne atomare Objekte mit dem FEM zu beobachten, lassen sich die im theoretischen Teil geschilderten Überlegungen zu Platzwechsel und Oberflächenwanderung überprüfen. So hat M. DRECHSLER (17) durch lang dauernde Beobachtungen einzelner Beugungsscheibchen bei etwa 2%iger Bedeckung der Wolfram-Spitze Richtung und relative Häufigkeit von Platzwechselfvorgängen beobachtet. Man kann an Hand der Abb. 10, in der die Beobachtungen mit den theoretischen Erwartungen zusammen eingezeichnet sind, eine praktisch vollkommene Übereinstimmung feststellen.

Außer diesen direkten Beobachtungen einzelner Vorgänge lassen sich bei stärkeren Belegungen auch die Koeffizienten der Oberflächendiffu-

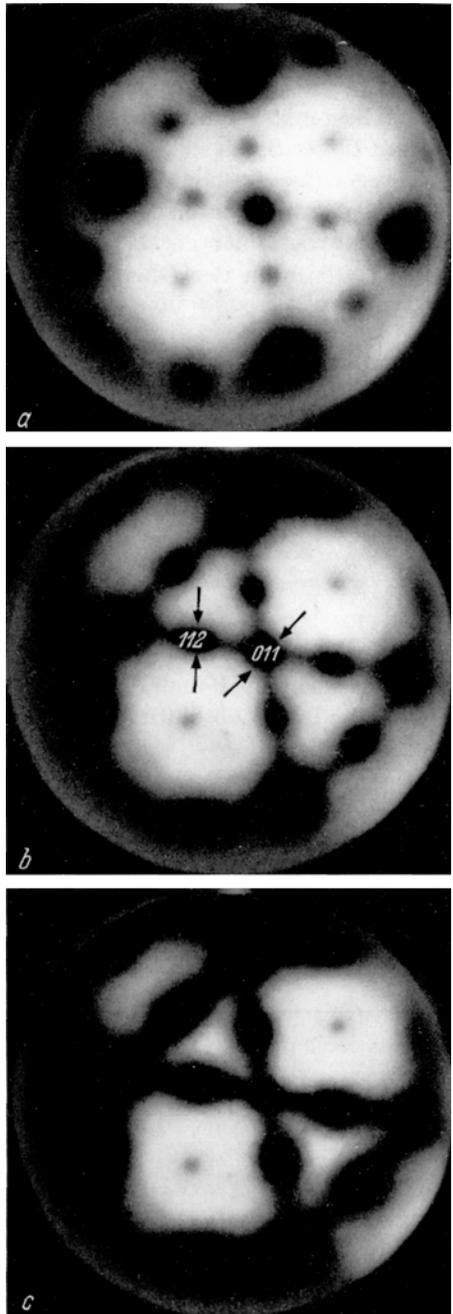


Abb. 15a—c. Bildänderungen bei Bedeckung der reinen Oberfläche mit Restgasen üblicher Zusammensetzung. Das „charakteristische Adsorptionsbild“ wird durchlaufen, falls definitionsgemäß die eingezeichneten Durchmesser des 112-Bereiches und des 011-Bereiches gerade gleich sind (bei $\sim 2 \cdot 10^{-6} T$) (nach DRECHSLER).

sion, ihre Temperaturabhängigkeit und damit auch die Aktivierungs- bzw. Platzwechselenergien ermitteln [s. Gl. (20) und (22)].

Man dampft hierzu bei niedriger Spitzentemperatur so viel Material halbseitig auf die Spitze auf, daß ein deutlich erkennbarer heller und scharf begrenzter Saum entsteht. Wird die Spitze nun erwärmt, so beginnt dieser Saum sich auf die noch unbedeckte Hälfte der Spitze hin zu bewegen (moving boundary). Kennt man die Vergrößerung des Gerätes, so kann man nun durch Messung der für eine bestimmte Wanderungsentfernung bei einer gegebenen Spitzentemperatur erforderlichen Zeit den Koeffizienten der Oberflächendiffusion für verschiedene Kristall-

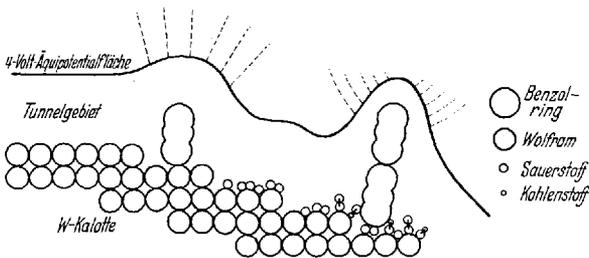


Abb. 16. Zur Deutung des Abbildungsmechanismus einzelner molekularer Objekte im FEM durch Streuung austretender Elektronen an den Molekülkanten (nach P. WOLF).

flächen ermitteln. Aus dem in Gl. (22) gegebenen Zusammenhang von Diffusionskoeffizient und Platzwechselwahrscheinlichkeit ergibt sich so eine Methode zur Absolutmessung der Platzwechselenergie auf einzelnen Kristallflächen.

In Tabelle 3 werden von DRECHSLER (16), (17) nach dem geschilderten Verfahren ermittelte Platzwechselenergien von Barium auf Wolfram mit den theoretisch zu erwartenden Werten (s. auch Tabelle 2) verglichen.

Tabelle 3. Platzwechselenergien auf Einkristallflächen für Ba auf W. In der Spalte 012_q ist die Energie bei Platzwechsel quer zu den Rillen angegeben.

[Nach M. DRECHSLER (18).]

Fläche	110	122	012	012 _q	111	001	112	123 (134)
Experimentell in eV (Mittelwerte)	≈ 0,20	0,24	0,50	1,45	0,50	0,66	≈ 0,76	(bei der schwach mit Sauerstoff bedeckten Fläche 0,31)
Theoretisch in eV	0,19	0,22	0,46	1,34	0,47	0,65	0,73	0,79

GOMER und WORTMAN (26) haben nach einem ähnlichen Verfahren die Platzwechselenergie für H₂ und O₂ auf Wolfram 011 gemessen. Hierbei wurde eine Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad beobachtet. So ergab sich für eine monomolekulare Lage bei H₂ 0,38 eV, bei O₂ 0,8 eV für die

Platzwechselenergie, während bei 10%iger Bedeckung 0,68 eV für H₂ und 1,27 eV für O₂ erhalten wurden.

Diese starke Abhängigkeit der Platzwechselenergie vom Bedeckungsgrad erklärt auch das Wandern des oben erwähnten Saumes mit scharfer Begrenzung, da „vorauswandernde“ Teilchen so lange viel fester gebunden werden, bis in ihrer Umgebung eine höhere Bedeckung entstanden ist. E. W. MÜLLER (45) beobachtet für Sauerstoff auf Wolfram, daß die erste Monolage praktisch ortsfest chemisorbiert wird, während die zweite Lage leicht beweglich, d. h. mit niedriger Platzwechselenergie angelagert wird. Diese zweite Lage beginnt schon oberhalb 40° K zu wandern und breitet sich dabei mit scharfer Kante über die untere Schicht aus.

In diesem Rahmen findet auch eine für die Reinigung von Oberflächen wichtige Tatsache eine zwanglose Erklärung. DRECHSLER (18) zeigt, daß ein monoatomarer Barium-Film erst bei 1500° K desorbiert wird. Wenn man zur Deutung dieser ungewöhnlich hoch erscheinenden Temperatur annimmt, daß der Desorption eine Oberflächendiffusion vorangehen muß, und wenn man für die im Innern des Filmes liegenden Barium-Atome, die sich relativ weit von den Wolfram-Atomen entfernen müssen, $\frac{2}{3}$ der Muldenenergie annimmt (1,4 eV), so ergeben sich tatsächlich Desorptionstemperaturen [Gl. (20)] von 1600° K. Ist der zusammenhängende Barium-Film erst einmal nennenswert gestört, so fällt die Platzwechselenergie rasch auf die flächenspezifischen Werte, und Diffusion und Desorption führen zu einem Abbau des monoatomaren Filmes in Bruchteilen von Sekunden, während die letzten Reste des Filmes erst bei Temperaturen zwischen 1800 und 1900° K desorbiert werden.

Auf Grund der geschilderten Eigenschaften hat das FEM zahlreiche Anwendungen zum Studium von Adsorptionserscheinungen, z. B. durch GOMER (23), (25), (26), und Oberflächenreaktionen gefunden. Hier seien nur die Arbeiten von R. KLEIN (38) erwähnt. Eine nähere Schilderung dieser Anwendungen läge jedoch abseits vom Gegenstand dieses Berichtes.

B. Interferenzversuche mit langsamen Elektronen.

Bei neueren Arbeiten über die Oberflächenstruktur von Germanium- und Titan-Einkristallen beobachteten FARNSWORTH, SCHLIER u. Mitarb. (22), daß beim Arbeiten mit langsamen Elektronen (250 eV) die charakteristischen Beugungsbilder nur nach Beschuß mit Argon-Ionen zu erhalten waren. Die Autoren deuten diesen Effekt als Einfluß adsorbierter Stoffe aus der Vakuumapparatur.

Etwa gleichzeitig untersuchten NEWMAN und PASHLEY (47) systematisch die Empfindlichkeit der Beugung langsamer Elektronen gegen sehr dünne Schichten auf der Oberfläche des untersuchten Materials.

Bei Elektronenenergien um 100 eV ergab sich eine Empfindlichkeit, die den Nachweis einer Belegung bis herab zu 1 Å Massendicke (ungefähr 30% Bedeckung) ermöglichte.

An Schichten von einigen Å Dicke eines Adsorbenden lassen sich noch Orientierungserscheinungen beobachten. So konnte gezeigt werden, daß z.B. Kupfer mit seiner (111)-Fläche parallel zur (111)-Fläche des Trägers aufwächst und daß zunächst in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von NOSSEK (s. Abschnitt V A, S. 692) getrennte Kristalle von etwa 60×12 Å entstehen. Die Gitterkonstante dieser ersten Kristalle weicht von den an größeren Objekten gewonnenen Röntgenwerten etwas ab.

SCHLIER und FARNSWORTH (56) haben nach Überwindung der Oberflächenverschmutzungen finden können, daß z.B. N_2 an Kupfer in einer Art kristallinen Phase monomolekular adsorbiert wird.

Diese Methoden scheinen bisher noch keine breitere Anwendung für das Studium adsorbierter oder chemisorbierter Schichten gefunden zu haben.

C. Die „Flash-filament“ Methode von APKER.

1. Allgemeine Tatsachen.

Vor Erfindung der BAYARD-ALPERT-Röhre hat APKER 1948 (2) den Versuch unternommen, aus der für den Aufbau einer Monolage erforderlichen Zeit ein Maß für den im Versuchsraum herrschenden Druck zu gewinnen.

Hierzu wurde in einer herkömmlichen Ionisationsmanometer-Triode ein zusätzlicher Glühdraht angebracht. Dieser Draht kann durch Erhitzen auf 1500° C (Molybdän) oder über 2000° C (Wolfram) von allen adsorbierten Gasen befreit werden. Nach einem ersten Ausglühen läßt man diesen Draht während einer gewissen Zeit Δt_k („Kaltzeit“) kalt bleiben und glüht danach wieder. Man beobachtet dabei am Ionisationsmanometer einen plötzlichen Druckstoß, der von den während der Kaltzeit am Draht adsorbierten und beim Glühen wieder frei gesetzten Gasteilchen herrührt. Trägt man die Höhe der beobachteten Druckstöße über der Kaltzeit auf, so erhält man eine Kurve, wie in Abb. 17 für einen extrem tiefen Druck von $2 \cdot 10^{-12}$ Torr gezeigt ist. Man erkennt klar, daß einem nahezu gradlinigen Anstieg der Druckstöße nach größeren Kaltzeiten ein Gebiet der Sättigung folgt. Die dem Knickpunkt entsprechende Kaltzeit Δt_m wird als diejenige Zeit betrachtet, die für den Aufbau einer monoatomaren Bedeckung erforderlich ist. Zahlenmäßig ergibt sich der Druck aus der in der Einleitung angeführten Faustregel. BECKER und HARTMANN (7) haben gezeigt, daß die mittlere Haftwahrscheinlichkeit für Stickstoff auf Wolfram 0,6 beträgt.

Diese Methode hat auf den ersten Blick den für eine zahlenmäßige Angabe von Drucken schwerwiegenden Nachteil, daß sie zwischen einzelnen Gasarten je nach deren Adsorbierbarkeit unterscheidet. So erscheint es nahezu selbstverständlich, daß mit der ALPERT-Röhre gemessene Drucke stets höhere Werte ergeben als die Flash-filament-Methode.

Es ist das Verdienst HAGSTRUMs, erkannt zu haben, daß gerade in diesem Verhalten eine zuverlässige Möglichkeit liegt, Aussagen über den wirklichen Bedeckungszustand bzw. Reinheitsgrad einer Oberfläche machen zu können.

So gibt HAGSTRUM (27) zwar noch Druckwerte in Torr an, bezieht sich aber für die Beurteilung der untersuchten Oberflächen ausschließlich auf Flash-filament-Beobachtungen und benutzt die Größe Δt_m als Maß für die Reinheit.

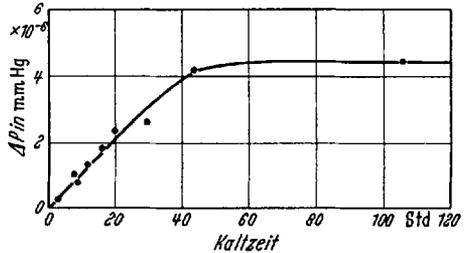


Abb. 17. Ausschläge Δp des Ionisationsmanometers gegen Kaltzeit Δt_k bei einem Flash-filament-Versuch, gemessen von HAGSTRUM. Die Kaltzeit von 40 Std entspricht etwa $5 \cdot 10^{-12}$ Torr Partialdruck adsorbierbarer Gase.

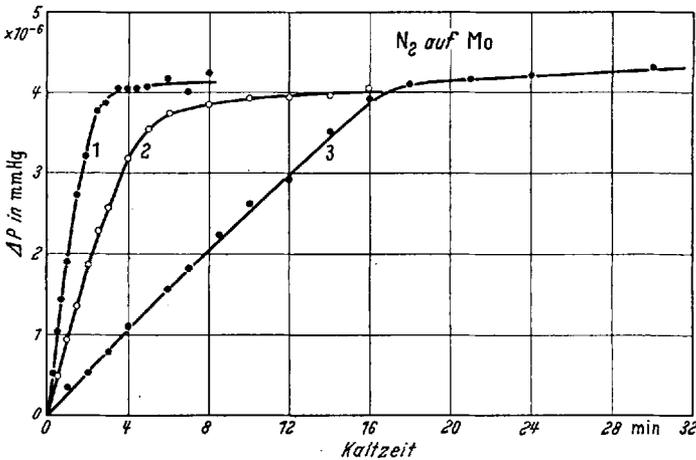


Abb. 18. Verlauf von Flash-filament-Messungen während langer Pumpzeiten an einem gewöhnlichen Vakuumsystem. Kurve 1: Gleichgewichtsdruck $1,5 \cdot 10^{-9}$ Torr, Kurve 2: Gleichgewichtsdruck $5 \cdot 10^{-9}$ Torr, Kurve 3: Gleichgewichtsdruck $1,8 \cdot 10^{-9}$ Torr (nach HAGSTRUM).

In Abb. 18 ist eine Reihe von Flash-filament-Messungen wiedergegeben, wie sie von HAGSTRUM in monatelangen Versuchen aufgenommen wurden. Es ist deutlich zu erkennen, wie während der langen Pumpzeiten der Partialdruck der adsorbierten Gase abnimmt.

Der Einfluß des in den Gefrierfallen verwendeten Kältemittels ist aus den Kurven der Abb. 19 zu ersehen. Aus dieser Abbildung wird eine

Abschätzung der Haftwahrscheinlichkeit für Quecksilber an Wolfram zu etwa 0,01 erhalten.

Eine überaus interessante Erweiterung der APKERSchen Methode ist von J. P. MOLNAR¹ 1953 angegeben worden. Durch eine Konstant-

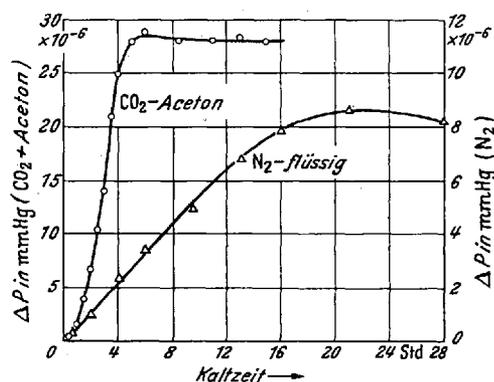


Abb. 19. Bestimmung des Endvakuum nach der Flash-filament-Methode bei Kühlung der Fallen mit CO₂ bzw. flüssigem Stickstoff (nach HAGSTRUM).

Stromquelle für die Fadenheizung wird die Erwärmungszeit für den Glühdraht etwas verlängert und der Zeitverlauf des Druckstoßes auf einen Kathodenstrahloszillographen verfolgt. Während so die vertikale Ablenkung etwa proportional der Gasabgabegeschwindigkeit ist, wird die Horizontalablenkung proportional dem Widerstand des Glühdrahtes und damit auch etwa propor-

tional dessen Temperatur gemacht. Diese Methode wurde von HICKMOTT und EHRLICH (36) zu einem sog. Adsorptionsspektrographen ausgebaut. (Siehe nächster Abschnitt.)

2. Adsorption zweiatomiger Gase an Wolfram.

Wenn man versucht, den Druckstoß der Flash-filament-Methode zeitlich aufzulösen, beobachtet man kurz dauernde Unregelmäßigkeiten, die verschiedenen Druckanstiegsgeschwindigkeiten trotz gleichmäßig steigender Drahttemperatur entsprechen. Es liegt nahe, diese Erscheinung mit verschieden fester Adsorptionsbindung der Gasteilchen an die Drahtoberfläche in Zusammenhang zu bringen.

Mit dem oben erwähnten „Adsorptionsspektrometer“ glauben EHRLICH und HICKMOTT (36) insgesamt vier verschiedene Adsorptionzustände von zweiatomigen Molekülen an Wolfram zu erkennen. Diese Zustände werden wie folgt charakterisiert:

1. Chemische Adsorption stabil bis zu 1400° K (N₂), Bezeichnung: β.
2. Schwache chemische Adsorption stabil bis etwa 400° K (N₂), Bezeichnung: α.
3. und 4. Physikalische Adsorption nur unter 200° K nennenswert besetzt.

Diese Zustände werden außer für N₂ auch für CO und H₂ beobachtet. Eine Vorstellung von der Untersuchungsmethode mögen die Bilder der

¹ Bemerkung bei HAGSTRUM (31).

Abb. 20 geben. Beginnend bei einer Temperatur von 80° K wird der Glühdraht bis 1800° K aufgeheizt (Widerstand → Temperatur: horizontale Achse). Der im Ionisationsmanometer fließende Ionenstrom, entsprechend der Gasabgabe, wird als Ordinate aufgeschrieben. Man erkennt deutlich zwei Desorptionsmaxima, die entsprechend der obigen Klassifikation mit α und β bezeichnet sind. Durch systematische Variation der Kaltzeiten, der Gasdrucke und der Temperaturen können weiter-

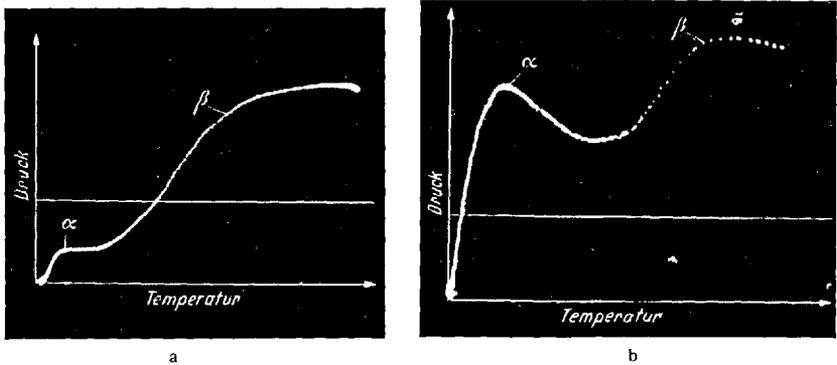


Abb. 20 a u. b. Aufnahmen mit dem „Adsorptionsspektrometer“. a Desorption von CO auf Wolfram, Temperaturbereich 80 bis 2200° K. b Desorption von Wasserstoff auf Wolfram, Temperaturbereich 80 bis 1800° K. Mit α und β sind zwei verschiedene Sorptionszustände gekennzeichnet (nach HICKMOTT und EHRLICH).

hin Aussagen gewonnen werden, welcher der Zustände zuerst besetzt wird, ob Übergänge von einem Zustand in den anderen stattfinden können, kurzum, die Kinetik eines solchen Adsorptionssystems ist zugänglich.

Eine endgültige Deutung der Ergebnisse, vor allem der Zusammenhang mit den Beobachtungen am FEM, ist noch abzuwarten.

V. Einzelergebnisse.

A. Elektrische Leitfähigkeit.

1. Metallische Leiter.

R. NOSSEK (48) hat die in Abschnitt III, B, auf S. 673 beschriebene Weglängentheorie der metallischen Leitfähigkeit an reinsten Aufdampfschichten von Kalium untersucht. Die Schichten wurden mit Aufdampfgeschwindigkeiten der Größenordnung 10 Å pro Minute auf einem feuerpolierten Träger aus Duranglas hergestellt. Alle Versuche wurden um 10^{-9} Torr durchgeführt. Gemessen wurden Widerstand und Temperaturkoeffizient der Aufdampfschicht in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Abb. 21 zeigt den Verlauf des Widerstandes über der Schichtdicke und die in Abschnitt III, S. 674 erwähnte Einteilung in vier Bereiche. Das OHMSche Gesetz ist bei solchen reinsten Schichten erfüllt, wie aus

Abb. 22 entnommen werden kann. Interessanterweise zeigten die untersuchten Schichten während der Versuchsdauer *keine* Strukturveränderungen.

Den Verlauf des Widerstandes im ersten Bereich (Inselstruktur, Stromleitung durch Tunneleffekt) zeigt Abb. 23 in Abhängigkeit vom Be-

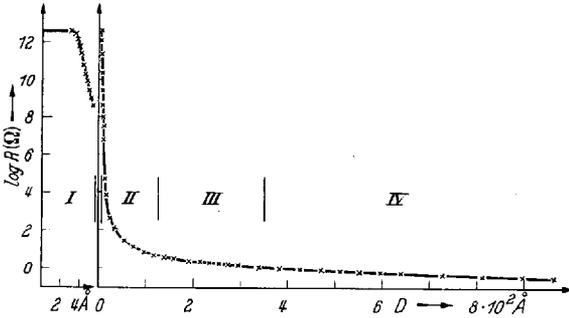


Abb. 21. Der Widerstand R einer Kalium-Schicht bei 90°K als Funktion der Schichtdicke, unterteilt in die Bereiche: I. Bis zu einer monoatomaren Schicht [Gl. (14)], II. Schichtdicke noch in der Größenordnung der Oberflächenrauigkeit (s. Abb. 16), III. Gültigkeit der einfachen CHAMBERSCHEN Näherungsformel [Gl. (16)], IV. Gültigkeit der Gl. (13) (nach NOSSEK).

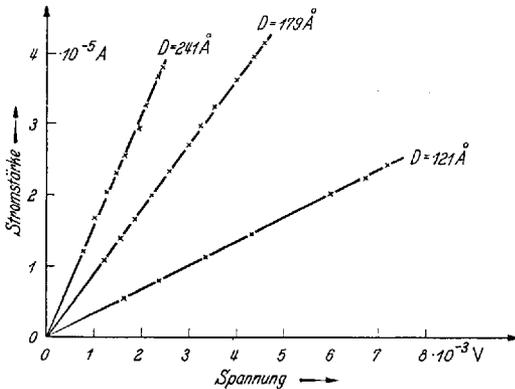


Abb. 22. Kennlinien dreier reiner Kalium-Schichten verschiedener Schichtdicke bei 90°K (nach NOSSEK).

deckungsgrad. Die eingezeichnete Gerade, die Gl. (14) bei Berücksichtigung von Gl. (15) entspricht, zeigt die gute Darstellung der Meßergebnisse durch die in Abschnitt III, S. 673 geschilderten Vorstellungen.

In Abb. 24 werden die gemessenen Temperaturkoeffizienten der Aufdampfschichten (Kreuze) mit den aus der Weglängentheorie für das massive Metall folgenden Werten (ausgezogene Kurve) verglichen. Nicht nur Vorzeichen, auch der Absolutwert des Temperaturkoeffizienten jener wirklich reinen Kaliumschichten entsprechen denen des massiven Metalles. Diese Ergebnisse können zumindest für einwertige Metalle als repräsentativ angesehen werden. Während so im

Gegensatz zu vielen früheren Arbeiten die unter extrem reinen Bedingungen hergestellten Aufdampfschichten in ihrem elektrischen Verhalten dem massiven Metall entsprechen, konnte durch Verschlechterung des Vakuums der zunächst positive Temperaturkoeffizient zu Null und später sogar negativ gemacht werden.

Diese Beobachtung ist ein ungewöhnlich deutliches Beispiel für den Einfluß von adsorbierten Gasen auf die Eigenschaften dünner Schichten. So führt NOSSEK dann auch die von anderen Autoren häufig beobachteten

Halbleiterscheinungen an metallischen Aufdampfschichten auf Verunreinigungen durch Adsorption aus dem Restgas zurück.

W. REYNOLDS und R. STILLWELL (51) haben an 100 bis 2000 Å dicken Cu- und Ag-Schichten zwar schnell ablaufende Widerstandsänderungen beobachtet, die als Strukturänderungen angesprochen werden, konnten aber ebenfalls die Weglängentheorie bestätigen.

Da die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit dünner Schichten, besonders der Übergangsmetalle, mit der Adsorption von Gasen von großer Bedeutung für katalytische Fragen (s. Abschnitt III, A S. 670) ist, sind eine große Reihe von Arbeiten zu dieser Frage veröffentlicht worden. Besonders wichtig sind darunter die Arbeiten über die Adsorption von Wasserstoff an Nickel geworden.

SUHRMANN und seine Schule [z. B. (59)] arbeiten mit sehr dünnen Nickelschichten bei Drucken um 10^{-6} Torr. Dabei ergibt sich eine nicht momentan verlaufende Vergrößerung des elektrischen Leitwertes mit der Wasserstoffadsorption, die als Elektronenübergang vom Wasserstoff zum Nickel gedeutet wird. (Über das daraus folgende Oberflächenpotential s. Abschnitt V, B, S. 702.)

BROEDER, VAN REYEN, SACTLER und SCHUIT (11) und H. SACTLER (53) finden bei den gleichen Versuchen, die aber unter extremer Reinheit (Drucke unter 10^{-9} Torr) durchgeführt wurden, eine Abnahme des Leitwertes bei Wasserstoffadsorption. An absichtlich verunreinigten Nickelschichten (Aufdampfen bei 10^{-6} Torr) ergibt sich jedoch eine Zunahme des Leitwertes.

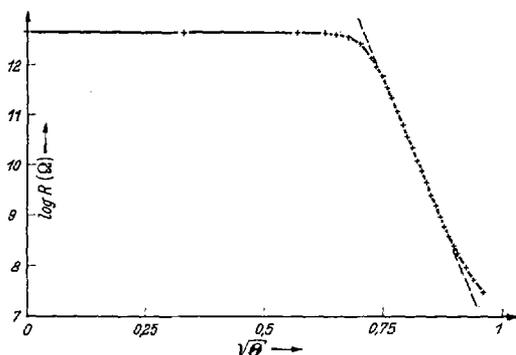


Abb. 23. Widerstand R einer bei 90° K entstehenden Kaliumschicht als Funktion der Bedeckung θ . Eingezogene Gerade nach Gl. (14) (nach NOSSEK).

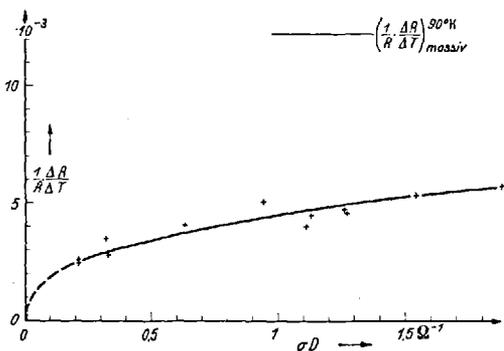


Abb. 24. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes dünner Kaliumschichten als Funktion der Flächenleitfähigkeit im Schichtdickenbereich 0 bis 700 Å nach Messungen an vielen Schichten (nach NOSSEK).

Besonders interessant ist der Umstand, daß die im Höchstvakuum hergestellten Schichten ihren Leitwert durch Adsorption von H_2 bei etwa 10^{-7} Torr momentan und ohne ersichtliche Aktivierungsenergie

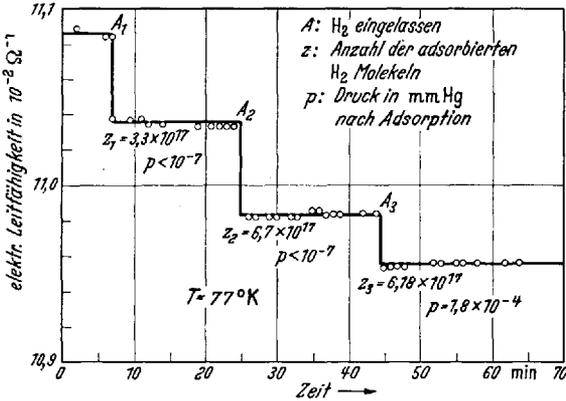


Abb. 25. Einfluß der Adsorption von Wasserstoff auf den elektrischen Leitwert eines reinen Nickelfilmes (nach SACHTLER).

verkleinern (Abb. 25), während die unreine Nickelschicht ihren Leitwert etwa nach einer Exponentialfunktion langsam vergrößert (Abb. 26).

Der erstere Umstand entspricht einer Belegung mit hoher Haftwahrscheinlichkeit innerhalb weniger Sekunden (Ausbildungszeit einer

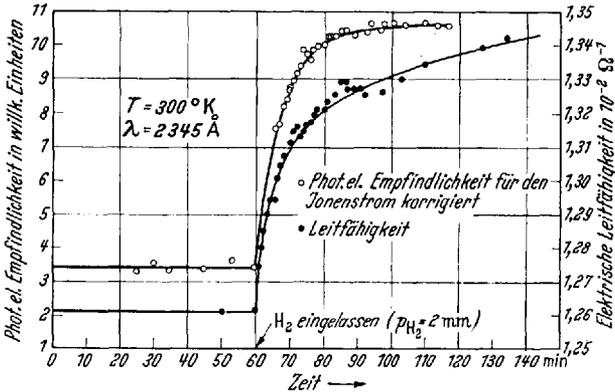


Abb. 26. Einfluß der Adsorption von Wasserstoff auf Photoeffekt und elektrische Leitfähigkeit von Nickelfilmen, die unter unzureichendem Vakuum (10^{-6} Torr) aufgedampft wurden, also zwangsläufig vorbelegt waren (nach SACHTLER).

Monolage bei 10^{-7} Torr) in Übereinstimmung mit den feldelektronenmikroskopischen Ergebnissen. Im Gegensatz dazu entspricht der Vorgang an der unsauberen Schicht möglicherweise einem aktivierten Austauschprozeß zwischen Gasphase und einer Vorbelegung der Metallschicht.

In welchem Umfange die häufig beobachteten „Alterungen“ oder Strukturumwandlungen dünner Metallschichten, zumindest soweit sie den elektrischen Widerstand beeinflussen, auf solche Verunreinigungen zurückzuführen sind, erscheint zur Zeit als offene Frage.

Bereits seit längerer Zeit ist bekannt, daß die Leitfähigkeit dünner Schichten für Wechselstrom mit steigender Frequenz zunimmt. Diese Erscheinung wurde früher als kapazitiver Kurzschluß an den Korngrenzen der Schichten gedeutet. BROUDY und LEVINSTEIN (12) haben diesen Effekt näher durchgerechnet und sind zu dem Schluß gekommen, daß ein kapazitiver Kurzschluß an den Korngrenzen die Beobachtungen nicht zu erklären vermag. Es wird gezeigt, daß bereits eine vollkommen homogene Widerstandsschicht einen geringen Abfall des Widerstandes mit steigender Frequenz einfach wegen ihrer Eigenkapazität aufweisen muß. Die Autoren kommen dann zu der Annahme, daß die häufig beobachteten weit stärkeren Effekte auf Inhomogenitäten makroskopischer Größenordnung zurückzuführen sind, die man sich ähnlich, Abb. 6, nur in größerem Maßstab vorstellen kann. Die Autoren führen eine Reihe von anormalen Beobachtungen an dünnen Schichten auf solche Inhomogenitäten zurück und empfehlen geradezu die Messung des Frequenzganges des Widerstandes zur Beurteilung gegebener Schichten auf Inhomogenitäten¹.

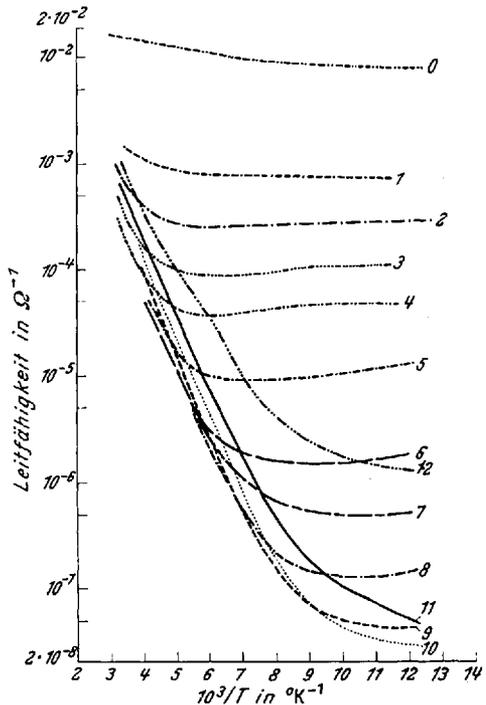


Abb. 27. Leitfähigkeit von Pb—Te-Schichten als Funktion der Temperatur. Parameter: Anzahl der angewendeten Sauerstoffimpulse (nach LEVINSTEIN und BODE).

2. Halbleiter.

Für eine Reihe von Halbleitern ist in letzter Zeit der Einfluß von adsorbiertem Sauerstoff auf die elektrische Leitfähigkeit und andere Eigenschaften ausführlich untersucht worden. Bei diesen Versuchen

¹ Für den allgemeinen Stand der Kenntnis der Physik dünner Schichten sei auf die Monographie von H. MAYER verwiesen.

wurde meist bei Totaldrücken zwischen 10^{-7} und 10^{-6} Torr gearbeitet. Da die zu beschreibenden Effekte aber allem Anschein nach für den Sauerstoffpartialdruck spezifisch sind, waren diese Drücke doch ausreichend, um eine Änderung der Verhältnisse während der Versuchszeiten auszuschließen.

Sehr ausführliche Untersuchungen sind von H. LEVINSTEIN u. Mitarb. (8) über den Einfluß der Sauerstoffadsorption auf die elektrischen

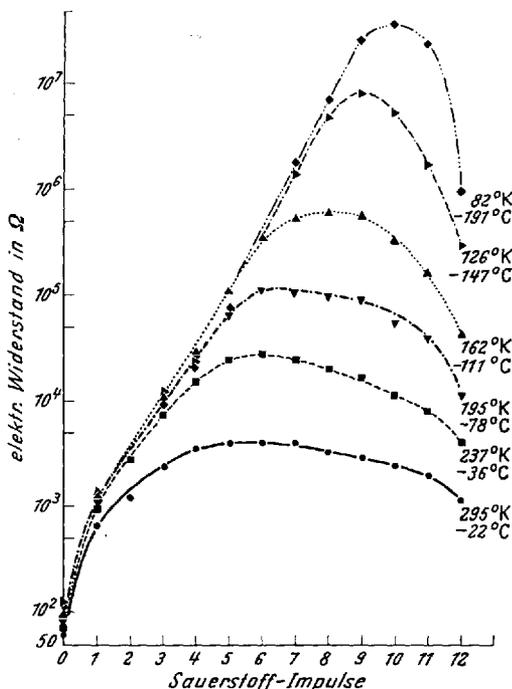


Abb. 28. Leitfähigkeit von Pb-Te-Schichten für verschiedene Temperaturen als Funktion der Anzahl eingelassener Sauerstoffimpulse (nach LEVINSTEIN und BODE).

Durch Erhitzen der sauerstoffbehandelten Schichten auf 600°K werden die anfänglichen Verhältnisse wieder hergestellt, d. h. der Sauerstoff wird desorbiert.

Die Ergebnisse einer solchen Meßreihe zeigen die Abb. 27 und die daraus durch Umzeichnung gewonnene Abb. 28. Nach dem gleichen Prinzip wurden Messungen der Thermokraft (Abb. 29) und der Photoleitfähigkeit (Abb. 30) durchgeführt.

Aus Abb. 29 entnimmt man, daß der Leitfähigkeitsmechanismus zwischen dem 4. und 6. Sauerstoffimpuls vom ursprünglichen n -Typ in den p -Typ umschlägt.

¹ Man vgl. die hier gemachte Beobachtung eines sprunghaften Vorganges mit den Beobachtungen von SACHTLER (53) und der Abb. 25.

Eigenschaften von PbTe veröffentlicht worden. Filme von PbTe wurden bei Restgasdrücken unter 10^{-7} Torr aufgedampft. Dann wurde Sauerstoff in Form kurz dauernder Impulse von einigen 10^{-3} Torr bei laufender Pumpe zugegeben. Der Widerstand der Filme erhöht sich bei Sauerstoffzugabe sprunghaft (keine beobachtbare Aktivierung¹) und verringert sich beim Herunterpumpen auf den ursprünglichen Druck nur geringfügig, wobei rasch ein stabiler Zustand erreicht wird. Nach jedem Sauerstoffimpuls wird die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes zwischen 80 und 295°K gemessen.

Diese Vorgänge kann man folgendermaßen erklären: Der Film ist zunächst durch Überschuß von Pb-Atomen *n*-leitend mit einer sehr hohen Elektronendichte von 10^{18} freien Elektronen pro cm^3 . Die Niveaus der überschüssigen Pb-Atome liegen dicht unter dem Leitfähigkeitsband. Überschüssige Te-Atome bzw. Pb-Fehlstellen liegen über dem Valenzband. Der Film enthält eine große Zahl von Elektronenfallen, die anfänglich alle gefüllt sind.

Bei Adsorption von Sauerstoff wird die Elektronendichte im Leitfähigkeitsband durch die als zusätzliche Fallen wirkenden O-Atome

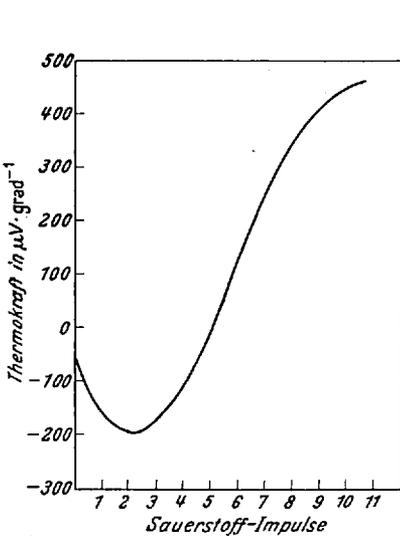


Abb. 29. Gang der Thermospannung über eine Pb-Te-Schicht als Funktion der eingelassenen Sauerstoffimpulse (nach LEVINSTEIN und BODE).

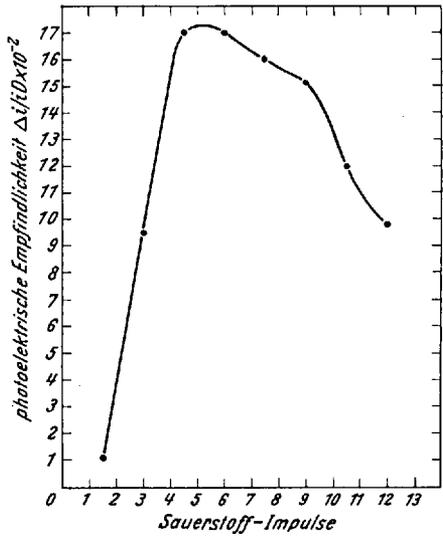


Abb. 30. Gang der Photoleitfähigkeit als Funktion der eingelassenen Sauerstoffimpulse (nach LEVINSTEIN und BODE).

verringert und der Widerstand zunächst vergrößert. Bei zunehmender Sauerstoffadsorption kann dann der ganze Leitfähigkeitscharakter in den *p*-Typ (Löcherleitung) umschlagen (Abb. 28 und 29).

Ebenso verringert sich zu Beginn der Sauerstoffbeladung die Dunkelleitfähigkeit durch die Verringerung der negativen Träger. Damit steigt bei gleichbleibender Trägererzeugung durch Licht die als $(I_1 - I_0)/I_0$ definierte Empfindlichkeit der Photoleitung (I_0 Dunkelstrom, I_1 Strom bei Belichtung). Wird immer mehr Sauerstoff adsorbiert, so muß mit der Leitfähigkeit auch der Dunkelstrom wieder ansteigen und damit die Empfindlichkeit abnehmen (Abb. 30).

Der Übergang der Schicht von *n*- zu *p*-Leitung wird nicht über die ganze Schicht gleichmäßig oder gleichzeitig erfolgen. Es können *n*-leitende Bezirke neben solchen bestehen, die *p*-Charakter tragen, was durch

Abtasten der Filme mit einem feinen Lichtstrahl und Aufzeichnung der auftretenden Photospannungen nachgewiesen werden kann.

G. HEILAND (34) kommt bei seiner Untersuchung des Sauerstoffeinflusses auf die Oberflächenleitfähigkeit von ZnO-Einkristallen zu ähnlichen experimentellen Ergebnissen und ähnlichen Deutungen (siehe Abschnitt III, B, S. 676). Eine bei dieser Arbeit während der Bestrahlung mit 1000 eV-Elektronen beobachtete langsame Abnahme des Leitwertes der Kristalloberfläche wird als Folge der Adsorption möglicherweise angeregter Teilchen aus dem Restgas gedeutet. Ähnliche Beobachtungen hat MUSCHEID (44) an Kadmiumsulfid, ebenfalls mit O₂ gemacht.

E. N. CLARKE (14) hat analoge Versuche mit *n*-Germanium durchgeführt. Auch hier wird die Leitfähigkeit dünner *n*-Germanium-Einkristallscheiben durch O₂-Adsorption stark verringert, beim Ausheizen wieder erhöht. An *p*-leitendem Germanium tritt der Effekt in umgekehrtem Sinne auf, was nach den oben geschilderten Vorstellungen leicht einzusehen ist.

In diesem Zusammenhang soll noch auf die Arbeit von H. BALDUS (3) verwiesen werden, wonach Einkristalle aus *n*-Germanium dünne, *p*-leitende Oberflächenschichten aufweisen können. Damit ist es denkbar, daß, zumindest bei Einkristallen von *n*-Germanium, auch Oberflächeneffekte beobachtet werden können, die *p*-Germanium zuzuschreiben sind. Eine in diesem Sinne deutbare Beobachtung hat E. N. CLARKE (14) mitgeteilt.

B. Elektronen-Austrittsarbeit und Oberflächenpotential.

1. Ergebnisse von lichtelektrischen und elektrischen Meßmethoden.

Wie im Anschluß an Gl. (3), S. 670 angedeutet wurde, ist die Kenntnis von Austrittsarbeit und Kontakt- bzw. Oberflächenpotential von großer Bedeutung für die Beurteilung der Bindungsverhältnisse adsorbierter Teilchen. Über die Zusammenhänge haben kürzlich SUHRMANN (60), ELEY (21) und WEISZ (67) eingehend berichtet.

Die Änderung der thermischen Austrittsarbeit von Wolfram mit der Gasbeladung ist seit LANGMUIR bekannt und war unter anderem das erste Anzeichen für die Erreichbarkeit immer tieferer Drucke¹.

Für chemische Fragestellungen hat jedoch die lichtelektrisch meßbare Austrittsarbeit eine größere Bedeutung erlangt. H. MAYER, R. NOSSEK und H. THOMAS (41), (61) haben die für solche Untersuchungen wichtige Grundlage, den Verlauf des Photoeffektes mit der Schichtdicke, unter reinsten Bedingungen untersucht. Abb. 31 zeigt den Verlauf des lichtelektrischen Effektes beim Aufbau einer reinsten Kalium-Schicht (Technik s. Abschnitte II, A, S. 659 und V, A, S. 691), ausgehend vom

¹ Siehe Fußnote 1 auf S. 660.

Bedeckungsgrad Null und bei Bestrahlung mit weit von der Grenzwellenlänge und jeder Selektivität des Kaliums entferntem Licht.

Der lichtelektrische Effekt ist bereits bei einer Schichtdicke von etwa drei Atomlagen voll ausgebildet und ändert sich nicht mehr bis zu so großen Schichtdicken, daß man praktisch von massivem Metall sprechen kann.

Das bei einer Bedeckung von etwa 0,5 auftretende Maximum kommt wie folgt zustande: Schon vor Erreichen der Grenzbedeckung¹ werden Photoelektronen aus den auf der Oberfläche sitzenden Kalium-Atomen ausgelöst. Wegen der noch fehlenden Leitfähigkeit der Aufdampfschicht, fließt aber noch kein Photostrom, sondern die Oberfläche wird positiv aufgeladen.

In dem Augenblick des Einsetzens der metallischen Leitung bei steigender Schichtdicke werden die fehlenden Elektronen nachgeliefert und als Stromspitze angezeigt.

Ein völlig anderes Bild zeigt Abb. 32. Hier wird Licht in der Nähe der Grenzwellenlänge eingestrahlt. Der niedrige Wert des Photostromes, der dem Wert des kompakten Metalles bei dieser Wellenlänge entspricht, wird auch hier schon bei 3 bis 4 Atomlagen angenommen. Das bei einem Bedeckungsgrad von nahe unter Eins auftretende Maximum wird einer selektiven Lichtabsorption von Kalium-Atomen zugeschrieben, deren Term-Werte durch die Adsorption auf der Unterlage verschoben sind.

SUHRMANN hat 1952 eine zur Beobachtung von Änderungen der lichtelektrischen Austrittsarbeit bei Adsorption und Chemisorption speziell geeignete Meßzelle (Abb. 33) beschrieben. Die zu untersuchende Schicht kann im Vakuum durch Aufdampfen hergestellt und unter relativ sauberen Bedingungen untersucht werden.

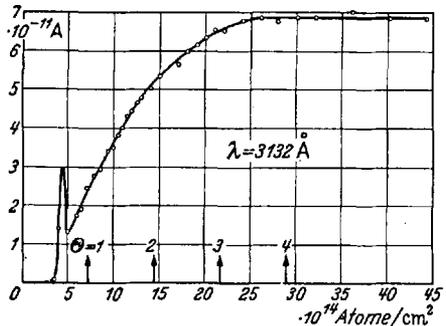


Abb. 31. Verlauf des lichtelektrischen Stroms für $\lambda = 3132 \text{ \AA}$ und Kalium bis zu Schichtdicken von 6 Atomlagen (nach H. MAVER und NOSSEK).

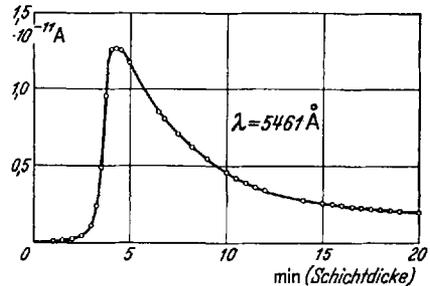


Abb. 32. Verlauf des lichtelektrischen Stroms für Licht nahe der Grenzwellenlänge bis zu etwa drei Atomlagen (nach H. MAVER und NOSSEK).

¹ Beginn der elektrischen Leitfähigkeit, vgl. Abb. 23.

PERRY und BRADY (50) haben eine ähnliche Zelle mit näherungsweise kugelsymmetrischem elektrischem Feld angegeben¹. Die Autoren haben mit dieser Zelle den Einfluß der Gasbeladung aus dem Restgas der Vakuumapparatur auf die lichtelektrischen Eigenschaften von aufgedampften Aluminium-Schichten untersucht. Es ergab sich eine Erhöhung der Austrittsarbeit mit dem Alter des Filmes (entsprechend der Gasbeladung) bis zu 10% und eine Vergrößerung der Mengenkonstante um 3%.

B. CARDWELL (13) hat gefunden, daß die lichtelektrische Austrittsarbeit an reinstem Eisen erst nach sehr langer Entgasung mit $4,70 \pm 0,1$ eV

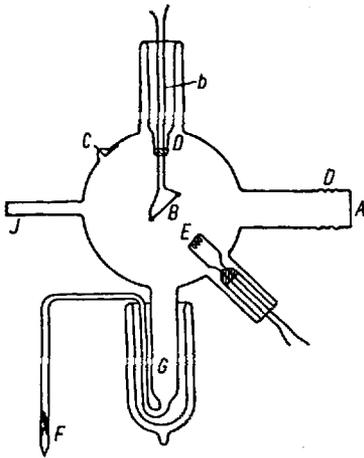


Abb. 33. Photozelle zur Beobachtung der lichtelektrischen Austrittsarbeit an Metallschichten bei Adsorption von Gasen. A Quarzfenster, B zu untersuchende Oberfläche, E Heizwendel zum Verdampfen der zu untersuchenden Metalle (nach SUHRMANN).

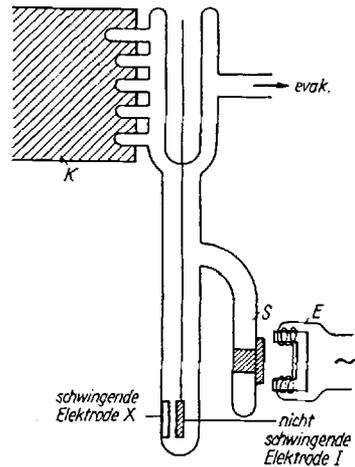


Abb. 34. Kondensatormethode zur Messung von Voltaspannungen nach P. MIGNOLET. E Elektromagnet zur Anregung der aus dem Glasrohr gebildeten Stimmgabel S, K starre Aufhängung in großem Eisenklotz (nach MÖHRING).

stabil wird. An den Phasenumwandlungspunkten wurden Sprünge in der Austrittsarbeit beobachtet. Der von CARDWELL angegebene Wert wurde von MATHUR² mit 4,76 eV innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt.

Die lichtelektrische Methode liefert, wie gezeigt wurde, die Austrittsarbeit und die Mengenkonstante. Bei Messung vor und nach Gasbeladung erhält man eine dem Oberflächenpotential entsprechende Differenz [z. B. SUHRMANN (60), ELEY (21)]. Bei Austrittsarbeiten oberhalb 5,6 eV, entsprechend einer langwelligen Grenze von 2200 Å, wird diese Methode wegen der zunehmenden Lichtabsorption der vakuumtechnisch brauchbaren Fenstermaterialien schwierig anwendbar.

Die für chemische Fragestellungen interessierende Differenz der Austrittsarbeiten vor und nach Adsorption, das Oberflächen- oder

¹ Persönliche Mitteilung.

² MATHUR: Proc. nat. Inst. Sci. India 19, 165—168 (1953).

Kontaktpotential läßt sich nach einer Reihe von Methoden direkt messen, die K. MÖHRING (43) ausführlich referiert hat. Für Anwendungen im höchsten Vakuum kommen vorzugsweise der Schwingkondensator in der Bauart von MIGNOLET und das Magnetron von OATLEY in Betracht.

Diesen Methoden haftet jedoch eine prinzipielle Schwierigkeit an: Gemessen wird das statische elektrische Potential der zu untersuchenden Oberfläche, deren Potential man als bekannt ansetzen muß. Das Potential dieser zweiten Fläche darf sich also bei Gasbeladung nicht, oder nur in genau bekannter Weise ändern, eine Bedingung, über die nicht leicht Klarheit zu gewinnen ist.

In Abb. 34 ist der von MIGNOLET (42) angegebene Schwingkondensator dargestellt. Ein Elektromagnet E erregt das U-förmig gestaltete Glasrohr zu Stimmgabelschwingungen. Die zu untersuchende Oberfläche ist als schwingende Elektrode ausgebildet und mit der Innenwand des einen Stimmgabelschenkels starr verbunden. Die andere, durch die Art der Aufhängung feststehende Kondensatorplatte, bildet die Bezugsoberfläche. Die durch die Relativbewegung der beiden Platten entstehende, dem Kontaktpotential entsprechende Wechselspannung in der Eigenfrequenz der Stimmgabel, wird in bekannter Weise verstärkt und gemessen. MIGNOLET hat einige Ergebnisse seiner Anordnung mit thermisch ermittelten Austrittsarbeiten verglichen und findet gute Übereinstimmung.

Es sei noch erwähnt, daß MIGNOLET (42) im Rahmen dieser Arbeiten eine Beziehung zwischen Oberflächenpotential und Adsorptionswärme erhält, derzufolge die Änderungen der beiden Größen einander proportional sind, d. h. $\Delta \Phi \approx \Delta q$. Diese zunächst für negative Schichten von Wasserstoff auf W, Fe und Ni gemachte Beobachtung scheint sich auch auf positive Schichten von Alkalimetallen ausdehnen zu lassen¹.

Eine ähnliche Anordnung hat H. P. MYERS (46) zur Bestimmung der Volta-Spannung von Silber gegen Kupfer bei 10^{-8} Torr benützt. (Ag + 0,258 \pm 0,03 V gegen Kupfer.)

OATLEY² hat eine Art Magnetron zur Messung des Kontaktpotentials angegeben. Die wesentlichen Teile sind eine Diode mit zylindrischer Anode in einem achsenparallelen Magnetfeld. Steigert man die magnetische Feldstärke über einen bestimmten Wert, so reißt der Anodenstrom plötzlich ab, weil die Ablenkung der Elektronen von ihrer ursprünglich radialen Bahn so stark wird, daß sie die Anode nicht mehr erreichen können. Diese Abreißfeldstärke ist eine Funktion der Anodenspannung und des Kontaktpotentials zwischen Anode und Kathode. Bei dieser Methode ist das Bezugspotential wegen der hohen Temperatur der

¹ HIGUCHI, J., T. REE u. H. EYRING: J. Amer. chem. Soc. **77**, 4969 (1955).

² OATLEY: Proc. Roy. Soc. [London] [A] **155**, 218 (1936). — Proc. Phys. Soc. **51**, 518 (1939).

Wolfram-Kathode besser definiert, jedoch dürfte die Wärmestrahlung der Kathode und das Auftreten von angeregten Atomen oder Molekülen nicht immer ohne Rückwirkung auf die Gasbeladung der Anode bleiben.

In den folgenden Tabellen sind einige Ergebnisse der bisher aufgeführten Methoden zusammengestellt. Wie man sieht, variieren die Ergebnisse in einem gewissen Grade mit dem jeweiligen Experimentator (Tabelle 4). Die ersten beiden Werte für an Wolfram adsorbierten Wasserstoff sind ältere Angaben. Die in letzter Zeit gemessenen Werte der zweiten Gruppe sind jedoch weitgehend gleich. Der Wert von E. W. MÜLLER stammt aus weiter unten zu besprechenden Arbeiten mit dem FEM und

Tabelle 4. *Das Oberflächenpotential von Wasserstoff auf Wolfram und Nickel.*

System	Oberflächenpotential in Volt	Autor
W-H	- 1,26	BOSWORTH, RIDEAL (1937)
	- 1,12	BOSWORTH (1939)
	- 0,65	MIGNOLET (1952)
	- 0,48	MIGNOLET (1955)
	- 0,43	E. W. MÜLLER (1953)
Ni-H	- 0,12	BAKER, RIDEAL (1954)
	- 0,14 ± 0,04	BROEDER, VAN REIJEN, SACTLER und SCHUIT (1956)
	- 0,1	AZUMA (1954)
	+ 0,1	SUHRMANN (1954)

dürfte wohl unter den extremsten Reinheitsbedingungen dieser Gruppe gemessen worden sein. Die in der Tabelle für Wasserstoffadsorption an Nickel aufgeführten Werte stimmen ebenfalls gut überein. Die Abweichung des von SUHRMANN angegebenen Wertes läßt sich auf verschiedene Weise diskutieren. BROEDER, VAN REYEN, SACTLER und SCHUIT neigen zu der Ansicht, daß der positive Wert auf Verunreinigungen zurückzuführen sei. ELEY loc. cit. dagegen hält es für möglich, daß die sehr kleinen Kristallite der verwendeten transparenten Nickel-Schichten möglicherweise eine höhere Elektronenaffinität als die von anderen Autoren untersuchten dickeren Schichten aufweisen können. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß BOUDART¹ gezeigt hat, daß leicht positive Atome, wie Wasserstoff, in Vertiefungen der Oberfläche adsorbiert werden können und zusammen mit der höher liegenden Umgebung einen Dipol mit dem positiven Ende nach innen bilden können, woraus ein negatives Kontaktpotential folgen würde. Damit wäre die Frage aufgeworfen, wieweit die spezielle Oberflächenstruktur eines Filmes einen Einfluß auf das Kontaktpotential bei Gasadsorption ausübt. Ferner ist zu bemerken, daß MIGNOLET² bei der Untersuchung von Wasserstoff-Schichten auf

¹ BOUDART: J. Amer. chem. Soc. **74**, 3556 (1952).

² MIGNOLET: Recueil Trav. chim. **74**, 685 (1955).

Wolfram, Eisen und Nickel bei sehr großen Bedeckungsgraden gelegentlich auch positive Werte für das Oberflächenpotential erhalten hat.

Man kann aus diesen sich widersprechenden Ergebnissen erschen, daß das ganze Gebiet noch recht unaufgeklärt ist, und bei der Deutung der Ergebnisse besonders im Hinblick auf katalytische Vorgänge große Vorsicht geboten erscheint.

Eine Anzahl weiterer Werte des Kontaktpotentials verschiedener Gas-Metallsysteme sind von BROEDER, VAN REYEN, SACTLER und SCHUIT ausgesucht und zusammengestellt worden. Aus dieser Zusammenstellung sind in Tabelle 5 einige allgemein interessierende Werte herausgegriffen worden.

Tabelle 5. Einige weitere Werte des Oberflächenpotentials für verschiedene Gase und Metalle.

System	Oberflächenpotential in Volt	Autor
Pt-O	-1,19	OATLEY (1939)
Pd-O	-0,2 bis -1,25	GINER und LANGE (1953)
Ni-O	-1,5	Mittel aus: BOSWORTH (1939) und MIGNOLET (1955)
W-O	-1,74	BOSWORTH, RIDEAL (1937)
W-O	-1,90	MIGNOLET (1955)
Ta-N	-0,38	SACTLER, DORGELO (1956)
Fe-H	-0,19	BAKER, RIDFAL (1954)

Wie man sieht, ergeben Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff an den untersuchten Metallen übereinstimmend negative Werte für das Oberflächenpotential.

Dies läßt sich nach BROEDER, VAN REYEN, SACTLER und SCHUIT wie folgt verstehen: Die Elektronenaustrittsspannung der reinen Metallflächen, d.h. deren Elektronegativität, liegt zwischen etwa 3 und 5V. Die durch Gl. (6a) definierte Elektronegativität der adsorbierten Gasphase liegt dagegen meist erheblich höher. Damit besitzen die genannten Gase eine in der Regel größere Elektronenaffinität als das Metall, und das Kontaktpotential als Differenz der Elektronegativitäten wird negativ.

Zur überschlägigen Orientierung sei noch eine halbempirische Formel von SACTLER (52) zur Ermittlung der Austrittsarbeit φ aus der Besetzungsdichte δ der stabilsten Kristallflächen und der Ionisierungsspannung der Atome mitgeteilt, die recht gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten ergibt:

$$\varphi = 1,58 + 2,47 \delta \cdot I \quad [\text{eV}].$$

2. Beobachtungen mit dem Feldelektronenmikroskop.

DRECHSLER und MÜLLER (19) haben wohl erstmalig die Austrittsarbeit reinsten Wolframs für zwei verschiedene kristallographische Rich-

tungen mit dem FEM untersucht. In einem Apparat nach Abb. 35 wird das Bild einer bestimmten Netzebene ausgeblendet und der die Blende durchsetzende Elektronenstrom in einem FARADAY-Käfig gemessen.

Durch Veränderung der geometrischen Lage der FEM-Spitze können die von verschiedenen Ebenen des Wolfram-Einkristalles ausgehenden Ströme nacheinander auf den Auffänger gerichtet werden. Durch Vergleich des von einer Fläche bekannter Austrittsarbeit ausgehenden Stromes mit dem Strom von einer Fläche unbekannter Austrittsarbeit erhält man unter Benutzung der Feldemissionstheorie den Wert der unbekannteren Austrittsarbeit. Die Feldemissionstheorie gilt jedoch nur für strenggenommen ebene Flächen, während die Kristallflächen durch die verschiedene Packungsdichte Rauigkeiten atomarer Größenordnung aufweisen.

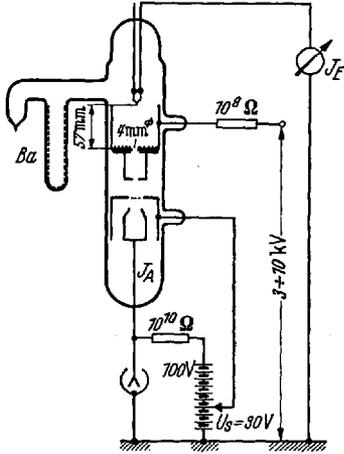


Abb. 35. Anordnung zur Messung des Feldemissionsstromes einzelner definierter Flächen einer FEM-Spitze. *S* Spitze, *B* Blendenanordnung, *F* FARADAY-Käfig, *Ba* Bariumgetter (nach E. W. MÜLLER).

Die für ideale Flächen geltende Gleichung für die Feldemissionsstromdichte in der Form von BETHE und SOMMERFELD

$$i_0 = 1,55 \cdot 10^{-6} \frac{F}{\psi} \cdot 10^{-2,98 \frac{\psi^3}{F}} \cdot v \left(\frac{3,78 \cdot 10^{-4} \sqrt{F}}{\psi} \right) \quad (23)$$

mit: i_0 = Feldemissionsstromdichte,

F = angelegte Feldstärke,

ψ = thermische Austrittsarbeit,

v = eine numerisch angegebene Funktion des in Klammer stehenden Argumentes

läßt erwarten, daß die gemessene Austrittsarbeit durch flächenspezifische Änderungen des Potentialprofils gegenüber der idealen Austrittsarbeit für jede reale Kristallfläche etwas andere Werte annimmt.

Diese sog. „virtuelle Austrittsarbeit“ wird durch einen Faktor p beschrieben, der von DRECHSLER und MÜLLER durch empirische Ausmessung im elektrolytischen Trog für verschiedene Flächen ermittelt wurde (s. Tabelle 6).

Mit den Werten dieser Tabelle erhält man für die virtuelle Austrittsarbeit:

$$\psi_{\text{vir.}} = \psi - (p - 1) g \cdot e \cdot F \quad (24)$$

- g = Gitterkonstante,
- e = Elementarladung,
- F = Feldstärke,
- ψ = Austrittsarbeit,
- p = Oberflächenstrukturfaktor.

Die gesamte mittlere Stromdichte \bar{i} wird durch Summation

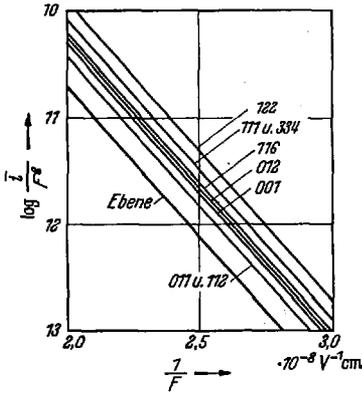


Abb. 36. Theoretischer Verlauf der Stromdichtefunktion $\log i/F^2$ gegen $1/F$ bei der Feldemission nach Gl. (23) (ideale Ebene) und nach Gl. (25) bei Berücksichtigung der flächenspezifischen Struktur der Oberfläche (nach E. W. MÜLLER).

über die k obersten Netzebenen erhalten. Die Summen der Gleichung:

$$\bar{i} = q \sum_k i_0(F, \psi, p_k) \quad (25)$$

q = Proportionalitätsfaktor konvergieren gut. Die sich ergebenden Unterschiede sind, wie Abb. 36 zeigt, nicht unerheblich. So erhalten die Autoren für die 011-Fläche von Wolfram $5,7 \pm 0,15$ eV, wenn für die stärker emittierende 012-Fläche 4,39 eV angenommen werden.

Veränderungen der Potentialform über einer Oberfläche wer-

Tabelle 6. Potentialänderungsfaktoren p im Abstand der Gitterkonstanten und Flächenbrüche q bei kubisch raumzentrierten Kristallen. $q = \pi n^2$ falls $n = \text{Atomzahl/cm}^2$ und $r = \text{Atomradius}$. Dabei wurden jeweils die Atomlagen berücksichtigt, von denen nennenswerte Feldemission zu erwarten [Nach M. DRECHSLER und E. W. MÜLLER. (19).]

	Ebene		112		111		110		012		011		010		001		122		111		110		011		010		001		122		111		110		011		010		001		
	p	q	p	q	p	q	p	q	p	q	p	q	p	q	p	q	p	q	p	q	p	q	p	q	p	q	p	q	p	q	p	q	p	q	p	q					
1. Atomlage	1	1,12	1,17	0,82	1,19	1,28	1,06	1,32	1,33	1,12	1,10	1,34	0,91	1,36	1,24	1,44	1,17	1,75	1,81	1,93	1,44	1,17	1,44	1,17	1,44	1,17	1,44	1,17	1,44	1,17	1,44	1,17	1,44	1,17	1,44	1,17	1,44	1,17	1,44		
2. Atomlage	1	0,83	0,48	0,48	0,59	0,263	0,263	0,373	0,191	0,191	0,191	0,340	0,340	0,202	0,202	0,197	0,197	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3. Atomlage	—	14,1	8,31	8,31	10	4,46	4,46	6,32	3,24	3,24	3,24	5,76	3,43	3,43	3,43	3,34	3,34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
q	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
n in $10^{14}/\text{cm}^2$ (für Wolfram)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

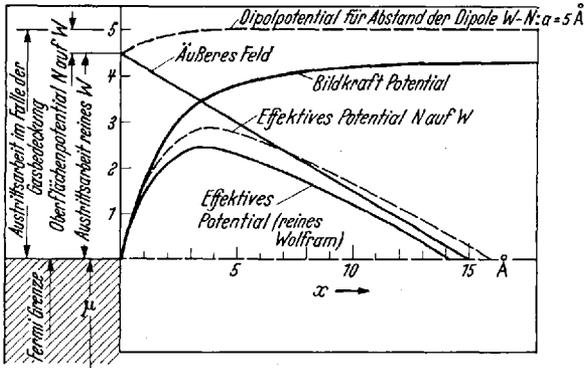


Abb. 37. Schematische Darstellung des Potentialverlaufs an einer Feldemissionsoberfläche mit Berücksichtigung der verschiedenen äußeren Potentiale und des Dipolpotentials P_1 für einen gegenseitigen Abstand der adsorbierten Stickstoffatome von 5 Å (nach GOMER).

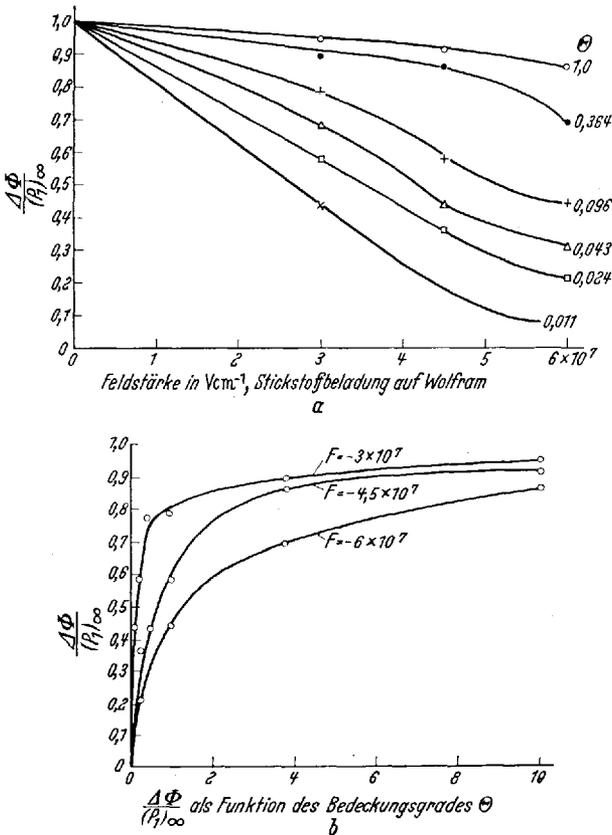


Abb. 38. Inkrement der Austrittsarbeit bei Feldemission im Verhältnis zum Kontaktpotential als Funktionen der Feldstärke (a) und des Bedeckungsgrades (b) (nach GOMER).

den auch durch die Adsorption von Teilchen bewirkt, die ein elektrisches Dipolmoment tragen.

Der Einfluß einer elektrischen Doppelschicht (homogen) auf die Austrittsarbeit ist seit langem experimentell und theoretisch bekannt¹. Bei Betrachtung der Gasadsorption ist es notwendig, die Diskontinuität der entstehenden Dipolbelegung in der Theorie zu berücksichtigen. R. GOMER (24) hat den Einfluß einer Anzahl diskret verteilter Dipole auf das Potential über einer Oberfläche untersucht, indem ein reguläres Netz (Abstand zweier Nachbarn stets gleich a) von adsorbierten Dipolen angenommen, die Felder aller Dipole bis zum Abstand $4a$ vom Aufpunkt einzeln superponiert werden und über die Menge der weiter entfernten Dipole integriert wird.

Das so als Funktion des Abstandes von der Oberfläche für den Aufpunkt 1 erhaltene Potential P_1 wird nun mit dem Potentialwall der Oberfläche, dem von außen angelegten Feld und dem Bildkraftpotential überlagert. Aus dem so erhaltenen Potentialgebirge läßt sich die quantenmechanische Durchlässigkeit (Tunnelleffekt) berechnen. Ein Beispiel für dieses Vorgehen liefern die in Abb. 37 dargestellten Potentialkurven für das System Wolfram — Stickstoff.

Ist ψ die Austrittsarbeit des reinen Metalles und $\psi + \Delta\psi$ diejenige des gasbedeckten Metalles, so erhält man:

$$\psi + \Delta\psi = \psi \left(\frac{A + \Delta A}{A} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (26)$$

wenn mit A die Fläche unter dem Potentialwall für den reinen und mit $A + \Delta A$ die für den gasbedeckten Fall verstanden wird. Aus den geschilderten Überlegungen ergibt sich eine Abhängigkeit des Potentials P_1 vom Bedeckungsgrad der Oberfläche, womit auch $\Delta\psi$, das Inkrement der Austrittsarbeit, vom Bedeckungsgrad abhängig wird. Dieser Effekt wurde rechnerisch durch Integration der oben genannten Potentialkurven ermittelt und ist in Abb. 38 für das System Wolfram — Stickstoff dargestellt.

Bei näherer Betrachtung müssen auch noch Depolarisationseffekte in Betracht gezogen werden, die dadurch zustande kommen, daß die

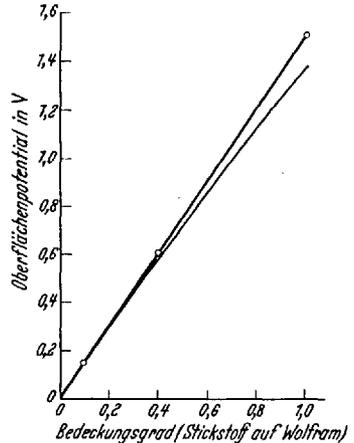


Abb. 39. Kontaktpotential gegen Bedeckungsgrad nach BOSWORTH (Kurve). Die eingezeichnete Gerade entspricht der Anfangssteigung der Kurve, die Punkte der Summe aus Kontaktpotential und berechneter Depolarisation (nach GOMER).

¹ Siehe z.B. BOER, J.H. DE: Electron emission and adsorption phenomena. Cambridge 1935.

adsorbierten Teilchen mit der etwas über die geometrische Oberfläche hinausreichende Wolke der FERMI-Elektronen einer Wechselwirkung unterliegen. Für diese Depolarisation erhält GOMER (24) eine an Kontaktpotentialmessungen anzubringende Korrektur, deren Auswirkung Abb. 39 am System Wolfram—Stickstoff nach Messungen von BOSWORTH zeigt.

C. Sekundäreffekte bei Beschuß mit positiven Ionen.

Beschießt man eine metallische Oberfläche mit positiven Ionen eines Gases, so kann man zwei verschiedene Vorgänge beobachten: Einmal

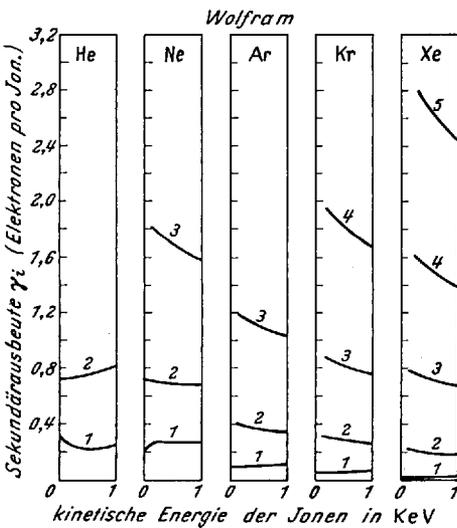


Abb. 40. Sekundärelektronenausbeute als Funktion der kinetischen Energie der einfallenden Ionen an gasfreiem Wolfram. Die Zahlen an den Kurven bedeuten den Ionisierungsgrad (nach HAGSTRUM).

werden Sekundärelektronen von der beschossenen Fläche emittiert, zum anderen wird Material abgetragen. Letzteres ist der bekannte Vorgang der Kathodenzerstäubung (engl. sputtering). Von besonderem Interesse sind Beobachtungen bei niedrigen Ionengeschwindigkeiten, da hier der Einfluß einer Gasbeladung stärker hervortritt als bei hohen Ionenenergien.

1. Emission von Sekundärelektronen.

Wie in Abschnitt III, C, S. 676 angedeutet wurde, kann die Emission von Sekundärelektronen über verschiedene Mechanismen ablaufen, aus

deren Beobachtung Anhaltspunkte für Vorgänge und Zustände an einer metallischen Oberfläche gewonnen werden können.

Bei solchen Versuchen sind die charakteristischen Meßgrößen die Ausbeute γ_i (ausgelöste Elektronen pro Ion) und die Energieverteilung der emittierten Sekundärelektronen.

Die ausführlichsten Untersuchungen unter einwandfreien Vakuumbedingungen (Partialdruck adsorbierbarer Gase um und unter 10^{-9} Torr) sind wohl von H. D. HAGSTRUM (27), (28), (29) an Tantal, Molybdän und Wolfram mit Edelgasen ausgeführt worden. Einige wesentliche Ergebnisse dieser Arbeiten sollen hier angedeutet werden, wobei für ein über die Darstellung in Abschnitt III, C, S. 676 hinausgehendes Verständ-

nis auf die theoretischen Arbeiten von HAGSTRUM (30) und O. v. ROOS¹ verwiesen werden muß.

Abb. 40 zeigt die Ausbeute γ_i als Funktion der kinetischen Energie der einfallenden Ionen für verschiedene Edelgase und verschiedene

Ionisierungsstufen. Man beachte, daß für einfach geladene Ionen an atomar reinen Metallen (gasfreie Oberfläche) die Ausbeute γ_i zwischen 0 und 1000 eV praktisch nicht von der Ionenenergie abhängt. Dieser Umstand führte, gemeinsam mit dem Verlauf der Energieverteilungskurve der Sekundärelektronen (Abb. 41), HAGSTRUM zu einer Theorie der Sekundäremission, die die experimentellen Ergebnisse gut beschreibt. Die bereits erwähnte Ausbildung örtlicher Energieniveaus an der Oberfläche durch adsorbierte Moleküle wird im allgemeinen zu niedrigen Energiewerten für das Sekundärelektron führen, und man erkennt in Abb. 42, daß die Energieverteilung der Sekundärelektronen in der Tat an gasbedeckten Oberflächen gegenüber der gasbedeckten Oberfläche zu tieferen Werten verschoben ist. Die durch diesen Effekt ebenfalls bedingte Verringerung der Ausbeute γ_i ist in Abb. 43 gemeinsam mit gleichzeitigen Flash-filament-Messungen wiedergegeben. Der

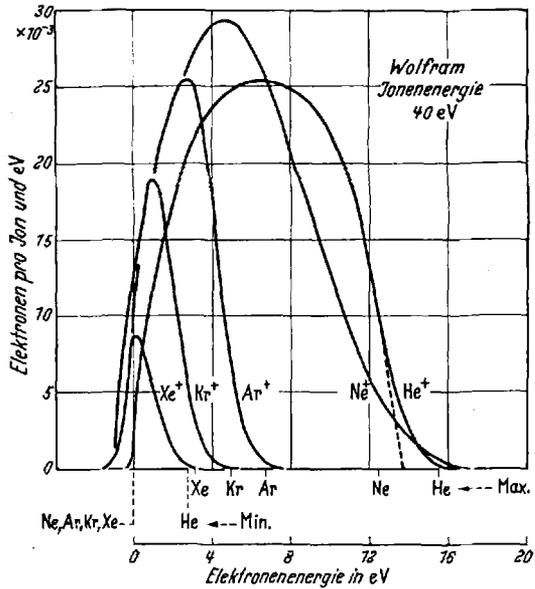


Abb. 41. Energieverteilungsfunktion für Sekundärelektronen, die von einfach geladenen Ionen der Edelgase (40 eV) an gasfreien Wolframoberflächen ausgelöst werden. Die angegebenen Maxima- bzw. Minima-Energien entsprechen den jeweiligen Werten $E_i - 2\phi$ (s. S. 677, Text im Anschluß an Abb. 8) (nach HAGSTRUM).

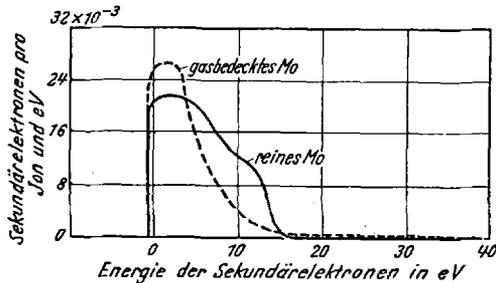


Abb. 42. Energieverteilungskurve der von 200 eV He^+ -Ionen an reinem und gasbedecktem Molybdän ausgelösten Sekundärelektronen. ----- gasbedeckte, ----- gasfreie Oberfläche (nach HAGSTRUM).

¹ Roos, O. v.: Z. Phys. 147, 210—227 (1957).

Zusammenhang der Ausbeuteverringering mit der zunehmenden Gasbedeckung wird in dieser Abbildung besonders augenfällig. Gleichzeitig erhält man eine Vorstellung von der vorzüglichen Reproduzierbarkeit

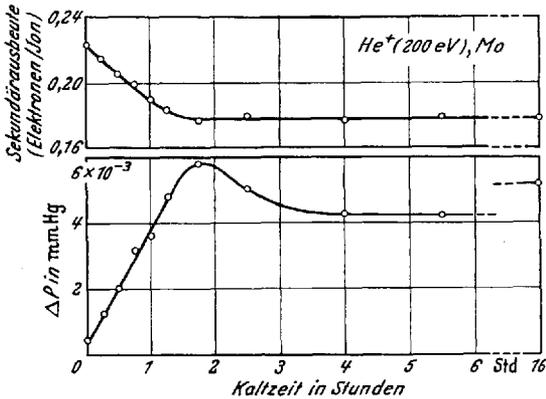


Abb. 43. Sekundärelektronenausbeute von He⁺-Ionen (200 eV) an Molybdän in Abhängigkeit von der Gasbedeckung (obere Kurve). Die Gasbedeckung ist nach der Flash-filament-Methode gemessen (untere Kurve (nach HAGSTRUM).

der Ergebnisse, da, bedingt durch das Flash-filament-Verfahren, jeder Meßpunkt einen neuen Versuch mit neu hergestellter Gasbeladung bedeutet. So hat denn auch PARKER (s. unten) die HAGSTRUMSchen

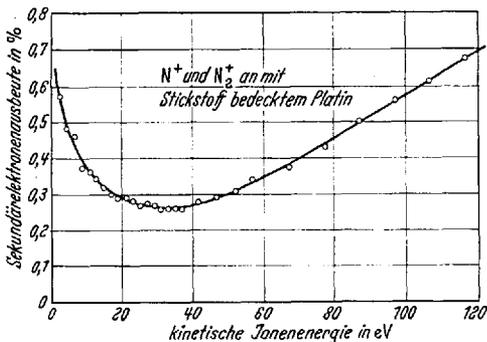


Abb. 44. Sekundärelektronenausbeute für ein Gemisch von N⁺ und N₂⁺-Ionen an stickstoffbedecktem Platin. Der Anstieg zu niedrigeren Ionenenergien hin hängt vermutlich mit der hohen Assoziationsenergie des N₂-Moleküls zusammen (nach J. H. PARKER jr.).

Werte für He⁺ und Tantal und C. BRUNÉE die Werte für H⁺ und Molybdän¹ quantitativ bestätigt.

Während bei den angeführten Versuchen die Gasbeladung aus dem Restgas der Apparatur erfolgte, hat J. H. PARKER jr. (49) den Einfluß der Gasbeladung mit definierten Belegungen verschiedener gewöhnlicher Gase untersucht.

Im Gegensatz zu reinen Oberflächen steigt die Ausbeute γ_i an gasbeladenen Flächen mit der Ionenenergie an. Auch dieser Umstand läßt sich aus den genannten theoretischen Vorstellungen heraus verstehen. Eine bemerkenswerte Besonderheit zeigt sich an stickstoffbedeckten Oberflächen und sehr niedrigen Ionenenergien.

¹ BRUNÉE, CURT: Z. Physik 147, 161—183 (1957).

In Abb. 44 sieht man, daß bei Fortschreiten zu niederen Ionenenergien plötzlich unterhalb 20 eV ein steiler Anstieg der Sekundärelektronen-Ausbeute stattfindet. Man kann sich nach PARKER vorstellen, daß die hohe Assoziationsenergie des N_2 -Moleküls dann in die Energieumsätze eingreift, wenn die Wechselwirkungszeit der Ionen mit der adsorbierten Gasphase bei kleinen Ionengeschwindigkeiten hinreichend groß wird. Mit zunehmender Ionengeschwindigkeit wird dieser Assoziationseffekt und damit die Sekundärelektronen-Ausbeute zunächst auf einen nor-

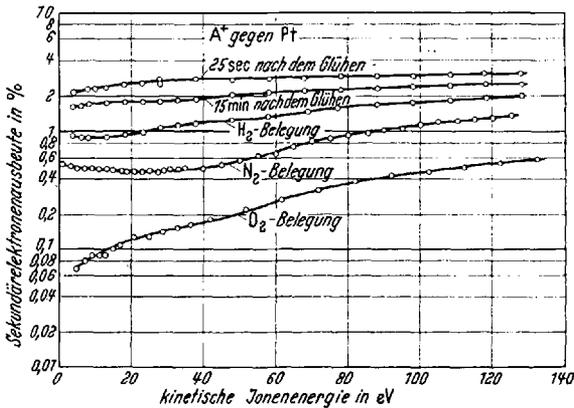


Abb. 45. Sekundärelektronenausbeute an gasfreiem und mit H_2 , N_2 , O_2 belegtem Platin. Man beachte die Konstanz der Ausbeute an der gasfreien Oberfläche im Gegensatz zu dem Verhalten bei Sauerstoffbelegung (nach J.H. PARKER jr.).

malen Wert absinken, bis schließlich der für gasbeladene Oberflächen typische Anstieg der Ausbeute mit höherer Ionenenergie hervortritt.

Interessant sind die Beobachtungen an Platin in Abb. 45. Den starken Abfall der Ausbeute nach dem Ausglühen bei $1400^\circ C$, der in erheblich kürzerer Zeit als bei Tantal abläuft, bringt PARKER in einen nicht genau ausgeführten Zusammenhang mit den katalytischen Eigenschaften von Platin, die ja mit den Adsorptionseigenschaften eng verknüpft sind.

Bei höheren Beschleunigungsspannungen bis zu 10 kV scheint die Sekundärelektronenausbeute auch unter sauberen Verhältnissen linear von der Spannung abzuhängen. M. SCHWARTZ und P.L. COPELAND (57) haben die Sekundäremission zwischen 1 und 10 kV für Quecksilber- und Kadmiumionen gegen das normale Metall untersucht. Trotz der hohen Spannungen wird zumindest bei Kadmium eine starke Empfindlichkeit der Sekundärelektronenausbeute gegen adsorbierte Fremdstoffe beobachtet.

2. Kathodenzerstäubung.

Die bei Beschuß einer Metalloberfläche mit Gasionen zu beobachtende Materialabtragung, die Kathodenzerstäubung, wird herkömmlicher-

weise durch örtliche Überhitzung einzelner Oberflächenteile gedeutet. Diese Deutung scheint nach einer Arbeit von R. BRADLEY (10) möglicherweise nicht zuzutreffen. Es wurde die Kathodenzerstäubung von Natrium und Kalium durch Ionen der Edelgase zwischen 0 und 1800 eV untersucht. Zum Nachweis der zerstäubten Atome diente der sehr empfindliche LANGMUIR-TAYLOR-Detektor. Bei Edelgasdrucken um 10^{-4} Torr wurde mit flüssigen Elektroden und stets erneuerter Oberfläche (Überlauf) gearbeitet.

Eine bei Natrium beobachtete Abhängigkeit der gleichzeitig beobachteten Sekundärelektronen-Ausbeute erscheint nach dem oben Gesagten nicht mit Sicherheit auf eine spezielle Eigenschaft des metallischen Natriums zurückführbar zu sein, wenn auch der Restgasdruck der leeren Apparatur um 10^{-8} Torr lag. Der Einfluß der Gasbeladung zeigte sich deutlich in einer über 5 Tage dauernden Abnahme der Elektronenausbeute und der Zerstäubungsrate bei nicht ständig erneuerten Oberflächen.

Wenn auch eine eindeutige Entscheidung über den Mechanismus der Kathodenzerstäubung nicht getroffen werden kann, so erscheint jedoch gesichert, daß die Zerstäubungsrate bei niederen Ionenenergien vom durchschnittlichen Energieübergang beim Zweierstoß zwischen Oberflächenatom und Ion abhängt.

Bei hohen Energien hängt die Zerstäubungsrate hingegen wesentlich von der Ionenmasse ab. Für die anfangs genannte Theorie der Kathodenzerstäubung durch örtliche Erhitzung einzelner Oberflächenteile lassen sich keine Anzeichen finden. Darüber hinaus wird die Zerstäubungsrate durch Gasbeladung empfindlich beeinflusst.

D. Thermische Akkomodation.

Im Zusammenhang mit katalytischen Fragestellungen spielt der Koeffizient der thermischen Akkomodation eine wichtige Rolle¹. Durch Widersprüche in früheren Arbeiten sind in den letzten Jahren eine Reihe von Arbeiten angeregt worden, die sich mit dem Einfluß einer Gasbeladung des Meßdrahtes auf die Größe des mittleren thermischen Akkomodationskoeffizienten befassen. Hierbei zeigt es sich generell, daß je nach Reinigung der Oberfläche andere Werte für den Akkomodationskoeffizienten erhalten werden.

Nach den Erörterungen der früheren Abschnitte scheint eine Kombination der bisherigen Meßtechnik etwa mit den Methoden des Flash-filament-Verfahrens (s. S. 690) die Möglichkeit zu Untersuchungen unter sauberen Bedingungen zu bieten.

¹ Siehe SCHÄFER, KLAUS: Fortschr. chem. Forsch. I, 1/2 (1949).

Die Ergebnisse, von denen ein Teil in Abb. 46 dargestellt ist, sind recht bemerkenswert. Die Akkomodationskoeffizienten liegen ungewöhnlich niedrig und zeigen praktisch keinen Temperaturgang.

Leider läßt sich diese Technik nur für Metalle verwenden, die auf die zur Reinigung erforderlichen hohen Temperaturen gebracht werden können, d.h. vorzugsweise Wolfram und vielleicht noch Tantal und Molybdän.

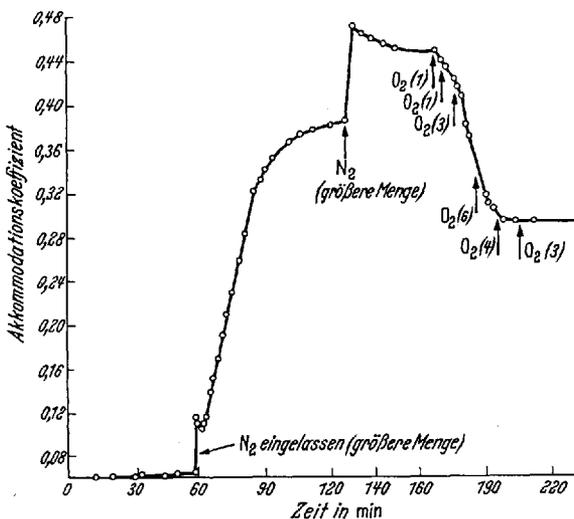


Abb. 48. Einfluß einer Fremdbelegung mit N₂ auf den thermischen Akkomodationskoeffizienten von Neon an Eisen (nach EGGLETON und TOMPKINS).

Für die Messung der thermischen Akkomodation an anderen Metallen scheint man eine der in Abschnitt II, B, S. 667 genannten Reinigungsmethoden benutzen zu müssen.

EGGLETON und TOMPKINS (20) haben bei der Messung des Akkomodationskoeffizienten von Neon an Eisen als Reinigungsmethode eine Kombination von Glühbehandlung und Ionenbeschuß benützt, deren Erfolg an der Höhe des Akkomodationskoeffizienten kontrolliert wurde.

Abb. 47 und 48 zeigen den Einfluß einer Belegung des Meßdrahtes mit O₂ bzw. N₂. Die aus den Abbildungen zu entnehmende Tatsache, daß der Wert des thermischen Akkomodationskoeffizienten durch Vorbelegung eines Fremdgases fast um eine Zehnerpotenz geändert wird, zeigt eindrucksvoll die Bedeutung der Oberflächenreinigung von Fremdgasen bzw. der Beseitigung einer Vorbelegung.

Auch für die thermische Akkomodation an Glas liegt eine Untersuchung über den Einfluß einer Vorbelegung mit Fremdgasen vor.

Auf Grund der bekannten Oberflächenstruktur eines Silikatglases, die sowohl Alkali- und Silicium- als auch Sauerstoffatome

aufweist, ist nach dem vorher Gesagten zu erwarten, daß der Akkomodationskoeffizient an Glas weniger stark durch Gasbeladung beeinflußt wird. K. SCHÄFER und GERSTACKER (55) haben unter anderem den Akkomodationskoeffizienten an mit Propan vorbelegtem Glas untersucht. Bei Abbau dieser Vorbelegung durch Beschuß mit Heliumionen sinkt der Akkomodationskoeffizient merkbar ab. Aus ähnlichen Messungen mit Gasen höherer Adsorptionsneigung kommen die Autoren zu dem Schluß, daß die Empfindlichkeit des Akkomodationskoeffizienten gegen Vorbelegung der Meßoberfläche um so geringer ist, je größer die Adsorptionswärme des Versuchsgases an der zu untersuchenden Oberfläche ist¹. Einige Ergebnisse dieser Arbeit sind in Abb. 49 wiedergegeben.

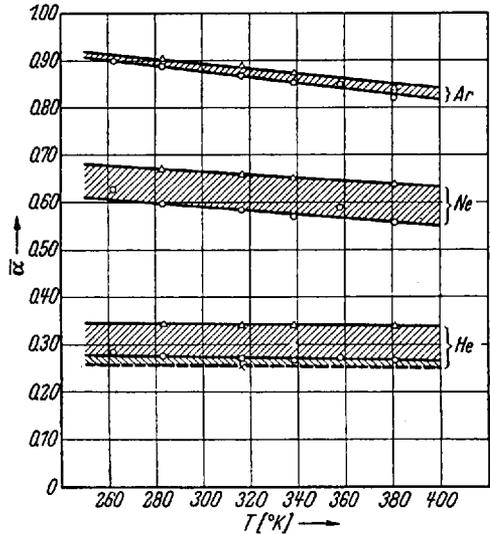


Abb. 49. Abhängigkeit des mittleren thermischen Akkomodationskoeffizienten von Helium, Neon und Argon an einer Glasoberfläche von der Entgasung der Oberfläche (nach K. SCHÄFER und GERSTACKER).

E. Weitere Beobachtungen.

Es möge hier noch über einige Beobachtungen berichtet werden, die zwar mit chemischen Fragestellungen nicht unmittelbar zusammenhängen, aber für die allgemeine Physik fester Körper interessant sind.

1. Der Einfluß einer Gasbeladung auf die optischen Eigenschaften fester Oberflächen.

LASSER und LEVINSTEIN haben im Rahmen der bereits ausführlich behandelten Arbeiten über PbTe auch die Änderung optischer Eigenschaften bei Sauerstoffadsorption untersucht (40). Aus den in Abschnitt III, S. 675 besprochenen Vorstellungen über Störstellenkonzentration und Verteilung der Störstellenniveaus in einer Halbleiterschicht ist zu erwarten, daß die spektrale Durchlässigkeitsverteilung, insbesondere die langwellige Grenze der Durchlässigkeit, sich mit der Sauerstoffadsorption verändern wird. Diesen Effekt kann man der als typisches Beispiel herausgegriffenen Abb. 50 entnehmen. Die Arbeitstechnik ent-

¹ Man vgl. hiermit die Beobachtung von MIGNOLET, S. 701.

sprach völlig der bereits bei den anderen Versuchen beschriebenen (siehe S. 696) und man erkennt die Verschiebung in der Durchlässigkeitsverteilung sowohl in der Wellenlänge als auch im absoluten Betrag bei zunehmender Sauerstoffbeladung.

In einem zusammenfassenden Aufsatz über die optischen Konstanten dünner Schichten geht DAVID SCOTT (58) auf den Einfluß von Restgasdruck und Aufdampfgeschwindigkeit auf die optischen Parameter dünner Schichten ein. Hier handelt es sich nicht nur um die Belegung einer

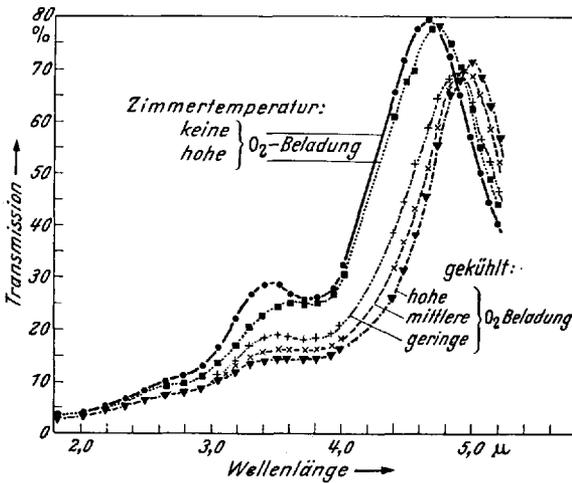


Abb. 50. Spektrale Durchlässigkeitsverteilung eines Pb-Te-Filmes bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Sauerstoffbeladungen (nach LASSER und LEVINSTEIN).

vorhandenen festen Oberfläche mit Gasmolekülen, sondern vielmehr auch um einen Einbau von Fremdmolekülen während der Entstehung der Schicht. Restgasdruck und Aufdampfgeschwindigkeit bestimmen gemeinsam die Zahl der Fremdatome, die in die sich bildende Schicht eingelagert werden. Ein Beispiel möge dies erläutern: Bei einem Druck von 10^{-5} Torr, ein Wert, der in technischen Anlagen nur sehr selten unterschritten werden kann, und der sehr hohen Aufdampfgeschwindigkeit von 10 \AA Schichtdicke pro Sekunde treffen genau so viele Moleküle aus dem Restgas auf den Träger auf, wie Metallatome vom Verdampfer. Bei kleineren Aufdampfgeschwindigkeiten wird dieses Verhältnis noch sehr viel ungünstiger.

SCOTT hält für möglich, daß die optischen Konstanten dünner Metallschichten ähnlich empfindlich auf Verunreinigungen reagieren, wie die elektrischen Eigenschaften, womit die Hoffnung auf Reproduzierbarkeit der mit der heutigen Aufdampftechnik hergestellten Schichten nahezu verschwindet.

Für technische Zwecke kann man diesen Übelstand dadurch verkleinern, daß man die optischen Eigenschaften während des Aufdampfvorganges ständig kontrolliert.

2. Adhäsion und Reibung.

Schichten adsorbierter Gase beeinflussen auch die mechanischen Eigenschaften der Oberfläche fester Körper. So ergibt sich aus einer Arbeit von BOWDEN und ROWE (9), daß Messungen der Adhäsionskräfte und des Koeffizienten der gleitenden Reibung zweier Metalle aufeinander in einem Vakuum von 10^{-6} Torr nur dann mit Messungen bei 10^{-8} Torr übereinstimmen, wenn die ersten Messungen innerhalb kurzer Zeit nach der Reinigung der betreffenden Oberfläche vorgenommen wurden. Die Reinigung erfolgte durch Ausglühen, teilweise bis zur beginnenden Verdampfung. HARPER (32) hat ähnliche Untersuchungen an Quarzglas, welches durch Ionenbeschuß gereinigt wurde, durchgeführt. An reinen Oberflächen des amorphen Quarzglases wurde das Auftreten elektrischer Ladungen als Folge der Berührung beobachtet und als Anzeichen für eine beginnende Rekristallisation gedeutet.

In diesem Zusammenhang verdient eine Arbeit von SAVAGE (54) über den Mechanismus der Graphitschmierung Beachtung. Es wurde der Reibungskoeffizient und die Menge des entstehenden Abriebes beim Gleiten von Graphitstäben auf einer Kupferscheibe in Abhängigkeit vom Gasgehalt (insbesondere Wasserdampf) der Graphitproben untersucht. Es ergab sich, daß sowohl Reibungskoeffizient als auch Abrieb um Größenordnungen ansteigen, wenn durch Glühen im Vakuum alles vom Graphit adsorbierte Wasser entfernt ist. Man muß aus dieser Beobachtung folgern, daß die guten Schmiereigenschaften von Graphit auf adsorbierte Wasserhäute zurückzuführen sind und nicht durch das Gleiten der Netzebenen aufeinander zustande kommen.

VI. Schlußbetrachtung.

Durch die Erschließung immer tieferer Druckgebiete ergibt sich die Möglichkeit, die Oberfläche eines festen Körpers frei von jeder Adsorptionsschicht darzustellen und eine für das Experiment hinreichend lange Zeit so zu erhalten. Dadurch werden teils neuartige Beobachtungen möglich, teils müssen bisherige Ansichten korrigiert werden.

Die Forschung auf diesem Gebiet befindet sich noch in den Anfängen. Es lassen sich aber schon einige Hauptrichtungen erkennen. In diesem Bericht wurde versucht, diese Hauptrichtungen durch die Art der Unter- teilung des Stoffes hervorzuheben.

Literatur.

A. Allgemeiner Teil.

- DUSHMAN, S.: *Scientific Foundations of Vacuum Technique*. New York 1949.
 HEINZE, W.: *Einführung in die Vakuumtechnik*, 2 Bde. Berlin 1955.
 JAECKEL, R.: *Kleinste Drucke. Ihre Messung und Erzeugung*. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950.
 MAYER, H.: *Physik dünner Schichten*, 2 Bde. Stuttgart 1950.

B. Spezieller Teil.

1. ALPERT, D.: New developments in the production and measurement of ultra high vacuum. *J. appl. Physics* **24**, 7 (1953).
2. APKER, L.: Flash filament method. *Ind. Engng. Chem.* **40**, 846 (1948).
3. BALDUS, H.: Über den Einfluß einer Kathodenzerstäubung im Hochvakuum auf den Gleichrichtereffekt von Germanium. *Z. angew. Physik* **6**, 241—246 (1954).
4. BARBOUR, J. P., W. W. DOLAN, J. K. TROLAN, E. E. MARTIN and W. P. DYKE: Space charge effects in field emission. *Physic. Rev. [2]* **92**, 45—51 (1953).
5. BAYARD, R. T., and D. ALPERT: *Rev. sci. Instruments* **21**, 571 (1950).
6. BECKER, J. A.: Ultra high vacua. *Bell Lab. Rec.* **33**, 1—5 (1955).
7. —, and HARTMANN: *J. physic. Chem.* **57**, 153 (1953).
8. BODE, E., and H. LEVINSTEIN: Effect of oxygen on the electric properties of lead telluride films. *Physic. Rev. [2]* **96**, 259—265 (1954).
9. BOWDEN, F. P., and G. W. ROWE: The adhesion of clean metals. *Proc. Roy. Soc. [London] [A]* **233**, 429—442 (1956).
10. BRADLEY, R.: Sputtering of alkali atoms by inert gas ions of low energy. *Physic. Rev. [2]* **93**, 719—728 (1954).
11. BROEDER, J. J., L. L. VAN REYEN, H. SACHTLER u. A. SCHUIT: Zur Frage des Bindungscharakters bei der Chemisorption von Wasserstoff an Übergangsmetallen. *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **60**, 838—847 (1956).
12. BROUDY, R., and H. LEVINSTEIN: High-frequency resistance of thin films. *Physic. Rev. [2]* **94**, 285—289 (1954).
 — — High-frequency resistance of photoconducting films. *Physic. Rev. [2]* **94**, 290—292 (1954).
13. CARDWELL, A. B.: Photoelectric studies of iron. *Physic. Rev. [2]* **92**, 554—556 (1953).
14. CLARKE, E. N.: Oxygen induced surface conductivity on germanium. *Physic. Rev. [2]* **91**, 756—757 (1953).
 — Electron-trap on germanium surface produced by heating in oxygen. *Physic. Rev. [2]* **94**, 1420 (1954).
 — Oxygen and the surface energy level structure on germanium. *Physic. Rev. [2]* **95**, 284—285 (1954).
15. DRECHSLER, M., u. E. HESS: Die Schätzung sehr niedriger Drucke mit dem FEM. *Physikertagung Innsbruck* 1953.
16. — Berechnung VAN DER WAALScher Adsorptionsenergien und Platzwechselenergien an Einkristallflächen. *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **58**, 327—334 (1954).
17. — Vorzugsrichtungen der Oberflächendiffusion auf Einkristallflächen. *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **58**, 334—339 (1954).

18. — Messung von Oberflächendiffusionskoeffizienten und Platzwechselenergie von Barium auf Wolfram-Einkristallflächen mit dem FEM. *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **58**, 340—345 (1954).
19. —, u. E. W. MÜLLER: Zur Feldelektronenemission und Austrittsarbeit einzelner Kristallflächen. *Z. Physik* **134**, 208—221 (1953).
20. EGGLETON, A. E., and F. C. TOMPKINS: The thermal accommodation coefficient of gases and their adsorption on iron. *Trans. Faraday Soc.* **48**, 738 bis 749 (1952).
21. ELEY, D. D.: Electron transfer and heterogenous catalyses. *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **60**, 797—803 (1956).
22. FARNSWORTH, H. E., R. E. SCHLIER and R. M. BURGER: Low energy electron diffraction studies of a germanium crystal surface. *Physic. Rev.* [2] **98**, 250 (1955).
23. GOMER, R.: Field emission from nickel surfaces. *J. chem. Physics* **21**, 293—303 (1953).
24. — Work function in field emission. *J. chem. Physics* **21**, 1869—1876 (1953).
25. — *Advances in Catalysis* **7**, 93 (1955).
26. —, and R. WORTMAN: Mobility of hydrogen on tungsten. *J. chem. Physics* [2] **23**, 1741—1742 (1955).
27. HAGSTRUM, H. D.: Auger ejection of electrons from tungsten by noble gas ion. *Physic. Rev.* [2] **96**, 325—335 (1955).
28. — Ejection of electrons from contaminated metals by positive ions. *Physic. Rev.* [2] **98**, 561 (1955).
29. — Effect of adsorption of common gases on electron ejection by noble gas ions. *Physic. Rev.* [2] **89**, 338 (1953).
30. — Auger ejection of electrons from metals by ions. *Physic. Rev.* [2] **96**, 336—365 (1954).
31. — Instrumentation and experimental procedur for studies of electron ejection by ions and ionization by electron impact. *Rev. sci. Instruments* **24**, 1122 (1953).
32. HARPER, W. R.: Adhesion and charging of quartz surfaces. *Proc. Roy. Soc. [London]* [A] **231**, 388—403 (1955).
33. HEAVENS, O. S.: The contamination in evaporated films by the material of the source. *Proc. Phys. Soc. [London]* [B] **65**, 788—793 (1952).
34. HEILAND, G.: Die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche von Zinkoxydkristallen. *Z. Physik* **142**, 415—432 (1955).
35. — Zum Einfluß von adsorbiertem Sauerstoff auf die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxydkristallen. *Z. Physik* **138**, 459—464 (1954).
36. HICKMOTT, T. W., and G. EHRLICH: Binding state of diatomic molecules on tungsten. *J. chem. Physics* **24**, 1 1263—1264 (1956).
37. KIRCHNER, F., u. H. KIRCHNER: Zur Messung von sehr niedrigen Gas- und Dampfdrucken. *Z. angew. Physik* **8**, 478—481 (1956).
38. KLEIN, R.: The surface migration of carbon on tungsten. *Physic. Rev.* [2] **94**, 1407 (1954).
 — The field emission microscope investigation of surface reactions. *Physic. Rev.* [2] **92**, 854 (1953).
 — Investigation of the surface reaction of oxygen with carbon on tungsten with the field emission microscope. *J. chem. Physics* **21**, 1177—1180 (1954).
39. KRUYER, S.: Hopping molecules and surface migration. *Proc. Acad. Sci. Amst.* [B] **56**, 274—279 (1953).
40. LASSER, E., and H. LEVINSTEIN: Optical properties of lead telluride. *Physic. Rev.* [2] **96**, 47—52 (1954).

41. MAYER, H., u. R. NOSSEK: Die Entwicklung der Leitfähigkeit und des äußeren lichtelektrischen Effekts beim Übergang vom Einzelatom zum kompakten Metall. *Z. Physik* **138**, 353—362 (1954).
42. MIGNOLET, J. C. P.: Relations between the surface potential and the interaction energy in the case of some hydrogen films. *J. chem. Physics* **23**, 1, 753 (1955). — *Recueil Trav. chim.* **74**, 685—701 (1955).
— Schwingkondensator: *Discuss. Faraday Soc.* **8** **105**, 326 (1950).
43. MÖHRING, K.: Meßmethoden der Voltaspannung. *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **59**, 102—114 (1955).
44. MUSCHEID, W.: Einfluß der Adsorption von O₂ auf die Leitfähigkeit von CdS. *Ann. Physik* [6] **13**, 305 (1953).
45. MÜLLER, E. W.: Die Adsorption von Sauerstoff auf Wolfram nach Beobachtungen mit dem FEM. *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **59**, 374—381 (1953).
45. — Fortschrittsbericht. *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **27**, 290—360 (1953).
46. MYERS, H. P.: A single varying capacitor methode for the measurement of contact potential difference in high vacua. *Proc. Phys. Soc. [B]* **66**, 493—499 (1953).
47. NEWMAN, R. C., and D. W. PASHLEY: The sensitivity of electron diffraction as a means of detecting thin surface films. *Philos. Mag.* [7] **46**, 927—940 (1955).
48. NOSSEK, R.: Bestimmung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen in Kalium. *Z. Physik* **142**, 321—333 (1955).
49. PARKER jr., J. H.: Electron ejection by slow positive ions. *Physic. Rev.* [2] **93**, 652, 1198—1156 (1954).
50. PERRY, R. L., and J. J. BRADY: Changes in photoelectric probability factor resulting from surface contamination of aluminium. *Physic. Rev.* [2] **98**, 281 (1955).
51. REYNOLDS, F. W., and G. R. STILWELL: Mean free paths of electrons in evaporated metal films. *Physic. Rev.* [2] **88**, 418—419 (1952).
52. SACHTLER, H.: Halbempirische Methode zur Berechnung des Elektronen-Austrittspotentials von Metallen. *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **59**, 119—122 (1955).
53. — Work funktion and electrical conductivity of hydrogen covered nickel films. The effect of contamination. *J. chem. Physics* **25**, 751—752 (1956).
54. SAVAGE, R. H.: On graphite lubrication. *J. appl. Physics* **9** [1].
55. SCHÄFER, K., u. H. GERSTACKER: Adsorption, partielle thermische Akkomodation von Gasen an Oberflächen und ihr Zusammenhang mit katalytischen Wirkungen. *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **60**, 874—887 (1956).
56. SCHLIER, R. E., and H. E. FARNSWORTH: Studies of gas adsorption on the 100 faces of copper and nickel crystals by low speed electron diffraction. *Physic. Rev.* [2] **90**, 351 (1953).
57. SCHWARTZ, M., and P. L. COPELAND: Secondary emission by positive ion bomb. *Physic. Rev.* [2] **96**, 1466—1469 (1954).
58. SCOTT, G. D.: Optical constants of thin film materials. *J. opt. Soc. America* **45**, 176—179 (1955).
59. SUHRMANN, R., u. K. SCHULZ: Elektronische Wechselwirkung zwischen adsorbierten Gasmolekeln und der Oberfläche dünner Nickelschichten. *Z. physik. Chem.* **1**, 69—97 (1954).
60. — Elektrische Wechselwirkung bei der Chemisorption an elektrisch leitenden Oberflächen. *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **60**, 804—815 (1956).

61. THOMAS, H.: Zum äußeren lichtelektrischen Effekt der Alkalimetalle. I. Z. Physik **147**, 395—418 (1957).
62. THOMAS, LLOYD B., and E. P. SCHOFIELD: Thermal accomodation coefficient of helium on a bare tungsten surface. J. chem. Physics **23**, 1, 861—866 (1955).
63. TRUMBORE, F. A., C. D. THURMOND and M. KOWALCHIK: Germanium-oxygen system. J. chem. Physics **24**, 1, 1112 (1956).
64. VARNERIN jr., L. J., and WHITE: Ultimate vacuum in a vacuum enclosed ionization gauge. J. appl. Physics **25**, 1207—1208 (1954).
65. WAGENER, S.: Die Herstellung von Höchstvakua mit Gettern. Z. angew. Physik **6**, 433—442 (1954). — Proc. Instn. electr. Engr., Part III **99**, 135 bis 147 (1952). — Vacuum **3**, 11—23 (1953).
66. — Influence of electronic impact in the rate of sorption of gases on the getter materials. Nature [London] **173**, 684—685.
67. WEISZ, P. B.: Electronic barrier layer phenomena in chemisorption and catalyse. J. chem. Physics **20**, 1483—1484 (1952).
68. WOLF, P.: Abbildung molekularer Objekte mit dem FEM. Z. angew. Physik **6**, 529—535 (1954).

(Abgeschlossen im April 1957.)

Dr. HASSO MOESTA,
Entwicklungsabteilung, E. Leybolds Nachfolger, Köln.

Paramagnetische Elektronenresonanz.

Von

RICHARD HONERJÄGER.

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin.

Mit 9 Textabbildungen.

Inhaltsübersicht.

	Seite
1. Ziel des Berichtes	722
2. Magnetische Dipolübergänge und paramagnetische Elektronenresonanz	722
3. Mechanismus der Strahlungsabsorption	724
4. Linienbreiten	724
5. Experimentelle Methode	726
6. Klassifizierung der Stoffe mit paramagnetischem Resonanzspektrum	729
7. Mn^{++} -Ion. Hyperfeinstruktur	729
8. Leitfähigkeitselektronen der Metalle	733
9. Halbleiter	734
10. Freie organische Radikale	734
11. Freie Radikale in organischen Substanzen	735
Literatur	736

1. Ziel des Berichtes.

Es ist das Ziel dieses Aufsatzes, den *Chemiker* auf eine neuartige Forschungsmethode aufmerksam zu machen, die im letzten Jahrzehnt von Physikern entwickelt worden ist und deren Anwendungsbereich auch wesentlich *chemische* Probleme umfaßt. Da über dieses Gebiet bereits eine Reihe von umfangreichen zusammenfassenden Darstellungen mit zum Teil lückenloser Zusammenstellung der Originalliteratur existiert [z. B. (3), (4), (9), (16)], beschränken wir uns hier nur auf eine Beschreibung des begrifflich Wesentlichen. Auch die in diesem Bericht aufgeführten Beispiele für eine Anwendung der paramagnetischen Resonanzmethode stellen nur eine Auswahl dar. Sie sollen die Mannigfaltigkeit des Anwendungsbereiches demonstrieren und erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

2. Magnetische Dipolübergänge und paramagnetische Elektronenresonanz.

Die Elektronenhülle eines isolierten, paramagnetischen Atoms im Grundzustand habe den resultierenden Drehimpuls J . Ein äußeres Magnetfeld H_0 , welches die $L-S$ -Kopplung zwischen Bahn- und Eigendrehimpulsen der Elektronen nicht aufbricht, spaltet den Grundzustand

in $(2J + 1)$ äquidistante Terme auf, deren Abstand vom Grundzustand

$$E = M_J g \mu_B H_0 \quad (1)$$

beträgt. Es bedeuten:

$$M_J = -J, -J + 1, -J + 2, \dots, +J = \text{magnetische Quantenzahl,}$$

$$g(J, L, S) = \text{LANDÉscher } g\text{-Faktor} \quad (1 \leq g \leq 2),$$

$$\mu_B = \text{BOHRsches Magneton.}$$

Zwischen diesen $(2J + 1)$ ZEEMAN-Termen des Grundzustandes sind Übergänge erlaubt mit der Auswahlregel

$$\Delta M_J = \pm 1, \quad (2)$$

wenn der magnetische Vektor des Strahlungsfeldes senkrecht auf dem äußeren statischen Felde H_0 steht. Diesen magnetischen Dipolübergängen entspricht eine Frequenz ν , welche nach den Gln. (1) und (2) durch

$$h\nu = g \mu_B H_0 \quad (3)$$

$$(h = \text{PLANCKsches Wirkungsquantum})$$

gegeben ist. Setzt man hierin die Zahlwerte für h und μ_B ein, so erkennt man daß diese Übergänge in das Gebiet der *Zentimeterwellen* (= „*Mikrowellen*“) fallen, falls H_0 einige 1000 Gß beträgt.

Da die Intensität solcher magnetischen Dipolübergänge außerordentlich klein ist, kann man sich fragen, ob sie nicht vielleicht auch in *kondensierter* paramagnetischer Materie — in Flüssigkeiten oder festen Körpern — stattfinden könnten; denn dort ist die magnetische Dipoldichte um einige Zehnerpotenzen größer als im Gas. Das ist in der Tat der Fall. Im Jahre 1944 gelang es ZAVOISKY (27), eine resonanzhafte Absorption von Zentimeterwellen in einer Lösung von Mn^{++} -Ionen nachzuweisen, die sich in einem Magnetfeld passender Größe befand.

Für solche magnetischen Dipolübergänge in festen Körpern oder Flüssigkeiten hat sich der Name „*paramagnetische Resonanz*“ eingebürgert. Diese Erscheinung ist vollkommen analog zur bekannten magnetischen Kernresonanz, weshalb man sie zum Unterschied hiervon auch als „*paramagnetische Elektronenresonanz*“ bezeichnet.

Der Übergang unserer Betrachtung von isolierten Atomen zu Atomen im festen Körper bedeutet eine außerordentliche Komplikation, denn hier sind die Atome oder Ionen in ein Kristallgitter eingebettet und daher unter Umständen *starken inneren elektrischen Kristallfeldern* ausgesetzt, welche die wohldefinierten Termzustände der isolierten Atome vollkommen zerstören können. Das hat zur Folge, daß die Interpretation des paramagnetischen Resonanzspektrums eines festen Körpers ungleich

schwieriger wird als die eines Gases. Aber umgekehrt hat es auch den Nutzen, daß uns damit ein Werkzeug zum Studium gerade dieser komplizierten Festkörperkräfte gegeben wird.

3. Mechanismus der Strahlungsabsorption.

Der paramagnetische Resonanzeffekt wird in jedem Falle durch Strahlungsabsorption in der betreffenden Substanz nachgewiesen oder — mehr formal ausgedrückt — durch Messung des Imaginärteils χ'' ihrer (komplexen) Hochfrequenzsuszeptibilität, wenn sie in ein äußeres Magnetfeld gebracht ist.

Es soll zunächst die Frage beantwortet werden, wie es überhaupt zu einer kontinuierlichen Strahlungsabsorption in der paramagnetischen Substanz kommt. Im Spektralbereich der energiearmen Radio- und Mikrowellenquanten spielt ausschließlich der Prozeß der *erzwungenen* Emission und Absorption eine Rolle. Die EINSTEINSCHEN Übergangswahrscheinlichkeiten für erzwungene Emission und Absorption sind einander gleich. Wenn im Endeffekt trotzdem eine Absorption beobachtet wird, so liegt das nur daran, daß in der Substanz *mehr* paramagnetische Individuen in energetisch tieferen Zuständen als solche in energetisch höheren vorhanden sind. Man mißt also im Grunde nur den Überschuß der Absorptions- über die Emissionsprozesse.

Dieser dauernde Überschuß an paramagnetischen Individuen in tieferen Zuständen rührt daher, daß auch die Besetzung der magnetischen Energieniveaus durch die BOLTZMANN-Verteilung reguliert wird. Ein thermodynamisches Gleichgewicht kann sich aber nur dann einstellen, wenn die magnetische Energie der paramagnetischen Atome (oder Ionen) mit der Wärmeenergie des festen Körpers in Wechselwirkung treten kann. Eine solche Wechselwirkung existiert, und sie ist verantwortlich für die *Breite* der paramagnetischen Resonanzlinien.

4. Linienbreiten.

Die Frage der *Linienbreiten* ist ein zentrales Problem der paramagnetischen Resonanzspektroskopie. Es sei an dieser Stelle an die Situation erinnert, die bei der Absorptionsspektroskopie im *sichtbaren* Spektralbereich vorliegt. Wenn man von den Seltenen Erden und den Elementen der Urangruppe absieht, so beobachtet man dort nur breite, verwaschene Absorptionsbanden, aber keinesfalls scharfe Linien. Das liegt bekanntlich daran, daß das starke innere kristallelektrische Feld die scharfen Terme der isolierten Atome vollkommen „verschmiert“. Man möchte daher zunächst glauben, daß es vollkommen hoffnungslos erscheint, etwa bei Mikrowellen oder gar im Hochfrequenzgebiet *Linien*spektren eines festen Körpers zu erwarten.

Es soll hier ganz grob qualitativ erläutert werden, weshalb die paramagnetische Resonanzspektroskopie in vielen Fällen *Linien*spektren liefert und somit detaillierte Auskunft über definierte Energiezustände vermittelt. Der Magnetismus eines Atoms (oder Ions) hat bekanntlich *zwei* Ursachen. Er wird hervorgerufen einmal durch umlaufende Elektronen („*Bahn*magnetismus“), zum anderen durch das magnetische Eigenmoment der Elektronen („*Spin*magnetismus“). Wir wollen wiederum von dem Sonderfall der Seltenen Erden und der Uramelemente absehen und annehmen, daß die Atome im festen Körper *ionisch* gebunden sind. Dann werden die Elektronenbahnen durch das kristallelektrische Feld im Gitter festgelegt, und kein experimentell realisierbares äußeres Magnetfeld kann sie beeinflussen. Dagegen bleibt das magnetische *Spin*moment in erster Näherung vom Kristallfeld unbeeinflusst und kann bei Einstrahlung der passenden Frequenz im äußeren Magnetfeld umklappen. Man sollte also stets den Wert 2 für den *g*-Faktor messen.

Aber ganz frei sind auch die Elektronenspins nicht, denn es existiert ja noch eine *Spin—Bahn-Kopplung*, die auch den Elektronenspin auf diesem Umwege mit dem Kristallgitter zur Wechselwirkung bringt. Diese indirekte „*Spin—Gitter-Wechselwirkung*“ (25) ist aber in vielen Fällen so schwach, daß *Spin—Umklapp*-Prozesse als scharfe Linien in Erscheinung treten können.

Je nach der Stärke der *Spin—Bahn-Kopplung* „merkt“ also der Elektronenspin mehr oder weniger vom kristallelektrischen Feld. Das hat folgende Konsequenzen: 1. Man mißt formal gemäß der Gleichung $h\nu = g \mu_B H_0$ einen *g*-Faktor, der nicht genau gleich 2,0023, dem *g*-Faktor des freien Elektrons ist; er kann größer oder kleiner sein. 2. Bei Einkristallen ist der gemessene *g*-Faktor *anisotrop*. Sein Wert hängt von der Orientierung des statischen Magnetfeldes H_0 zur Symmetrieachse des kristallelektrischen Feldes ab. — Die *Spin—Gitter-Wechselwirkung* liefert den entscheidenden Beitrag zur Linienbreite. Die durch sie hervorgerufene Linienverbreiterung kann man durch *Herabsetzen der Temperatur* der Substanz vermindern.

Außer der *Spin—Gitter-Wechselwirkung* existiert noch ein zweiter linienverbreiternder Mechanismus. Auf das *Spin*moment eines Elektrons wirkt nicht nur das äußere statische Magnetfeld H_0 , sondern auch noch ein „inneres“ Magnetfeld, das von den Nachbar Elektronen am Orte des Aufelektrons erzeugt wird. Da die Elektronen an der Wärmebewegung teilnehmen, fluktuiert dieses innere Magnetfeld, d. h. die *ZEEMAN*-Terme des Spinsystems werden ausgeschmiert und die Linien dementsprechend verbreitert. Diese sog. „*Spin—Spin-Wechselwirkung*“ [(21), (26)] nimmt stark ab, wenn der mittlere Abstand der paramagnetischen Ionen wächst (das von einem Dipol hervorgerufene Feld nimmt mit $1/r^3$ ab!).

Man kann daher die Spin—Spin-Verbreiterung durch *magnetische Verdünnung* der paramagnetischen Substanz herabsetzen.

Zusammenfassend läßt sich also sagen: Magnetische Dipolübergänge zwischen den ZEEMAN-Termen eines paramagnetischen festen Körpers können als *Linien*-Absorptionsspektren auftreten. Ob das bereits bei Zimmertemperatur und starker Konzentration der paramagnetischen Ionen geschieht, hängt ganz von der speziellen Natur der Substanz ab. In jedem Falle ist es aber möglich, durch *Herabsetzen der Temperatur* des Körpers und hinreichende *magnetische Verdünnung* ein Linien-spektrum zu erzwingen.

5. Experimentelle Methode.

Bevor einzelne Ergebnisse der paramagnetischen Resonanzspektroskopie beschrieben werden, soll zunächst die *experimentelle Methodik* kurz geschildert werden. Wir werden uns dabei wiederum nur auf das Wesentliche beschränken.

Der *Spektralbereich* ist durch die Gl. (3), $h\nu = g\mu_B H_0$, gegeben und somit durch den experimentell realisierbaren Wertebereich des statischen Magnetfeldes H_0 festgelegt. Wählt man für den g -Faktor den Wert 2 für das freie Elektron, so variiert die Frequenz ν zwischen 3 MHz für $H_0 = 1$ Gß und 60000 MHz (das entspricht einer 5mm-Welle) für $H_0 = 20000$ Gß. Es gibt Substanzen, deren paramagnetische Resonanz in einem so großen Spektralbereich auch tatsächlich beobachtet werden kann.

Die angewendete Technik ist äußerlich natürlich verschieden, je nachdem mit Radiowellen oder Mikrowellen gearbeitet wird. Wie schon erwähnt, wird die paramagnetische Resonanz durch *Strahlungsabsorption* nachgewiesen. Da man aus technischen Gründen homogene Magnetfelder nur innerhalb eines relativ beschränkten Volumens erzeugen kann, bringt man die zu untersuchende Substanz in einen Schwingungskreis, also in das Feld einer stehenden Welle, und zwar an die Stelle, wo im wesentlichen magnetisches Feld herrscht, d. h. in die Spule des Schwingungskreises; denn es sollen ja *magnetische* Dipolübergänge nachgewiesen werden. Strahlungsabsorption macht sich dann durch die Abnahme der Schwingkreisgüte bemerkbar. — Im Mikrowellenbereich tritt ein Hohlraumresonator an die Stelle des quasistationären $L-C$ -Kreises.

Wegen der festen Beziehung zwischen ν und H_0 besteht grundsätzlich die Alternative, entweder ν bei konstantem H_0 zu variieren, oder umgekehrt H_0 bei konstantem ν . Es ist aus experimentellen Gründen einfacher, die Frequenz festzuhalten, und das äußere Magnetfeld zu verändern. Bei registrierten Spektren ist also die Strahlungsabsorption in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld H_0 geschrieben. Linienbreiten werden demnach in Gauß gemessen.

Abb.1 zeigt die wesentlichen Elemente eines paramagnetischen Resonanzspektrometers für *Radiofrequenzen*. Es ist im Prinzip genau so aufgebaut wie ein Kern-Resonanzspektrometer. Nur wird das hier um den Faktor 1000 schwächere statische Magnetfeld durch ein HELMHOLTZ-Spulenpaar erzeugt. Das erdmagnetische Feld ist unter Umständen von gleicher Größenordnung und muß berücksichtigt werden. Die zu untersuchende Probe befindet sich in der Spule eines Schwingungskreises, deren Achse senkrecht auf H_0 steht. Der Schwingungskreis bildet einen Zweig einer abgeglichenen Hochfrequenzbrücke. Bei Eintreten der paramagnetischen Resonanzabsorption wird ein der Absorptionsstärke

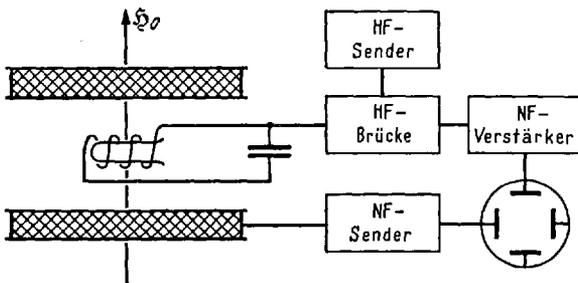


Abb. 1. Blockschema eines paramagnetischen Resonanzspektrometers für *Radiofrequenzen*. Das Magnetfeld H_0 wird durch ein HELMHOLTZ-Spulenpaar erzeugt. Die Probe befindet sich in der Spule des Resonanzkreises.

proportionales Signal nach Gleichrichtung über einen Niederfrequenzverstärker auf das Vertikalplattenpaar des BRAUN'Schen Rohres übertragen. Das Magnetfeld H_0 wird um den Resonanzwert herum niederfrequent moduliert und konphas damit auch der Elektronenstrahl des BRAUN'Schen Rohres in horizontaler Richtung abgelenkt. Auf dem Leuchtschirm erscheint also das Absorptionssignal in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld als *stehendes* Bild.

Bei einem paramagnetischen Resonanzspektrometer für *Mikrowellen* (Abb. 2) ist der Schwingungskreis durch einen Hohlraumresonator ersetzt, in dem sich die zu untersuchende Substanz befindet, und zwar wiederum dort, wo im wesentlichen nur magnetisches Feld vorhanden ist. Der Resonator wird durch ein Klystron fester Frequenz gespeist. Güteänderungen des Resonators infolge paramagnetischer Resonanz werden über Detektor und Niederfrequenzverstärker als Spannungsänderungen dem Vertikalplattenpaar des BRAUN'Schen Rohres zugeführt. An die Stelle der HELMHOLTZ-Spule tritt ein kräftiger Elektromagnet, der ein Hilfsspulenpaar trägt, mit dem das Magnetfeld wieder um kleine Beträge um den Resonanzwert herum moduliert werden kann.

Mit diesen beiden Standardschaltungen ist der größte Teil aller bisher bekannten paramagnetischen Resonanzspektren aufgenommen worden.

In Abb. 3 ist das Blockschaema eines wesentlich *empfindlicheren* Spektrometers dargestellt (1). Hier wird das statische Magnetfeld des Elektromagneten *langsam* durch einen motorgetriebenen Widerstand

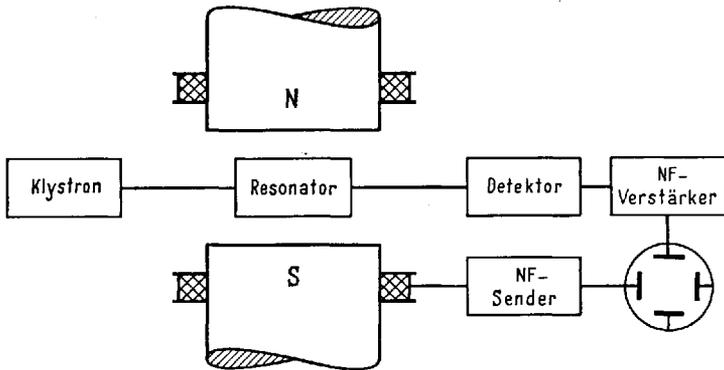


Abb. 2. Blockschaema eines einfachen paramagnetischen Resonanzspektrometers für Mikrowellen. Die Probe befindet sich zwischen den Polen eines Elektromagneten innerhalb des Hohlraumresonators.

verändert. Es wird außerdem bei etwa 30 Hz mit kleiner Amplitude moduliert. Nähert sich das statische Magnetfeld der Flanke einer Resonanzlinie, so empfängt der Detektor (hier meistens ein Bolometer)

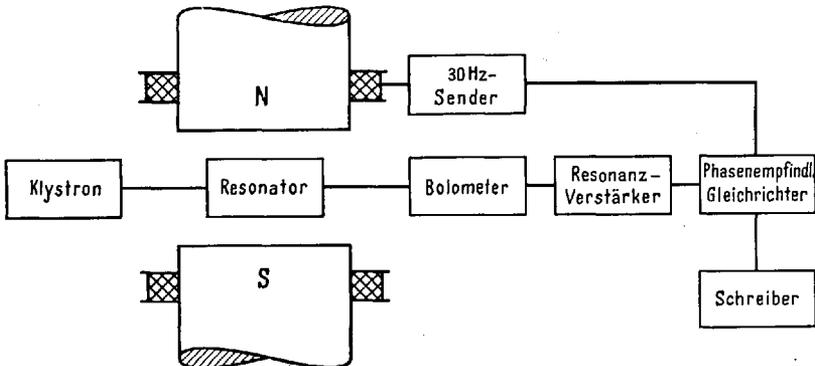


Abb. 3. Blockschaema eines besonders *empfindlichen* paramagnetischen Resonanzspektrometers für Mikrowellen (1). Der Schreiber registriert die Ableitung der Resonanzkurve.

ein 30 Hz-Signal, das nunmehr schmalbandig verstärkt und über einen phasenempfindlichen Gleichrichter einem mechanischen Schreiber zugeleitet werden kann. Durch den *schmalbandigen* Empfang erreicht man eine erhebliche Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses, so daß auf diese Weise extrem schwache Linien vermessen werden können. Ein Nachteil des Verfahrens ist allerdings, daß nicht die Absorptionskurve selbst, sondern nur ihre Ableitung als Funktion des Magnetfeldes geschrieben wird.

Gebrauchsfertige paramagnetische Resonanzspektrometer sind nach Wissen des Verfassers zur Zeit noch nicht katalogmäßig erhältlich. Das liegt wohl vor allem daran, daß Umfang und Konstruktion eines solchen Gerätes wesentlich von der speziell vorliegenden Aufgabe abhängen. Entscheidende Gesichtspunkte sind z.B.: Frequenzbereich (Hochfrequenz- oder Mikrowellentechnik), Empfindlichkeit (Elektronik), Auflösungsvermögen (Homogenität des Magnetfeldes und Frequenzstabilität), Genauigkeit der g -Messung (Magnetfeldmessung durch Protonenresonanz und Frequenzmessung mittels Frequenznormal), Temperatur der Probe (evtl. Tieftemperaturtechnik). Unter Umständen können also neben dem eigentlichen Spektrometer auch noch vielfältige Zusatzgeräte erforderlich werden. Für den Chemiker wird es sich daher im allgemeinen empfehlen, die Mithilfe eines Physikers in Anspruch zu nehmen.

6. Klassifizierung der Stoffe mit paramagnetischem Resonanzspektrum.

Welche Klasse von Stoffen läßt ein paramagnetisches Resonanzspektrum erwarten? Ganz allgemein gesprochen kann paramagnetische Resonanz immer dann auftreten, wenn in der Substanz Elektronen mit *ungepaartem* Spin vorhanden sind. Elektronen in abgeschlossenen Schalen ergeben weder Spin- noch Bahnmagnetismus; die Substanzen sind diamagnetisch. Bei der chemischen Bindung verschiedener Atome ordnen sich die Valenzelektronen so, daß möglichst abgeschlossene Schalen gebildet werden. Das ist im allgemeinen sowohl bei ionischer als auch bei kovalenter Bindung der Fall. Die weitaus überwiegende Zahl aller festen oder flüssigen Körper wird also diamagnetisch sein und keine paramagnetische Resonanz zeigen.

Es gibt aber zwei Ausnahmen von dieser allgemeinen Regel. Das sind einmal Stoffe mit Atomen oder Ionen, welche *innere nichtabgeschlossene Schalen* besitzen, also die Übergangselemente der Eisen-, Palladium- und Platinfamilie; ferner die Seltenen Erden und die Elemente der Urangruppe. Zum anderen sind es Stoffe, die normalerweise diamagnetisch sein sollten, bei denen aber die normale chemische Bindung in irgendeiner Weise modifiziert oder *gestört* ist, wie z.B. bei Kristallen mit Störstellen, Halbleitern, freien organischen Radikalen oder künstlich durch Bestrahlung organischer Substanzen erzeugten Radikalen. Alle diese Stoffe sollten paramagnetische Resonanz zeigen.

7. Mn^{++} -Ion. Hyperfeinstruktur.

Es sollen im folgenden an Hand einiger typischer Beispiele *spezielle* paramagnetische Resonanzspektren beschrieben werden. — Wir greifen eine spezielle chemische Verbindung heraus, ein Salz, dessen Para-

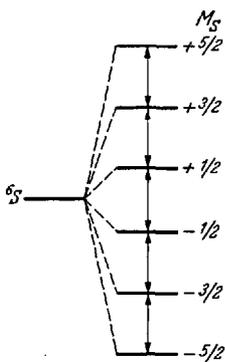


Abb. 4. Aufspaltung des 6S -Grundterms des freien Mn^{++} -Ions in einem äußeren Magnetfeld.

Das Magnetfeld H_0 spaltet den 6S -Grundterm des freien Mn^{++} -Ions in 6 äquidistante Niveaus auf (Abb. 4). Wegen der Auswahlregel (2) sollte eine *einzige* Linie mit einem g -Faktor von 2 erscheinen. Abb. 5

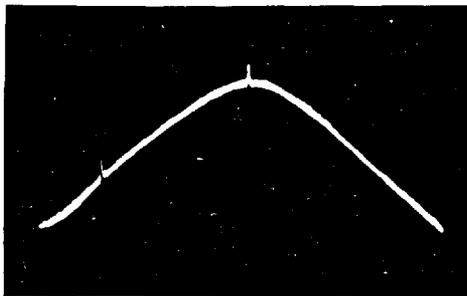


Abb. 5. Unaufgelöstes paramagnetisches Resonanzspektrum des Mn^{++} -Ions in wasserfreiem, gepulvertem $MnSO_4$ bei Zimmertemperatur und 3 cm Wellenlänge. Die Spitze auf dem Scheitel der Kurve rührt von dem der Probe beigegebenen freien Radikal Diphenyl-trinitrophenyl-hydrazyl her. Sie markiert den g -Faktor 2.

zeigt die Resonanzlinie von polykristallinem, wasserfreiem $MnSO_4$. Die Spitze in der Mitte markiert den g -Faktor 2. Die Halbwertsbreite beträgt 500 G β . Die Aufnahme wurde bei Zimmertemperatur und mit einer 3 cm-Welle gemacht.

Hinter dieser verhältnismäßig breiten Linie verbirgt sich eine *Feinstruktur*, die erst bei größerer Auflösung zum Vorschein kommt. Die Spin—Spin-Wechselwirkung

im festen Körper deformiert nämlich die kugelsymmetrische Ladungsverteilung des Ions um ein wenig (22). Das hat zur Folge, daß die 6fache Spinentartung unter dem Einfluß des kristallelektrischen Feldes teilweise aufgehoben wird. Im Kristallgitter ist der Grundzustand des Mn^{++} -Ions bereits ohne äußeres Magnetfeld in 3 Terme nach dem Betrag der magnetischen Quantenzahl M_S aufgespalten. Das äußere Magnetfeld hebt nur noch die zweifache Entartung eines jeden der 3 Terme auf, so daß wiederum 6 Terme entstehen, die nun

aber *nicht* mehr äquidistant sind (Abb. 6). Das heißt, die Resonanzlinie löst sich in 5 Feinstrukturlinien auf. Diese 5 Linien sollten also bei entsprechender Herabsetzung der Linienbreite erscheinen. — Wenn wir statt des polykristallinen Pulvers einen Einkristall benutzen, so erwarten wir weiter, daß die Linienabstände von der Orientierung des statischen Magnetfeldes zur Symmetrieachse des kristallelektrischen Feldes abhängen werden.

Bei Verdünnung des MnSO_4 -Kristalles mit einem isomorphen diamagnetischen Salz und einer Temperatur von 20°K erscheint aber ein Spektrum von 30 Einzellinien statt der erwarteten 5. Das liegt daran, daß der Einfluß des Mn -Kernspins auf das Spektrum noch nicht berücksichtigt wurde. Schon 1948 wies GORTER (12) darauf hin, daß sich der Kernspin im paramagnetischen Resonanzspektrum bemerkbar machen sollte. Kurz darauf entdeckte PENROSE (19) die Hyperfeinstruktur im magnetischen Spektrum eines Kupfersalzes.

Wir wollen das Zustandekommen der *Hyperfeinstruktur* mit wenigen Worten erklären. Das magnetische Kernmoment befindet sich außer im statischen Felde H_0 noch im Felde des von den Hüllenelektronen am Kernort erzeugten Magnetfeldes. Dieses „innere“ Magnetfeld kann je nach der Elektronenkonfiguration der Hülle bis zu mehreren 100000 Gß betragen (18), so daß die Wechselwirkungsenergie auch zwischen dem schwachen magnetischen Kernmoment und der Hülle beträchtlich werden kann. Ist das äußere Magnetfeld einige 1000 Gß stark, so sind Kernspin und Elektronenspin praktisch entkoppelt, und der Kernspin I richtet sich nach dem äußeren Magnetfeld aus. Das gibt $(2I + 1)$ energetisch verschiedene Einstellmöglichkeiten. Bei einem paramagnetischen Resonanzübergang klappt der Elektronenspin relativ zu H_0 um und ändert dabei auch seine Richtung relativ zum Kernmoment. Mit anderen Worten: Jede Feinstrukturkomponente des Mn^{++} -Ions spaltet noch einmal in $(2I + 1) = 6$ ($I_{\text{Mn}} = 5/2$!) Hyperfeinstrukturkomponenten auf, so daß insgesamt $5 \cdot 6 = 30$ paramagnetische Resonanzlinien entstehen. Aus Gründen, auf die hier nicht eingegangen werden kann, sind die Hyperfeinstrukturabstände speziell beim Mn^{++} -Ion abnorm groß und überlappen sich mit den Feinstrukturkomponenten.

Daß es möglich ist, alle diese 30 Komponenten aufzulösen, beweist Abb. 7 (2). Man erkennt die 30 Einzellinien des magnetischen Spektrums

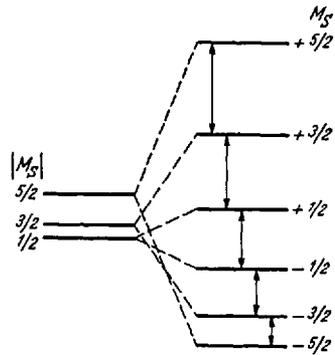


Abb. 6. Mn^{++} -Ion im kristallelektrischen Feld nichtkubischer Symmetrie. Aufspaltung des Grundterms ohne Magnetfeld und mit äußerem Magnetfeld.

von Manganfluorsilikat. Die Mn^{++} -Ionen sind im Verhältnis 1:1000 mit dem isomorphen Zinksilikat verdünnt. Die Temperatur der Substanz betrug $20^\circ K$. Das Spektrum wurde bei einer $3,3\text{ cm}$ -Welle geschrieben. Die Schwerpunkte der 5 Feinstrukturkomponenten sind unten durch Pfeile angedeutet.

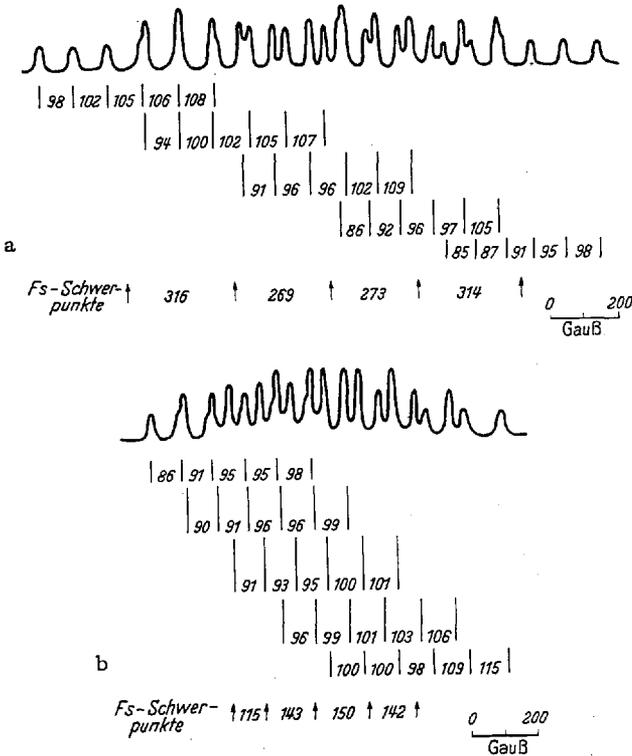


Abb. 7 a u. b. Aufgelöstes paramagnetisches Resonanzspektrum (Feinstruktur und Hyperfeinstruktur) des Mn^{++} -Ions im $MnSiF_6 \cdot 6 H_2O$ -Kristall bei $20^\circ K$ und $3,3\text{ cm}$ Wellenlänge (2). Die Mn^{++} -Ionen sind im Verhältnis 1:1000 durch Zugabe des isomorphen diamagnetischen Zn-Salzes verdünnt. Die Zahlen geben die Linienabstände in Gauß an. a Äußeres Magnetfeld parallel zum kristallelektrischen Feld; b äußeres Magnetfeld senkrecht zum kristallelektrischen Feld.

Im speziellen Falle des Mn^{++} -Ions mit seiner extrem kugelsymmetrischen Ladung gelingt eine Auflösung in die 6 Hyperfeinstrukturkomponenten auch schon bei Zimmertemperatur. In Abb. 8 ist das Resonanzspektrum des Mn^{++} -Ions in wässriger $MnSO_4$ -Lösung bei verschiedenen Konzentrationen (4-, 2-, 1-, 0,3-normal) dargestellt (23). In der Flüssigkeit entfällt die Feinstruktur, da kein raumfestes kristallelektrisches Feld existiert. Die Molekeln bewegen sich in der Flüssigkeit vollkommen unregelmäßig und produzieren im Zeitmittel ein kugelsymmetrisches Feld um jedes Mn^{++} -Ion, so daß nur die 6 Hyperfeinstrukturlinien übrigbleiben.

Im Verlaufe der vergangenen 10 Jahre ist das Resonanzspektrum der Ionen fast aller Übergangselemente untersucht worden. Führend war die Gruppe um den englischen Physiker BLEANEY in Oxford. Die Untersuchungen lieferten Information über mechanische, magnetische und elektrische Kernmomente (18) und über das kristallelektrische Feld.

Man hat zunächst geglaubt, daß die paramagnetische Resonanzspektroskopie nur ein verhältnismäßig enges Anwendungsfeld haben und

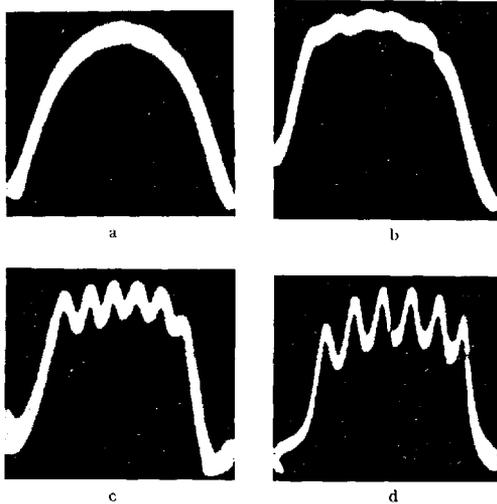


Abb. 8 a—d. Auflösung der Hyperfeinstruktur des Mn^{++} -Resonanzspektrums bei zunehmender Verdünnung einer wäßrigen $MnSO_4$ -Lösung (23). Zimmertemperatur und 3 cm Wellenlänge. a 4 N; b 2 N; c 1 N; d 0,3 N Mn-Konzentration.

im wesentlichen auf die Verbindungen der Übergangselemente beschränkt sein würde. Viele Arbeiten der letzten Jahre haben aber gezeigt, daß die paramagnetische Resonanzmethode eine weit umfassendere Bedeutung besitzt und ihre Anwendungen noch ständig wachsen [vgl. z.B. (6)]. Einzige Voraussetzung ist ja nur, daß die betreffenden Stoffe *freie, ungepaarte Elektronen* enthalten, und diese Stoffklasse ist erheblich größer als man zunächst glauben möchte. Wir greifen im folgenden nur einige wenige Beispiele heraus.

8. Leitfähigkeitselektronen der Metalle.

Die *Leitfähigkeitselektronen* in einem *Metall* stellen ein System dar, welches ebenfalls paramagnetische Resonanz zeigen sollte. Die Leitfähigkeitselektronen in einem Metall sind andersartig gebunden, als etwa die ungepaarten Elektronen in den normalen paramagnetischen Ionen. Man wird ihr Verhalten im Bilde des „freien Elektronengases“ beschreiben und einen g -Faktor um 2 erwarten.

Paramagnetische Resonanz ist erstmalig nicht an den Leitfähigkeitselektronen eines Metalls selbst beobachtet worden, sondern an den bekannten metallähnlichen Lösungen der *Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak* (15). Alkalimetalle ionisieren in der Lösung, sie geben ihr Leuchtelektron ab, und diese bilden das freie Elektronengas. Man fand unabhängig von der Natur des Alkaliatoms stets eine einzige schmale Resonanzlinie mit einem g -Faktor von 2,0012 und der extrem kleinen Breite von $\frac{1}{10}$ Gß. Das Fehlen jeglicher Hyperfeinstruktur zeigt an, daß wir es mit einem wirklich *freien* Elektronengas zu tun haben. Denn wenn sich die Leitfähigkeitselektronen bevorzugt in der Nähe individueller Kerne aufhalten würden, so müßte notwendig Hyperfeinstruktur auftreten.

Kurz darauf wurde auch die Resonanzlinie der Leitfähigkeitselektronen in *kompakten Alkalimetallen* gemessen (13). Man muß nur dafür sorgen, daß das hochfrequente Magnetfeld merkliche Metallmengen trotz Skin-Effekts durchstrahlen kann. Das Metall wird deshalb mittels Ultraschall zu Partikeln von einigen μ Durchmesser zerstäubt und in Paraffin suspendiert.

9. Halbleiter.

Es liegt nahe, auch in *Halbleitern* nach paramagnetischer Resonanz zu suchen. Man fand sie in Silizium (20) und glaubte zunächst, daß sie von Elektronen im Leitfähigkeitsband herrühre wie bei den Metallen. Aber das stellte sich später als Irrtum heraus.

Bei Heliumtemperatur (4,2° K) liefert mit Arsen (7) versetztes Silizium 4 Hyperfeinstrukturlinien. Phosphor (8) an Stelle des Arsens gibt ein Dublett und die beiden (etwa gleich häufigen) Antimonisotope (8) ein Oktett und ein Sextett. Das entspricht genau der Multiplizität, welche die Kernspins der *Donator-Störstellen* liefern sollten. Für die paramagnetische Resonanz der Halbleiter sind also nicht Elektronen im Leitfähigkeitsband, sondern die an die *Donator-Atome* gebundenen Elektronen verantwortlich.

An diesem Beispiel erkennt man ein sehr wesentliches Merkmal der paramagnetischen Resonanzspektroskopie: Das für die Resonanz verantwortliche Elektron bringt gleichsam seinen „Steckbrief“ mit, es verrät durch die Hyperfeinstruktur seinen *Aufenthaltsort*.

10. Freie organische Radikale.

Dieser Gesichtspunkt ist für die *organische Chemie* von besonderer Bedeutung. Dem organischen Chemiker sind seit langem die beständigen, sog. „*freien organischen Radikale*“ bekannt. Die chemische Aktivität dieser Radikale rührt von ungepaarten Elektronen her; sie sind paramagnetisch. In der Konstitutionsformel macht sich der Radikalcharakter

dadurch bemerkbar, daß nicht alle Valenzen eines Atoms in der Verbindung abgesättigt sind. Zum Beispiel ist bei dem freien Radikal Diphenyltrinitrophenyl-hydrazyl (Abb. 9a) von den drei Valenzen des einen Stickstoffatoms eine frei. Hier sitzt das ungepaarte Elektron, das für den Paramagnetismus der Substanz verantwortlich ist. Ein Milligramm des Radikals genügt, um ein kräftiges paramagnetisches Resonanzsignal zu geben. Die Linienbreite der unverdünnten Substanz ist sehr klein; sie beträgt 3 Gß bei 3 cm-Wellen. Der g -Faktor ist nur um $1/2^{0}/_{00}$ größer als der des freien Elektrons (14), (24). Man hat ihn sehr genau bestimmt, da die Substanz wegen ihrer kleinen Linienbreite und ihrer starken Absorptionslinie häufig zur *Kalibrierung von Magnetfeldern* benutzt wird.

Löst man das Radikal in Benzol oder einem anderen organischen Lösungsmittel, so *verbreitert* sich die bei hohen Konzentrationen schmale Linie und spaltet bei hinreichender Verdünnung in 5 *Hyperfeinstrukturlinien* auf (17). Wenn wir annehmen, daß sich das Elektron bevorzugt in der Nähe *beider* Stickstoffkerne aufhält, so sollten eigentlich 9 Komponenten auftreten, denn es gibt für jeden der beiden N^{14} -Kerne mit dem Spin 1

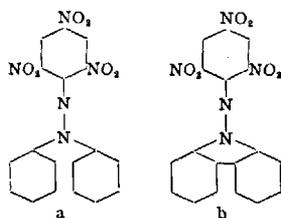


Abb. 9a u. b. a Diphenyl-trinitrophenyl-hydrazyl; b Picryl N-amino-carbazyl.

drei Einstellmöglichkeiten zum äußeren Magnetfeld. Ist jedoch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons für beide Stickstoffkerne gleich groß, so führen nur fünf von den insgesamt neun Möglichkeiten zu energetisch verschiedenen Zuständen. Das gemessene Spektrum beweist also, daß sich das ungepaarte Elektron im Zeitmittel bei beiden N^{14} -Kernen *gleich lange* aufhält.

Das sehr ähnlich gebaute freie Radikal Picryl N-Amino Carbazyl (Abb. 9b) unterscheidet sich von dem soeben besprochenen Hydrazyl nur durch die zusätzliche Bindung zwischen den beiden Phenyl-Gruppen. Das Spektrum des Carbazyls besitzt aber 7 Hyperfeinstrukturlinien (17). Es sei hier ohne nähere Begründung mitgeteilt, daß sich dieses Spektrum eindeutig so interpretieren läßt: Die zusätzliche Bindung zwischen den beiden Phenylgruppen beim Carbazyl bewirkt, daß sich das ungepaarte Elektron bei einem der beiden Stickstoffatome *doppelt* so lange aufhält wie beim anderen.

Diese beiden Beispiele demonstrieren, wie man paramagnetische Resonanz als empfindlichen Test für feine Fragen der chemischen Bindung verwenden kann.

11. Freie Radikale in organischen Substanzen.

Im ganzen gesehen ist die Zahl der beständigen organischen und anorganischen Radikale aber nur verhältnismäßig gering, so daß es

eigentlich nicht gerechtfertigt erscheint, die paramagnetische Resonanzmethode dem Chemiker als ein wesentliches Hilfsmittel anzubieten. Es sei deshalb zum Schluß dieses Berichtes auf einen Gesichtspunkt hingewiesen, welcher der paramagnetischen Resonanzspektroskopie trotzdem in der organischen Chemie ein praktisch unbegrenztes Anwendungsfeld eröffnet.

Ende des vergangenen Jahres erschienen zwei Arbeiten [(10), (11)], in denen paramagnetische Resonanzspektren von komplizierten organischen Substanzen mitgeteilt wurden (Aminosäuren, Proteine und andere biochemisch wichtige Stoffe). Alle diese Stoffe ließen sich durch *Röntgenbestrahlung* künstlich paramagnetisch machen. Sie behielten ihren Paramagnetismus auch nach der Bestrahlung bei. Man hat sich den Mechanismus etwa so vorzustellen: Röntgenstrahlung *ionisiert* die organischen Molekeln und hinterläßt sie als Radikale. Diese Radikale (und vielleicht auch die herausgeschlagenen Elektronen, die irgendwie in Gitterstellen eingefangen werden) geben paramagnetische Resonanz. Die Spektren sind im allgemeinen *linienreich* und lassen sich als *Hyperfeinstruktur* infolge Wechselwirkung des Elektrons mit *Protonenspins* deuten. Der Linienreichtum wächst mit der Zahl der Protonen, über die das Elektron verschmiert ist. Ein Proton liefert ein Dublett, zwei gleich stark koppelnde Protonen ein Triplett, allgemein: n gleich koppelnde Protonen ein Spektrum mit $(n + 1)$ -Linien. Diese Regel gibt einen ersten groben Anhaltspunkt für die Analyse der Spektren.

Die paramagnetische Resonanzspektroskopie bietet sich also einmal für *Strukturuntersuchungen* von komplizierten organischen Molekeln an. Umgekehrt weist man mittels paramagnetischer Resonanz einen Effekt nach, der bei biologischen Geweben als „*Strahlenschädigung*“ bezeichnet wird. Die paramagnetische Resonanz erlaubt also, Gewebe auf Strahlungsschäden zu untersuchen, ihren Grad festzustellen, zu beobachten, wie lange sie anhält und zu prüfen, welche Stoffe sie rückgängig machen können.

Ein dem Physiker noch ferner liegendes Anwendungsgebiet betrifft die Messung des Radikalgehaltes von (unbestrahltem) *natürlichem biologischem Material* mittels paramagnetischer Resonanz. Wir verweisen auf die Notiz (5) und den Artikel PAKE u. a. in (6).

Literatur.

1. BERINGER, R., and J. G. CASTLE: Magnetic Resonance Absorption in Nitric Oxide. *Physic. Rev.* **78**, 581 (1950).
2. BLEANEY, B., and D. J. E. INGRAM: The paramagnetic resonance spectra of two salts of manganese. *Proc. Roy. Soc. [London] [A]* **205**, 336 (1951).
3. —, and K. W. H. STEVENS: Paramagnetic Resonance. *Rep. on Progr. in Phys.* **16**, 108 (1953).
4. BOWERS, K. D., and J. OWEN: Paramagnetic Resonance II. *Rep. on Progr. in Phys.* **18**, 304 (1955).

5. COMMONER, B., J. TOWNSEND and G. E. PAKE: Free Radicals in Biological Materials. *Nature* [London] **174**, 689 (1954).
6. Discussions of the Faraday Society Nr. 19 (1955): Microwave and Radio-Frequency Spectroscopy.
7. FLETCHER, R. C., W. A. YAGER, G. L. PEARSON, A. N. HOLDEN, W. T. READ and F. R. MERRIT: Spin Resonance of Donors in Silicon. *Physic. Rev.* **94**, 1392 (1954).
8. — — and F. R. MERRIT: Hyperfine Splitting in Spin Resonance of Group V Donors in Silicon. *Physic. Rev.* **95**, 844 (1954).
9. GORDY, W., W. V. SMITH and R. F. TRAMBARULO: Microwave Spectroscopy, S. 213 ff. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1953.
10. —, W. B. ARD and H. SHIELDS: Microwave Spectroscopy of Biological Substances. I. Paramagnetic Resonance in X-Irradiated Amino Acids and Proteins. *Proc. Nat. Acad. of Sciences U.S.A.* **41**, 983 (1955).
11. — — — Microwave Spectroscopy of Biological Substances. II. Carboxylic and Hydroxy Acids. *Proc. Nat. Acad. of Sciences U.S.A.* **41**, 996 (1955).
12. GORTER, C. J.: A New Suggestion for Aligning Certain Atomic Nuclei. *Physica* **14**, 504 (1948).
13. GRISWOLD, T. W., A. F. KIP and C. KITTEL: Microwave Spin Resonance Absorption by Conduction Electrons in Metallic Sodium. *Physic. Rev.* **88**, 951 (1952).
14. HOLDEN, A. N., C. KITTEL, F. R. MERRIT and W. A. YAGER: Determination of g -Values in Paramagnetic Organic Compounds by Microwave Resonance. *Physic. Rev.* **77**, 147 (1950).
15. HUTCHISON, C. A., and R. C. PASTOR: Paramagnetic Resonance Absorption in Potassium Dissolved in Liquid Ammonia. *Physic. Rev.* **81**, 282 (1951).
16. INGRAM, D. J. E.: Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies. London: Butterworths Scientific Publications 1955.
17. KIKUCHI, C., and V. W. COHEN: Paramagnetic Resonance Absorption of Carbazyl and Hydrazyl. *Physic. Rev.* **93**, 394 (1954).
18. KOPFERMANN, H.: Kernmomente. Frankfurt a.M.: Akademische Verlagsges. m.b.H. 1956.
19. PENROSE, R. P.: Hyperfine Structure in the Solid State. *Nature* [London] **163**, 992 (1949).
20. PORTIS, A. M., A. F. KIP, C. KITTEL and W. H. BRATTAIN: Electron Spin Resonance in a Silicon Semiconductor. *Physic. Rev.* **90**, 988 (1953).
21. PRYCE, M. H. L., and K. W. H. STEVENS: The Theory of Magnetic Resonance-Line Widths in Crystals. *Proc. Physic. Soc. [A]* **63**, 36 (1950).
22. — Spin-Spin Interaction within Paramagnetic Ions. *Physic. Rev.* **80**, 1107 (1950).
23. SCHNEIDER, E. E., and T. S. ENGLAND: Paramagnetic Resonance at Large Magnetic Dilutions. *Physica* **17**, 221 (1951).
24. TOWNES, C. H., and J. TURKEVITCH: Hyperfine Structure and Exchange Narrowing of Paramagnetic Resonance. *Physic. Rev.* **77**, 148 (1950).
25. VAN VLECK, J. H.: Paramagnetic Relaxation Times for Titanium and Chrome Alum. *Physic. Rev.* **57**, 426 (1940).
26. — The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals. *Physic. Rev.* **74**, 1168 (1948).
27. ZAVOISKY, E.: Diss. (Phys. Inst. d. Akademie d. Wiss. d. UdSSR, Moskau 1944). — *J. Phys. USSR.* **9**, 211, 247 (1945); **10**, 170, 197 (1946).

(Abgeschlossen im Oktober 1956).

Prof. Dr. RICHARD HONERJÄGER,

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin.

Chemie und Kernsystematik der Lückenelemente.

Von

TIBOR VON KRAKKAY.

Mit 15 Textabbildungen.

Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Einführung	739
II. Allgemeines über die künstliche Darstellung der Elemente	741
A. Kernaufbau	741
B. Kernabbau	744
III. Die einzelnen Lückenelemente	745
A. Technetium Tc (Element 43)	745
1. Die Isolierung des Technetiums	745
2. Chemie des Technetiums	748
Technetiummetall. S. 748. — Technetium(VII)-Verbindungen. S. 749. — Technetium(IV)-Verbindungen. S. 750. — Stabilität der Wertigkeitsstufen. S. 750. — Trennung des Technetiums von Molybdän, Uran und Rhenium. S. 751.	
B. Promethium Pm (Element 61)	752
C. Astatium At (Element 85)	755
D. Francium Fr (Element 87)	759
IV. Zur Existenz stabilerer Isotope der Lückenelemente	762
A. Technetium	762
B. Promethium	766
C. Astatium	768
Bekannte Astatiumisotope. S. 768. — α -Systematik der Kerne. S. 770. — Noch unentdeckte Astatium-Isotope. S. 772.	
D. Francium	773
V. Neue Definition der Lückenelemente	775
A. Die empirische Definition	775
B. Die allgemeine Isobarenregel	776
C. Anwendung auf die Lückenelemente	778
D. Die neue Definition	782
VI. Berkelium als Lückenelement	782
VII. Lückenelemente und magische Zahlen	784
A. Allgemeine Begründung der magischen Zahlen	784
B. Beziehungen von Tc, Pm, At zu den magischen Zahlen 50, 82, 126	786
C. Verhältnisse im Bereich der magischen Zahl 20	789
D. Höhere Lückenelemente und höhere magische Zahlen	789
VIII. Nachtrag	792
A. Kernaufbau	792
B. Chemie des Technetiums	795
C. Chemie des Astatiums	797
D. Isotope	798
E. Magische Zahl $N = 152$ und α -Zerfall	802
F. Magische Zahl $N = 152$ und spontane Kernspaltung	805
Literatur	813

I. Einführung.

Die Aufstellung des Periodischen Systems durch **LOTHAR MEYER** und **MENDELEJEFF** brachte Ordnung und Systematik in das planlose Nebeneinander der chemischen Elemente und erlaubte, deren ungefähre Zahl abzuschätzen. Schon damals erkannte **MENDELEJEFF**, daß noch viele Elemente unentdeckt waren und ließ für diese im System Plätze frei. Er bezeichnete sie als Eka-Elemente ihrer niedrigeren Homologen und es gelang ihm — durch Interpolation aus den Eigenschaften der Nachbar-elemente —, sowohl ihr physikalisches als auch ihr chemisches Verhalten mit erstaunlicher Genauigkeit vorauszusagen.

In der Folgezeit bemühten sich viele Forscher, diese fehlenden Elemente aufzufinden und so die Lücken des Periodischen Systems zu schließen. Man bediente sich zunächst der analytisch-chemischen Methoden. So wurden z.B. Scandium, Gallium und Germanium entdeckt. Diese Methoden versagten aber bei den in der Erdrinde nur in minimalen Konzentrationen vorkommenden Elementen, so daß die Entdeckung weiterer Elemente nur mit Hilfe der viel empfindlicheren physikalischen Methoden gelang. Eine solche stellte die von **BUNSEN** und **KIRCHHOFF** entdeckte optische Spektroskopie dar. So wurden bekanntlich Rubidium, Caesium, Indium, Thallium durch ihre Emissionsspektren, einige der Seltenen Erden durch ihre charakteristischen Absorptionsspektren aufgefunden. Die Entdeckung der Radioaktivität durch **BECQUEREL** bedeutete einen wesentlichen Fortschritt und lieferte die empfindlichste Methode zum Nachweis der Elemente. Sie beschränkte sich aber vorerst nur auf das Gebiet der natürlichen radioaktiven Atome und führte zur Auffindung von Radium, Polonium, Radon und Aktinium. Als **MOSELEY** die Beziehung zwischen den Wellenlängen der Röntgenlinien und der Ordnungszahl der Elemente aufdeckte, wurden die Röntgenspektren zur Identifizierung der Elemente herangezogen. Das **MOSELEYS**che Gesetz hatte vier wichtige Konsequenzen: 1. Es wurde erkannt, daß die Ursache der Periodizität der Elemente nicht in ihren Atomgewichten, sondern in ihren Ordnungszahlen zu suchen ist (wodurch auch das Problem der Inversionen seine Lösung fand). 2. Die Zahl der möglichen chemischen Elemente konnte genau festgelegt werden, ebenso 3. die Zahl der Seltenen Erden. 4. Die Plätze im System, die noch unbesetzt waren, konnten genau ermittelt werden. — Durch ihre Röntgenspektren wurden die Elemente Hafnium und Rhenium entdeckt.

Unter Anwendung dieser Methoden wurden schließlich bis etwa um das Jahr 1925 alle fehlenden Elemente entdeckt, mit Ausnahme der vier Elemente: $\text{El } 43$ (Ekamangan), $\text{El } 61$ (ein seltenes Erdmetall), $\text{El } 85$ (Ekajod) und $\text{El } 87$ (Ekacaesium). Da diese die letzten vier Lücken des Periodischen Systems bildeten, erhielten sie die Bezeichnung

Lückenelemente. Alle Bemühungen, sie in der Natur nachzuweisen, schlugen fehl.

Zwei dieser Lückenelemente — El 85 und El 87 — sind im Periodischen System ausschließlich von instabilen, radioaktiven Nachbarn umgeben. Es war daher zu erwarten, daß alle ihre Isotope instabil sind und in der Natur — wenn überhaupt — nur als sehr kurzlebige Glieder der radioaktiven Zerfallsreihen existieren können. Diese Annahme wurde durch die späteren Forschungsergebnisse bestätigt.

Tabelle 1. *Stabile Isotope des Molybdäns und Rutheniums.*

Molybdän	Ruthenium
Mo 92	Ru 96
Mo 94	Ru 98
Mo 95	Ru 99
Mo 96	Ru 100
Mo 97	Ru 101
Mo 98	Ru 102
Mo 100	Ru 104

Die Elemente 43 und 61 sollten ihrerseits auf Grund der MATTAUCHSchen Regel ebenfalls instabil sein (132). Diese Regel besagt, daß von den Isobaren zweier unmittelbar benachbarter Elemente nur eines stabil sein kann. Da bei den Nachbar-elementen des Ekamangans, bei Molybdän und Ruthenium, alle für das Element 43 in Frage kommenden Massenzahlen¹ als stabile Isotope vertreten sind, müssen folglich alle Isotope dieses Elementes instabil, d.h. radioaktiv sein (s. Tabelle 1).

Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß von den fraglichen Massenzahlen beim Molybdän nur 99, beim Ruthenium nur 97 fehlen, beide aber gegenseitig vertreten sind.

Analoge Verhältnisse liegen bei Element 61 vor. Hier kommen bekanntlich bei Neodym und Samarium die für das Element 61 in Frage kommenden Massenzahlen 145 und 147 in der Natur vor (s. Tabelle 2).

Tabelle 2. *Natürliche Isotope des Neodyms und Samariums.*

Neodym	Samarium
Nd 142	Sm 144
Nd 143	Sm 147 (α -Strahler)
Nd 144	Sm 148
Nd 145	Sm 149
Nd 146	Sm 150
Nd 148	Sm 152
Nd 150	Sm 154

Da die Lückenelemente in der Natur nicht stabil vorkommen können, lag es auf der Hand, sie auf künstlichem Wege — durch Beschuß der Nachbar-elemente mit Elementarteilchen — in Form von instabilen Isotopen darzustellen, sie durch ihre Strahlung nachzuweisen und eventuell zu isolieren, was — mit Ausnahme des Elementes 87 —

auch geschah. Sie erhielten später die Namen: *Technetium* (El 43), *Promethium* (El 61), *Astatium* (El 85) und *Francium* (El 87).

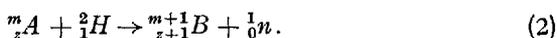
¹ Element 43 könnte als ungeradzahliges Element gemäß den Kernstabilitätsregeln maximal zwei stabile Isotope besitzen, die zudem ungerade Massenzahlen aufweisen und sich um zwei Masseneinheiten unterscheiden müßten. Aus den Massenzahlen der Nachbar-elemente Yttrium (89), Niob (93), Rhodium (103) und Silber (107 und 109) kann man ableiten, daß hierfür nur die Massenzahlen 97 und 99 in Frage kämen, da in der ersten Hälfte des Periodischen Systems die Massenunterschiede der stabilen Isotope der ungeradzahligten Elemente im Durchschnitt 4 betragen.

II. Allgemeines über die künstliche Darstellung der Elemente.

Die künstliche Darstellung der Elemente kann entweder durch Kernabbau oder durch Kernaufbau erfolgen. Zum Kernaufbau dienen die vorangehenden Nachbarelemente, zum Kernabbau die darauffolgenden Elemente. Die Wahl des Ausgangselementes hängt von der Art der zur Beschießung benützten Elementarteilchen ab.

A. Kernaufbau.

a) Wird als Ausgangsmaterial das unmittelbar vorangehende Element benützt, so kann man die folgenden Kernreaktionen anwenden: den (p, n) -Prozeß, den (d, n) -Prozeß und den sog. Neutronen- β -Prozeß. Bei ersteren wird das betreffende Element im Cyclotron mit Protonen bzw. Deuteronen gewisser Energie beschossen, wobei Neutronen emittiert werden. Dadurch erhöht sich die Ordnungszahl um eins:



(Hierin bedeuten A , B und C beliebige *aufeinanderfolgende* Elemente.)

Die erfolgreichste Methode ist jedoch der Neutronen- β -Prozeß, wobei durch Beschuß mit Neutronen eine (n, γ) -Reaktion durchgeführt wird:

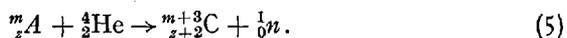


und ein höheres Isotop des Ausgangselementes resultiert. Ist dieses Isotop nun instabil, so wird es in der Regel infolge seines Neutronenüberschusses durch β^- -Strahlung (d. h. Elektronenabgabe) in das nächsthöhere Element übergehen¹:



Da man heute im Uranpile eine sehr intensive Neutronenquelle zur Verfügung hat, ist es möglich, Elemente in Grammengen in die nächsthöheren umzuwandeln.

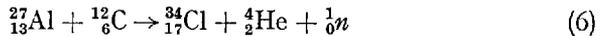
b) Verwendet man dagegen für den Kernaufbau ein Ausgangselement, welches im Periodischen System zwei Stellen vor dem gewünschten Kern steht, so muß man α -Teilchen als Geschosse verwenden, um die Ordnungszahl um zwei erhöhen zu können, vorausgesetzt, daß hierbei nur Neutronen emittiert werden, wie bei den (α, n) -, $(\alpha, 2n)$ - oder $(\alpha, 3n)$ -Prozessen:



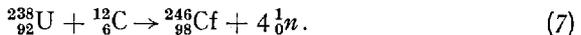
¹ Es kann seltener vorkommen, daß es unter K -Einfang zerfällt, wobei Kernabbau zum vorangehenden Element erfolgt [Neutronen- K -Prozeß, vgl. Gl. (41)]; vgl. Fußnote 1 auf S. 768.

Auch dieser Kernaufbau wird im Cyclotron ausgeführt. Dieses Verfahren ist dann anzuwenden, wenn das Ausgangselement für einen Neutronen- β -Prozeß, d. h. das unmittelbar vorangehende Element, nicht zugänglich ist (vgl. Darstellung von Astatium).

c) Alle diese Kernumwandlungen benützen als Kerngeschosse die sog. Elementarteilchen: Protonen, Deuteronen, Neutronen und α -Teilchen (Heliumkerne). In neuester Zeit hat man versucht, die Elemente der ersten Achterperiode von ihrer gesamten Elektronenhülle zu befreien und in Form von vollkommen ionisierten, sog. „nackten“ Kernen als Geschosse für Elementumwandlungen zu verwenden (75). So gelingt es, in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Entladungsrohr durch Verwendung sehr hoher Spannungen Kohlenstoffatome zur Abgabe aller ihrer sechs Elektronen zu zwingen, d. h. sechsfach positiv geladene Kohlenstoffkerne, $^{12}_6\text{C}^{+6}$, zu erzeugen. Diese werden anschließend im Cyclotron stark beschleunigt und als Kerngeschosse mit sehr hoher kinetischer Energie verwendet. So gelangte man durch Beschuß des Reinelementes Aluminium mit Kohlenstoffkernen zu einem Chlorisotop:

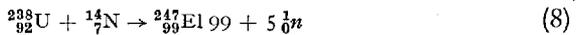


durch Beschuß des Urans zu einem Californiumisotop (36):



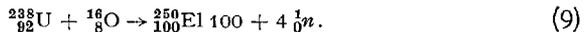
Im ersten Fall hat man einen Sprung von vier, im zweiten einen von sechs Elementen aufwärts gemacht. Es ist einleuchtend, daß man an Stelle der $^{12}_6\text{C}$ -Kerne auch andere, höhere Kerne als Geschoßteilchen verwenden kann, und es war daher zu erwarten, daß diese Methode eine große Rolle bei der Darstellung transcalifornischer Elemente spielen werde (81).

So hat man in jüngster Zeit im stickstoffgefüllten Entladungsrohr Stickstoffkerne erzeugt, diese anschließend im Cyclotron beschleunigt und zur Beschießung von Uran verwendet, wobei erwartungsgemäß [vgl. (81)] nach:



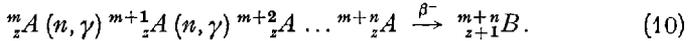
ein Isotop des bisher unbekanntenen *Elements* 99 entstand (33), (116)¹.

Kürzlich wurde auch die Darstellung eines Isotops des *Elements* 100¹ bekanntgegeben (3), die durch Beschuß von Uran mit Sauerstoffkernen erfolgte:



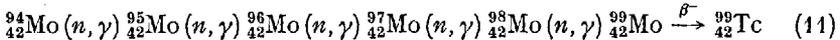
¹ Obwohl für diese Elemente noch keine offizielle Namengebung erfolgte, hat in der chemischen Literatur für das Element 99 der Name *Athenium* (Ae bzw. Ah) und für das Element 100 der Name *Centurium* (Ct) Eingang gefunden. Vgl. „Classification periodique des éléments (1955)“ in Heft Nr. 1 des Bull. soc. chim. France, Jg. 1955; Chem. Abstr. 46, 1826 (1952); SMITH, N.: Element 99. Chem. and Ind. 1954, 312 bzw. LEPSIUS, R., u. K. S. ASUNMAA: Naturwiss. 41, 366, 496 (1954).

d) Die erfolgreichste Methode zum Aufbau von Atomkernen ist jedoch der *sukzessive Neutroneneinfang*. Hierunter versteht man eine Kombination aufeinanderfolgender (n, γ) -Reaktionen, wobei durch *schrittweisen* Neutroneneinbau so lange schwerere Isotope des Ausgangselementes gebildet werden, bis unter diesen (infolge des Neutronenüberschusses) der erste β^- -Strahler erreicht wird, welcher dann zu einem Isotop des nächsthöheren Elementes führt:



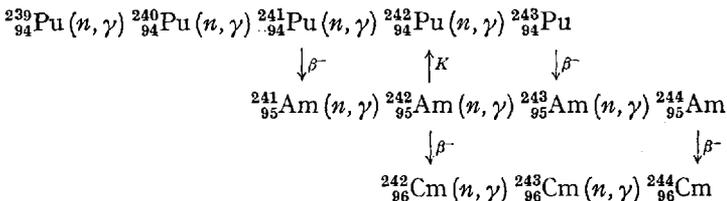
Dieser Vorgang kann sich öfters wiederholen.

Durch diese Methode ist es einerseits möglich, schwerere Isotope des Ausgangselementes, andererseits Isotope der ihm folgenden Elemente aufzubauen. Die praktische Durchführung kann entweder durch (sich über mehrere Monate bzw. Jahre erstreckende) *langdauernde* Neutronenbestrahlung mit hohem Neutronenstrom (10^{11} – 10^{12} cm $^{-2}$ sec $^{-1}$) im *Pile* erfolgen, vorausgesetzt, daß die Lebensdauer der einzelnen Zwischenprodukte groß genug ist im Vergleich zur Dauer der Bestrahlung, z. B.:



oder sie kann erfolgen durch Bestrahlung mit *extrem* hoher Neutronendichte in den sog. *Brutreaktoren* (breeder). Letztere enthalten im Gegensatz zum *Pile* stark angereichertes (90%) bzw. reines U 235 oder Pu 239 (unter der kritischen Menge, etwa 3,5 bis 5 kg) (22), (142). Da hierbei fast ausschließlich spaltbares Material vorliegt, werden die bei der Kernspaltung entstandenen Neutronen (etwa 2,5 Neutronen pro Spaltung) nur teilweise — für die Aufrechterhaltung der Kettenreaktion — verbraucht, aber nicht anderweitig eingefangen (wie im *Pile* von U 238), so daß die Ausbildung einer extrem hohen Neutronendichte ermöglicht wird (Neutronenstrom: 10^{22} cm $^{-2}$ sec $^{-1}$). Dieser Neutronenstrom kann in relativ *kurzer Zeit* (einige Tage bis Wochen) einen über *mehrere* Elemente sich erstreckenden Kernaufbau bewirken.

So gelang bei der Bestrahlung von Plutonium im Brutreaktor durch wiederholte Kombination von (n, γ) -Reaktion und β^- -Zerfall ein Kernaufbau bis zum Element 100 nach dem Schema (138):



III. Die einzelnen Lückenelemente.

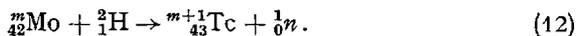
A. Technetium Tc (Element 43).

1. Die Isolierung des Technetiums.

In der Literatur wurde öfters über die Entdeckung des fehlenden Elementes 43 berichtet. Keine dieser vermeintlichen Entdeckungen erwies sich aber als stichhaltig und es sollen hier nur die Arbeiten von NODDACK und TACKE (86), (87), (88), (137) erwähnt werden. Sie haben im Jahre 1925 auf der Suche nach den Ekamanganen in angereicherten Niobit- bzw. Platinierzfraktionen die Röntgenlinien der Elemente 43 und 75 aufgefunden. Sie gaben diesen Elementen die Namen *Masurium* (El 43) und *Rhenium* (El 75). Während sich Rhenium aus diesen Fraktionen anreichern und isolieren ließ, gelang es *nicht*, das Element 43 zu konzentrieren, geschweige zu isolieren, so daß die Entdeckung keine allgemeine Anerkennung fand. Die gefundenen Röntgenlinien schrieb man später anderen Elementen zu oder man erklärte sie dadurch, daß das El 43 nur spontan aus Molybdän durch Einwirkung der überall vagabundierenden Neutronen entstand (68), (110), (111), (132), (136).

Nachdem auf Grund der MATTAUCHSchen Regel erkannt wurde, daß alle Isotope dieses Elementes instabil sein müssen, wurde versucht, es auf künstlichem Wege darzustellen und mit Hilfe der zu erwartenden radioaktiven Strahlung nachzuweisen. Dies gelang erstmalig im Jahre 1937 den beiden Italienern PERRIER und SEGRÈ durch Kernaufbau aus dem vorangehenden Element Molybdän. Sie fanden in einer mit Deuteronen bzw. Neutronen beschossenen Molybdänprobe mehrere Aktivitäten, welche sich dem Element 43 zuordnen ließen (101). Später nannten sie das neue Element *Technetium* Tc nach dem griechischen Wort *technetos* = künstlich, da dieses das erste auf künstlichem Wege dargestellte Element war (105).

Da Molybdän als Mischelement aus sieben stabilen Isotopen besteht (s. Tabelle 3), sind die Verhältnisse beim Beschuß mit *Deuteronen* sehr verwickelt; jedes der Isotope kann mit Deuteronen in Reaktion treten und verschiedene Isotope des El 43 liefern. Man kann also den Reaktionsvorgang nur allgemein ausdrücken:



Hierbei konnten Technetiumisotope mit Halbwertszeiten von 62 Tagen bzw. 6 Std nachgewiesen werden. Der 6 Std-Körper wurde nun auch beim *Neutronen*beschuß des Molybdäns aufgefunden, und zwar als Folgeprodukt einer 67 Std-Aktivität, welche einwandfrei als Molybdänisotop identifiziert wurde. Beim Beschuß mit Neutronen liegen die Verhältnisse trotz der zahlreichen Molybdänisotope viel einfacher. Hierbei werden

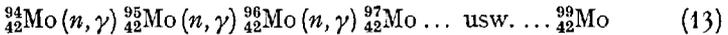
die Neutronen in (n, γ)-Prozessen von den einzelnen Molybdänisotopen unter Bildung des nächsthöheren Isotops eingefangen.

Aus der Tabelle 3 ist ersichtlich, daß fast alle natürlichen Molybdänisotope — Mo 92 und Mo 100 ausgenommen — durch sukzessiven Neutroneneinbau im Endeffekt in das Mo 99 übergehen müssen, welches

Tabelle 3. *Isotope des Molybdäns (47).*

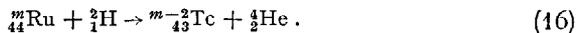
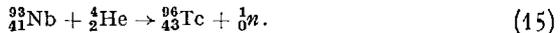
Isotop	Häufigkeit	Art der Strahlung	$T/2$
Mo 90	—	β^+, K	5,7 Std
Mo 91 *	—	β^+, γ	66 sec
Mo 91	—	β^+	15,5 min
Mo 92	15,86 %	—	stabil
Mo 93 *	—	γ	6,57 Std
Mo 93	—	K	$> 2a$
Mo 94	9,12 %	—	stabil
Mo 95	15,70 %	—	stabil
Mo 96	16,50 %	—	stabil
Mo 97	9,45 %	—	stabil
Mo 98	23,75 %	—	stabil
Mo 99	—	β^-	67 Std; 68,3 Std
Mo 100	9,62 %	—	stabil
Mo 101	—	β^-	14,6 min
Mo 102	—	β^-	11 min
Mo 105	—	β^-	5 min

als 67 Std-Körper β^- -aktiv ist und folglich zum nächsthöheren Element 43, Technetium, führen muß:



Da bei (14) keine Massenänderung vorliegt, konnte gleichzeitig auch die Masse des entstandenen Technetiumisotopes ($T/2 = 6$ Std) als Tc 99 sichergestellt werden.

Später hat man auch andere Technetiumisotope durch Kernaufbau aus dem Reinelement Niob (40) bzw. durch Kernabbau aus dem Mischelement Ruthenium (40) dargestellt:



Schon PERRIER und SEGRÈ haben an Hand der Technetiumisotope — durch Anwendung der radiochemischen Spurenmethode — einige chemische Eigenschaften des Technetiums studiert und seine Stellung im Periodischen System als Homologes von Mangan und Rhenium einwandfrei festgelegt (102).

Das 6 Std-Technetium 99 zerfällt ausschließlich unter Abgabe von γ -Strahlen. Das ist immer dann der Fall, wenn angeregte isomere Kerne

in ihre Grundzustände zurückfallen. Daher sprach SEABORG noch im Jahre 1939 die Vermutung aus, daß dieser 6 Std-Tc 99-Körper nur ein angeregtes Kernisomeres eines viel langlebigeren, schwach radioaktiven (daher damals noch nicht nachweisbaren) Tc 99-Isotops sein muß (123):



Dieses Isotop wurde später unter den Spaltprodukten von Uran 235 tatsächlich aufgefunden. Bekanntlich entstehen bei der Kernspaltung

des Urans zwei mittelschwere Kerne, deren Ordnungszahlen sich auf 92 ergänzen. Diese Spaltprodukte umfassen verschiedene Isotope von mehr als 30 Elementen von Zink bis Terbium (${}_{30}\text{Zn} - {}_{65}\text{Tb}$). Darunter sind auch mehrere Isotope des Technetiums (72), (106), (107), (124). Das wichtigste davon ist Tc 99, ein β^- -Strahler, welches die beträchtliche Halbwertszeit von $2,12 \cdot 10^5$ Jahren besitzt, also praktisch gesehen stabil ist (30). Allerdings ist hierbei zu beachten, daß diese Halbwertszeit gering ist, verglichen mit dem Alter der Erde (etwa $4,5 \cdot 10^9$ Jahre), so daß das ursprünglich auf der Erde vorhandene Tc 99 bereits zerfallen

sein muß. Heute steht es jedoch in Kilogrammengen zur Verfügung, da es im Pile — als Spaltprodukt des Urans — täglich grammweise gebildet wird. Die Ausbeute an den einzelnen Spaltprodukten des Urans ist sehr unterschiedlich. Die Spaltung des U 235-Kerns ist in bezug auf die Massenzahlen der Spaltprodukte bevorzugt asymmetrisch, d. h. gleichschwere Kerne bilden sich nur in minimaler Menge, es entstehen vielmehr leichtere und schwerere Elemente. Dies äußert sich in den zwei Maxima der folgenden Kurve:

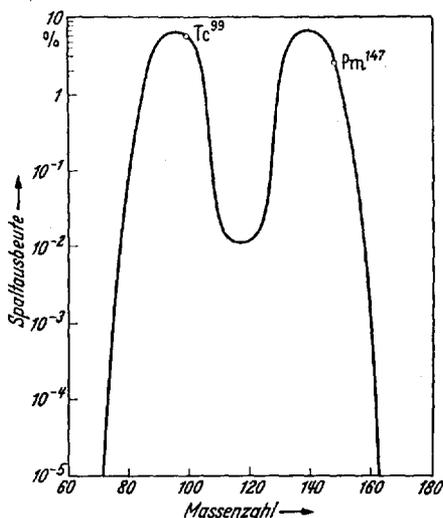


Abb. 1. Ausbeuten der Zerfallsketten von Spaltprodukten des ${}^{235}\text{U}$ als Funktion der Masse. Reproduktion aus Z. Naturforsch. 2a, 121 (1947).

In der Abb. 1 sind die prozentualen Ausbeuten der Spaltprodukte (logarithmische Skala) gegen ihre Massenzahlen aufgetragen. Die Spaltausbeuten werden hier in Abhängigkeit von den Massenzahlen und nicht von den Ordnungszahlen der entstandenen Spaltprodukte wiedergegeben, weil alle hier gebildeten Elemente infolge Neutronenüberschusses stark β^- -aktiv sind und — unter Beibehaltung der Massenzahlen — in kurzer Zeit sukzessive in höhere Elemente übergehen, wodurch zahlreiche, kurz-

abnehmender Tendenz — auch bei den Paaren Zirkonium—Hafnium, Niob—Tantal, Molybdän—Wolfram usw. zu beobachten ist.

Metallisches Technetium löst sich weder in kalter noch in warmer Salzsäure und — im Gegensatz zu Rhenium — auch nicht in alkalischem Wasserstoffperoxyd. Von Salpetersäure und Königswasser wird es leicht angegriffen. Im Sauerstoffstrom verbrennt es zum Heptoxyd Tc_2O_7 (17), (29). Das Technetium tritt in seinen Verbindungen, analog dem Rhenium, hauptsächlich in den Oxydationsstufen + 4 und + 7 auf, wobei die + 7-wertige Stufe die stabilste ist. Es sind außerdem Anzeichen für das Vorliegen mehrerer niedriger Oxydationsstufen vorhanden, die jedoch bisher noch nicht erforscht sind.

Technetium (VII)-Verbindungen. Durch Erhitzen von metallischem Technetium im trockenen Sauerstoffstrom auf 400 bis 600° entsteht schwach gelbes, sublimierbares, hygroskopisches *Technetiumheptoxyd* Tc_2O_7 , dessen Flüchtigkeit eine leichte Trennung des Technetiums von anderen Elementen, mit Ausnahme des Rheniums, erlaubt (FP = 119,5°; SP = 310°). Es ist mit Re_2O_7 nicht isomorph (10), (80), (82), (128).

Technetiumheptoxyd liefert mit wenig Wasser eine rosa Lösung, die bei Verdünnen nahezu farblos wird. Läßt man letztere bei Zimmertemperatur über konzentrierter Schwefelsäure verdunsten, so wird sie zunächst gelb, dunkelgelb, dann rot und dunkelrot; schließlich kristallisieren lange, schwarzrote Nadeln von *Pertechnetsäure* $HTcO_4$ aus, die so stark hygroskopisch sind, daß sie an der Luft zu einer roten Flüssigkeit zerfließen. Wie potentiometrische Titration mit Ammoniumhydroxyd zeigte, liegt in der Lösung eine starke, einbasische Säure vor (10), (82). Bei Eindampfen der neutralisierten Lösung entsteht schwach rosa gefärbtes, nicht hygroskopisches *Ammoniumpertechnetat* NH_4TcO_4 , welches als Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Technetiumverbindungen dient.

Die Salze der Pertechnetsäure, die schwach rosafarbenen *Pertechnete*, zeigen die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie die Perrhenate und die Perchlorate. So sind das Kalium-, Rubidium-, Caesium-, Thallium(I)-, Nitron- und Tetraphenylarsoniumpertechnetat in Wasser schwer bzw. unlöslich (80). Die Löslichkeit von $KTcO_4$ beträgt bei 25° 0,63 Mol/Liter (18). Das TcO_4^- -Ion zeigt starke Absorption im Ultraviolett (Absorptionsmaxima 274 bzw. 290 m μ) (10), (117). Die Pertechnete sind aus natronalkalischer Lösung — analog den Perrhenaten und Permanganaten — mit Pyridin leicht extrahierbar (38).

Aus sauren Pertechnetatlösungen kann man das Technetium — entsprechend dem Rhenium, aber im Gegensatz zu Mangan — durch H_2S als dunkelbraunes bis schwarzes *Heptasulfid* Tc_2S_7 abscheiden (17), (29),

(40), (103), (117). Die Fällung ist noch aus 5 n salzsaurer Lösung quantitativ, bleibt aber in konzentriert salzsaurem Medium aus. Das Sulfid ist, wie das Rheniumheptasulfid, im Sauerstoff- oder Chlorstrom flüchtig, löst sich leicht in Ammoniak zu Thiopertechnetat (TcS_4), in ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd zu Pertechnetat, ist aber in gelbem Schwefelammonium unlöslich. Spuren von Technetium können als Sulfid mit Rhenium oder Platin mitgefällt werden (104), (117).

Es wäre zu erwarten, daß die Tc(VII)-Verbindungen diamagnetisch sind. Die Verbindungen des Typs Tc_2O_7 bzw. MeTcO_4 zeigen jedoch einen schwachen, *temperaturunabhängigen* Paramagnetismus (82).

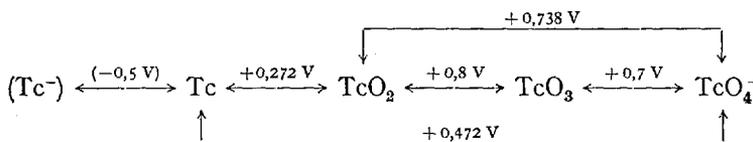
Technetium (IV)-Verbindungen. Bei der Reduktion einer salzsauren NH_4TcO_4 -Lösung mit Zink und anschließender Zugabe von überschüssigem Ammoniak (bis zur Lösung des ausgefallenen Zinkhydroxyds) entsteht ein flockiger schwarzer Niederschlag der Zusammensetzung $\text{TcO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, *Technetiumdioxyd-dihydrat*. Das Dioxyd entsteht auch bei elektrolytischer Reduktion einer NH_4TcO_4 -Lösung an einer Platin-kathode. Die Verbindung sublimiert im Vakuum bei 1100° zu schwarzem wasserfreiem TcO_2 . In dieser Hinsicht verhält sich das Technetium anders als seine Homologen; Mangandioxyd liefert unter analogen Bedingungen durch sukzessive Sauerstoffabgabe Mn_2O_3 , Mn_3O_4 und schließlich MnO , Rheniumdioxyd disproportioniert zu Re_2O_7 und metallischem Rhenium. Das wasserfreie Dioxyd TcO_2 entsteht auch bei der thermischen Zersetzung von NH_4TcO_4 (18), (82).

Außer dem Dioxyd wurde vom 4-wertigen Technetium bisher nur ein Chlorokomplex, das *Kalium-hexachlorotechneat(IV)* $\text{K}_2[\text{TcCl}_6]$ beschrieben, welches durch Reduktion einer konzentrierten salzsauren NH_4TcO_4 -Lösung mit KJ in der Siedehitze entsteht. Es bildet goldgelbe Kristalle, die mit $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ isomorph sind. Die Verbindung ist paramagnetisch, $\mu_{\text{eff.}} = 4,3$ BOHRsche Magnetone. (Berechnet für Tc^{4+} $\mu_{\text{eff.}} = 3,95$ BM) (82). Das $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ -Ion hydrolysiert im Gegensatz zum $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ -Ion leicht unter Bildung von TcO_2 und ist daher nur in stark salzsaurer Lösung hydrolysenbeständig. Bei der thermischen Zersetzung von $\text{K}_2[\text{TcCl}_6]$ entstehen keine flüchtigen Technetiumchloride, sondern es tritt Zersetzung zu Chlor und Tc-Metall ein (82).

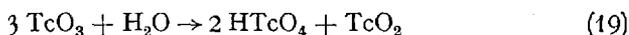
Beim Erhitzen von TcO_2 im Chlorstrom entstehen bei 300° ein dunkelblaues, bei 900° ein hellbraunes Kondensat, die mit Wasser leicht hydrolysieren und starken Paramagnetismus aufweisen. Analysendaten fehlen, doch ist anzunehmen, daß die Produkte Chloride bzw. Oxychloride des Technetiums darstellen (82).

Stabilität der Wertigkeitsstufen. Die Stabilitätsverhältnisse der Oxydationsstufen des Technetiums sind aus der folgenden Tabelle der

Redoxpotentiale ersichtlich (18), (159):



Nur das Redoxpotential $\text{TcO}_2/\text{TcO}_4^-$ wurde experimentell ermittelt, die übrigen sind aus thermodynamischen Daten berechnet, der Übergang Tc^-/Tc ist geschätzt. Das Schema der Redoxpotentiale des Technetiums ist dem des Rheniums ähnlich. Aus den obigen Werten ist ersichtlich, daß TcO_3 im wäßrigen System instabil ist und gemäß:



disproportioniert, im Gegensatz zu ReO_3 und in Übereinstimmung mit Mn(VI) . Das TcO_4^- -Ion ist ein stärkeres Oxydationsmittel als ReO_4^- , aber viel schwächer als MnO_4^- , wie die Redoxpotentiale $E_{\text{Mn}/\text{MnO}_4^-} = +0,78 \text{ V}$, $E_{\text{Tc}/\text{TcO}_4^-} = +0,472 \text{ V}$, $E_{\text{Re}/\text{ReO}_4^-} = +0,367 \text{ V}$ zeigen (18). Dementsprechend werden Pertechnetate in schwefelsaurer Lösung durch Zn, Sn, Hg(I)-Salze oder elektrolytisch zum Metall reduziert. Analog dem Rhenium, doch im Gegensatz zu Mangan, werden Pertechnetatlösungen bei der Reduktion mittels Äthanol oder Formaldehyd nicht als Dioxyd gefällt (40).

Über die übrigen niederen Wertigkeitsstufen des Technetiums ist bisher wenig bekannt. Das Auftreten von Tc(VI) wurde durch polarographische Reduktion in alkalischem Medium nachgewiesen. Weitere Reduktion liefert Tc(II) . In 1n HCl tritt dagegen an der Quecksilbertropfelektrode zunächst Tc(V) , bei weiterer Reduktion wahrscheinlich Tc(-I) , *Techmetid-Ion*, auf (40).

Trennung des Technetiums von Molybdän, Uran und Rhenium.

Da das Technetium bei der langdauernden Neutronenbestrahlung des Molybdäns und bei der Uranspaltung entsteht, sind die Trennungen Technetium-Molybdän, Technetium-Uran und Technetium-Rhenium (als Trägerelement) von Bedeutung.

Zur Trennung des Technetiums von Molybdän werden die bestrahlten Molybdänstäbe in Säure gelöst, die Lösung oxydiert und das Tc_2O_7 aus schwefelsaurem Medium abdestilliert (43), oder das Molybdän als 8-Oxychinolat gefällt (104), (185).

Die Trennung des Technetiums von Uran erfolgt durch Lösen der Uranstäbe des Piles in HCl, anschließender Oxydation und — nach Zugabe eines Schwermetallträgers — durch Fällen als Tc_2S_7 . Das Uran bleibt in Lösung (40), (103).

Am schwierigsten gestaltet sich die Trennung von Rhenium. Sie kann entweder durch Destillation einer überchlorsauren Lösung erfolgen, wobei nur das Technetium übergeht (40), oder durch Fällung des Rheniums aus konzentriert salzsaurer Lösung mittels Schwefelwasserstoff als Re_2S_7 , wobei das Technetium in Lösung bleibt (vgl. Tc_2S_7) (117). Eine elegante Trennung erfolgt mittels Anionenaustauscher (151).

Die Reinigung des Technetiums erfolgt durch Oxydation zu Heptoxyd, das anschließend sublimiert wird. Das nach Neutralisation des Sublimats mit NH_4OH entstandene NH_4TcO_4 wird im Wasserstoffstrom zum Metall reduziert (18). Ein reineres Produkt liefert das Verfahren, wonach das Technetium nach Zugabe von Perchloratträger als Tetraphenylarsoniumpertechnetat (199) gefällt, die Fällung in Schwefelsäure gelöst und als Metall elektrolytisch abgeschieden wird. Man löst es in einer Mischung von HNO_3 — H_2SO_4 — HClO_4 , destilliert das Tc_2O_7 über, neutralisiert mit NH_4OH und fällt mittels Schwefelwasserstoff Tc_2S_7 . Letzteres löst man in ammoniakalischem H_2O_2 , und nach Eindampfen der Lösung reduziert man den Rückstand im Wasserstoffstrom bei 600° (17).

B. Promethium Pm (Element 61).

Die vermeintliche Entdeckung des Elements 61 durch die Amerikaner HARRIS, YNTEMA und HOPKINS (44), (45) bzw. durch die Italiener ROLLA und FERNANDES (113), (114), (115), die die Namen *Illinium* bzw. *Florentium* vorschlugen, wurde durch die späteren Forschungsergebnisse widerlegt (109), (111). Es wurde gemäß der MATTAUSCHEN Regel erkannt, daß alle Isotope dieses Seltenen Erdmetalls instabil sein müssen, wegen ihrer vermutlich kurzen Halbwertszeiten in der Natur nicht vorkommen können und deshalb nur auf künstlichem Wege zugänglich sind. Isotope des Elements 61 wurden wahrscheinlich erstmalig im Jahre 1942 durch Beschuß der vorangehenden Elemente Praseodym und Neodym mit α -Teilchen, Deuteronen oder Neutronen im Cyclotron dargestellt. Es wurden in dem bestrahlten Material tatsächlich Aktivitäten beobachtet, unter denen vermutlich auch einige von Isotopen des Elements 61 herührten. Da diese jedoch nicht identifiziert wurden, hat man den von diesen Forschern vorgeschlagenen Namen *Cyclonium* nicht anerkannt (39), (63), (65), (108).

Eine einwandfreie Identifizierung des Elements 61 gelang im Jahre 1945 CORYELL, MARINSKY und GLENDENIN, die dieses Element unter den Spaltprodukten des Urans nachweisen und von den anderen Seltenen Erden abtrennen konnten. Sie benannten es *Prometheum*, Pm, um damit die Bedeutung der Kernspaltung zum Ausdruck zu bringen, die mit der des Feuers vergleichbar ist (70). Später wurde der Name in *Promethium* umgeändert (118).

Da bereits wägbare Mengen der Seltenen Erden auf chemischem Wege schwer voneinander zu trennen sind, ist es unmöglich, radioaktive Spuren dieser Elemente durch chemische Methoden zu trennen. Die Abtrennung und Identifizierung des Promethiums gelang schließlich mit Hilfe von Kunstharz-Ionenaustauschern. Die die Seltenen Erdmetalle enthaltende Lösung wird durch die Austauschersäulen geführt, wobei die Lanthanidkationen die H^+ -Ionen des Austauschers substituieren und somit am Kunstharz gebunden bleiben. Sie werden anschließend mit gepufferter Citratlösung¹ oder starker Salzsäure aus der Säule entfernt.

Die Eluierung vollzieht sich sukzessive nach zunehmenden Ionenradien, so daß man die einzelnen Kationen in getrennten Fraktionen auffangen kann. Da alle bei der Uranspaltung entstehenden Isotope der Seltenen Erden radioaktiv sind, werden die Eluate mittels eines Zählwerks auf ihre Aktivität geprüft und die einzelnen Elemente durch ihre charakteristische Strahlung identifiziert. Die Kontrolle der Aktivitäten ermöglicht es, die Abgrenzung der einzelnen Fraktionen im Eluat festzustellen und somit die Komponenten voneinander zu trennen. Dieser Vorgang wird

in einer Eluierungskurve festgehalten, in der die Strahlungsaktivitäten gegen das Volumen des Eluats aufgetragen werden (s. Abb. 2). Aus der Kurve ist ersichtlich, daß die einzelnen Elemente exakt in der Reihenfolge ihrer zunehmenden Ionenradien eluiert werden und daß gewisse Fraktionen *frei* von Begleitelementen sind (133). Mithin gestattet diese elegante Methode innerhalb kurzer Zeit eine *vollkommene* Trennung der Seltenen Erden. So werden neuerdings Praseodym und Neodym in Makromengen, aber auch Zirkon und Hafnium oder Barium und Radium voneinander getrennt. Die einwandfreie Identifizierung des Elementes 61 gelang somit dadurch, daß man die Lanthanidfraktion der Uranspaltprodukte mit Hilfe von Ionenaustauschern in ihre Komponenten

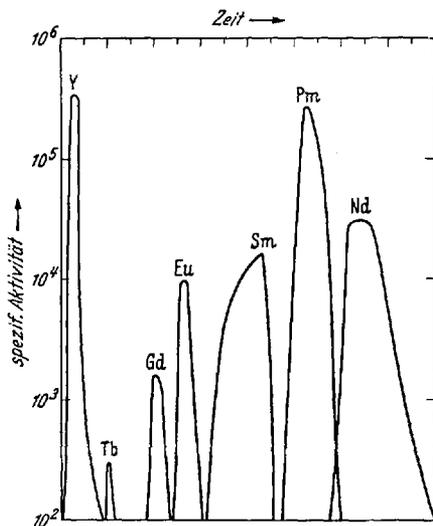


Abb. 2. Eluierungskurve einiger Lanthanidelemente. Eluant Ammoniumlactat - Milchsäurepuffergemisch von $p_H = 3$. [Nach E. C. FREILING und L. R. BUNNEY: J. Amer. Chem. Soc. 76, 1021 (1954).]

¹ Ein schärferer Trenneffekt wird durch Anwendung einer gepufferten Lactat- bzw. mittels einer α -Oxybutyratlösung (161) erreicht.

zerlegte und die zwischen Samarium und Neodym liegenden Fraktionen getrennt auffing.

Unter den Spaltprodukten des Urans wurden in der Promethiumfraktion mindestens vier — meist kurzlebige — Promethium-Isotope nachgewiesen: Pm 147, Pm 148, Pm 149 und Pm 151. Das langlebigste unter ihnen ist das β^- -instabile Pm 147, das mit einer Halbwertszeit von 2,6 Jahren gemäß



in Samarium übergeht. Die Konzentrierung des Promethiums zu wäg-
baren Mengen wurde einerseits durch die verhältnismäßig lange Lebens-

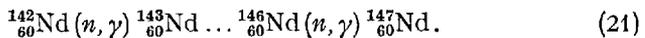
Tabelle 4. *Isotope des Neodyms (47).*

Isotop	Häufigkeit	Art der Strahlung	T/2
Nd 138	—	β^+	22 min
Nd 139	—	K, β^+	5,50 Std
Nd 140	—	K	3,3 Tage
Nd 141	—	K, β^+	2,5 Std
Nd 142	27,13%	—	stabil
Nd 143	12,20%	—	stabil
Nd 144	23,87%	—	stabil
Nd 145	8,30%	—	stabil
Nd 146	17,18%	—	stabil
Nd 147	—	β^-	11,6 Tage
Nd 148	5,72%	—	stabil
Nd 149	—	β^-	1,8 Std
Nd 150	5,60%	$\beta^- (?)$	stabil(?)
Nd 151	—	β^-	15 min

dauer des Pm 147, andererseits durch den besonders günstigen Umstand ermöglicht, daß dieses Element — analog dem Technetium — bei der Uranspaltung in sehr guter Ausbeute, zu 2,6%, entsteht (s. rechtsseitiger Ast der Kurve in Abb. 1) (72), (106), (107). Ein Pile mit 1000 kW Leistung produziert täglich etwa 16 mg Promethium (71).

Eine zweite Methode zur Darstellung des Promethiums besteht darin, daß das ihm vorangehende Mischelement Neodym im Pile mit hoher Neutronendichte be-

strahlt wird. Hierbei erfolgt — wie im Falle des Molybdäns — ein sukzessiver Neutroneneinbau, wodurch schließlich fast alle Neodym-Isotope mit Ausnahme von Nd 148 und Nd 150 (s. Tabelle 4) in Neodym 147 übergeführt werden:



Letzteres ist β^- -instabil und zerfällt mit einer Halbwertszeit von 11,3 Tagen zu Promethium:



Die bei der Uranspaltung bzw. bei der Neutronenbestrahlung des Neodyms entstandenen Makromengen des Pm 147 ermöglichten es, die *physikalischen* und *chemischen* Eigenschaften des Promethiums zu erforschen. Dies geschah fast ausschließlich durch die gebräuchlichen Laboratoriumsmethoden, bedingt einerseits durch die mittlere Lebensdauer des Pm 147 (2,6 Jahre), andererseits dadurch, daß dieses Isotop

nur weiche β -Strahlen aussendet (0,6 Curie/mg) (71). Die Ergebnisse zeigten, daß das Promethium als Seltenes Erdmetall erwartungsgemäß in jeder Hinsicht eine *Mittelstellung* zwischen Neodym und Samarium einnimmt.

Gemäß der MOSELEYSchen Beziehung konnte aus der Lage der *K*- und *L*-Linien seines Röntgenspektrums, die zwischen den Linien des Neodyms und Samariums liegen, der Beweis erbracht werden, daß es sich beim Promethium tatsächlich um das fehlende Element 61 handelt (11), (90). Metallisches Promethium wurde bisher nicht beschrieben, doch ist zu erwarten, daß dieses stark elektropositiv ist; das Redoxpotential Pm/Pm^{3+} beträgt etwa $-2,42\text{ V}$ (64).

Die chemischen Eigenschaften des Pm sind ebenfalls in völligem Einklang mit seiner Stellung in der Reihe der Lanthaniden. Das Promethium kommt in allen seinen Verbindungen ausschließlich $+3$ -wertig vor. Bisher wurden wasserlösliches *Promethiumchlorid* PmCl_3 und *Promethiumnitrat* $\text{Pm}(\text{NO}_3)_3$ (beide kristallin), sowie die schwerlöslichen Verbindungen *Promethiumoxyd* Pm_2O_3 , *Promethiumhydroxyd* $\text{Pm}(\text{OH})_3$ und *Promethiumoxalat* $\text{Pm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{ H}_2\text{O}$ beschrieben (71). Während das Chlorid gelbe Farbe aufweist, sind alle übrigen Promethiumverbindungen *rosa* gefärbt. In Lösung dagegen zeigen sowohl das Chlorid als auch das Nitrat *rosa* Farbe. Zudem sind die Absorptionsspektren beider Lösungen nahezu identisch. Das Absorptionsspektrum des Promethiums weist mehrere, für ein Lanthanidelement charakteristische scharfe Absorptionsbanden auf, die eigentümlicherweise sowohl in Zahl als auch in Intensität den Absorptionsbanden des Neodyms stark gleichen; sie unterscheiden sich lediglich in ihren Lagen um $8\text{ }\mu$. Das ist die Ursache der ähnlichen Farbe dieser beiden Ionen ($\text{Nd}^{3+} = \text{rotviolett}$, $\text{Pm}^{3+} = \text{rosa}$) (89).

Die Basizität des Hydroxyds $\text{Pm}(\text{OH})_3$ ($K_B \sim 10^{-1}$) entspricht gleichfalls der Stellung des Promethiums unter den Lanthaniden (64).

C. Astatium At (Element 85).

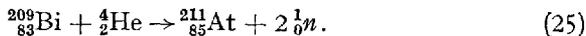
Das Element 85, Ekajod — ein Halogenhomolog — wurde in der Natur lange Zeit erfolglos gesucht. Im Jahre 1940 gelang es dann CORSON, MCKENZIE und SEGRÈ, ein Isotop dieses Elementes auf künstlichem Wege durch Kernaufbau darzustellen (19), (20), (126). Da das ihm vorangehende Element, Polonium, selbst nicht zugänglich ist¹, kann

¹ Neuerdings wurde Polonium künstlich aus Wismut durch Neutronenbestrahlung im Pile nach:

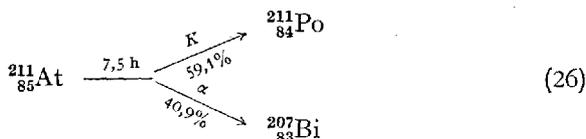


in Milligrammengen gewonnen (5).

man es nicht durch einen Neutronen- β -Prozeß¹ im Pile bzw. durch (ϕ, n)- oder (d, n)-Reaktion darstellen, vielmehr muß man als Ausgangsmaterial das im System zwei Stellen vor ihm stehende Element Wismut benutzen. Daher kommt nur ein Beschuß mit α -Teilchen in Betracht. Es gelang auf diese Weise, d. h. durch Beschuß von Wismut mit α -Teilchen (21 MeV Energie) ein 7,5 Std-Isotop des Elements 85 zu synthetisieren:

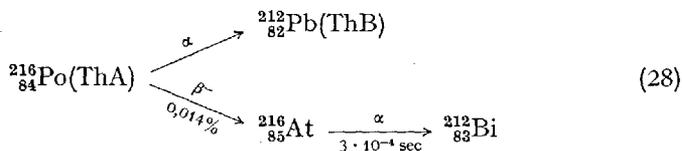
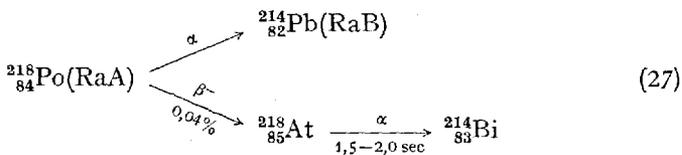


Dieses Isotop weist einen dualen Zerfall auf:



es zerfällt zu 59,1% unter K -Einfang², zu 40,9% unter α -Emission (20), (83). Da das Element 85 das einzige Halogen ist, dessen sämtliche Isotope instabil sind, nannten es die Entdecker später *Astatium* At, nach dem griechischen Wort *astatos* = unbeständig (21).

Einige Jahre später wurde von KARLIK und BERNERT berichtet(57), (58), (59), (60), daß Isotope des El 85 auch in der Natur vorkommen können, und zwar als äußerst kurzlebige Glieder der drei natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen. Allerdings handelt es sich hierbei um Isotope, die Halbwertszeiten von nur Sekunden bis Mikrosekunden aufweisen und aus den sog. A-Gliedern (den Polonium-Isotopen RaA, ThA, AcA) nur durch dualen Zerfall zu verschwindend kleinen Bruchteilen entstehen:



¹ Diese Methode würde übrigens in diesem Falle überhaupt nicht zum Ziele führen, da das aus ${}^{210}_{84}\text{Po}$ durch (n, γ)-Reaktion entstehende ${}^{211}_{84}\text{Po}$ kein β^- -Strahler ist und somit kein Astatium liefern kann.

² Siehe Fußnote 1 auf S. 768.

Da alle bekannten Isotope des Astatiums viel zu kurzlebig sind und zudem das Astatium sich *nicht* unter den Spaltprodukten des Urans befindet, steht es zur Zeit nur in unwägbaren, schnell zerfallenden Spuren zur Verfügung; es besteht wenig Aussicht, es jemals zu wägbaren Mengen konzentrieren zu können.

Die *Chemie* des Astatiums konnte daher an Hand der Isotope At 210 und At 211 nur durch die radiochemische Spurenmethode erforscht werden. Würden übrigens diese Isotope in Makromengen zur Verfügung stehen, so könnte man sie wegen der sehr intensiven Strahlung doch nur in extrem verdünnten Lösungen (10^{-11} bis 10^{-12} molar) handhaben. Eine molare Lösung von At 211 würde etwa $1,5 \cdot 10^{16}$ α -Teilchen/ml/sec emittieren. Diese Emission würde eine rapide Zersetzung des Wassers verursachen.

Das Astatium steht in der VII. Hauptgruppe des Periodischen Systems unter dem Jod und gehört somit zu den Halogenen. In seinen chemischen Eigenschaften verhält es sich teils wie ein Halogen, weist jedoch durch die Zunahme des elektropositiven Charakters in der Reihe $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow J \rightarrow At$ auch ausgesprochen metallische Eigenschaften auf und verhält sich teils wie ein Schwermetall. Durch diesen dualen Metalloid-Metall-Charakter wird das Astatium zu einem der interessantesten Elemente des Systems (7), (19), (20), (56).

Elementares Astatium läßt sich einerseits wie seine Halogenhomologen sowohl im Vakuum als auch bei Destillation nicht allzu saurer Lösungen leicht verflüchtigen, wodurch auf einfache Weise eine Trennung von allen nichtflüchtigen Elementen, darunter sein Ausgangselement Wismut, erfolgen kann. Es ist in organischen Solventien (C_6H_6 , CCl_4 , CS_2) löslich und aus wäßrigem Medium durch diese leicht extrahierbar. Seine wäßrige Lösung ist stabil, erleidet jedoch in stark alkalischem Bereich ($p_H \sim 13$) — wie fast alle Halogene — eine Disproportionierung zu $At(-1)$ (Astatid) und zu einer positiven Oxydationsstufe. Andererseits läßt es sich wie ein Schwermetall aus saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff fällen, kathodisch in elementarer Form abscheiden und bei der reduktiven Fällung von Silber oder Tellur mitfällen. In dieser Hinsicht gleicht es seinem linken Nachbarn im Periodischen System, dem Polonium.

Bisher wurden drei Oxydationsstufen von Astatium nachgewiesen: es kann *-1-wertig* und in zwei positiven Oxydationsstufen auftreten, wovon die höhere die *+5-wertige* Stufe ist.

In Tabelle 5 sind die Redoxreaktionen des Astatiums zusammengefaßt. Die Reduktion zur Oxydationszahl -1 gelingt mit SO_2 , Zink + Säure, Na_2SO_3 und H_3AsO_3 (unvollständig). In dieser Stufe läßt es sich wie ein Halogenidion mit Silber- oder Thallium(I)-Ionen als *Silberastatid* $AgAt$ bzw. *Thalloastatid* $TlAt$ fällen. In stark saurer Lösung ist die Fällung nicht mehr quantitativ. Astatium (-1) ist erwartungs-

Tabelle 5. Wertigkeitswechsel des Astatiums.

Reduktionsmittel	Oxydationsstufe	Oxydationsmittel
At(-1) (als At ⁻ -Ion)		
H atomar (Zn + Säure)	↑↓	O ₂
SO ₂		
SO ₃ ²⁻ alkalisch		
H ₃ AsO ₃ (langsam)		
At(0) (elementares At)		
Fe ²⁺	↑↓	Fe ³⁺ (langsam)
SO ₂		Br ₂ (rasch)
		conc. HNO ₃
At(+ ?)		
Fe ²⁺	↑↓	HClO
SO ₂		K ₂ S ₂ O ₈ (heiß)
At(+ 5) (als AtO ₅ ⁻ -Ion)		

gemäß weniger stabil als Jod(-I), da schon durch Luft leicht eine Oxydation zu elementarem Astatium erfolgt. Demnach besitzt Astatium nur schwach oxydierende Eigenschaften.

Es wurden außerdem noch zwei positive Oxydationsstufen nachgewiesen. Nach Oxydation mit Eisen(III)-Salzen oder Brom verhält sich das Astatium anders als nach Oxydation mit sehr starken Oxydationsmitteln wie HClO oder heißer K₂S₂O₈-Lösung. Im letzten Falle läßt es sich nämlich nach Zugabe von Jodat als Trägersubstanz durch Silberionen an AgJO₃ mitfällen. Es liegt hier also wahrscheinlich in der + 5-wertigen Stufe als *Astatat-Ion*, AtO₅⁻, vor.

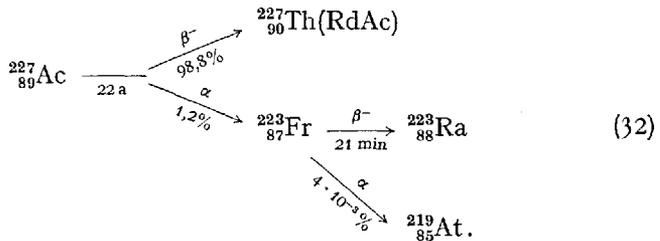
Das Astatium nimmt somit eine Mittelstellung zwischen seinem Homologen Jod und seinem linken Nachbarn Polonium ein.

D. Francium Fr (Element 87).

Das Element 87, Ekacaesium, das fehlende Alkalimetall, wurde viele Jahre hindurch von zahlreichen Forschern teils in Caesiummineralien, teils in radioaktiven Erzen ergebnislos gesucht. Es wurde allgemein vermutet, daß es in der Natur entweder als Begleiter seines Homologen Caesium, oder als Glied der drei natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen vorkommen kann. In diesem Falle könnte das Element 87 entweder aus Radon (E1 86) durch β^- -Emission, bzw. aus Radium (E1 88) durch *K*-Einfang, oder aus Aktinium (E1 89) durch α -Zerfall entstehen. Da jedoch unter den natürlichen Radon-Isotopen kein β^- -Strahler bekannt war¹ und zudem *K*-Strahler in den natürlichen Zerfallsreihen überhaupt nicht vorkommen, blieb nur die Möglichkeit, nach einem α -strahlenden Aktinium-

¹ Das β^- -aktive Rn 221 wurde erst kürzlich aus Thorium durch Kernzerspaltung mit energiereichen Protonen künstlich dargestellt (76).

isotop zu suchen. Es gelang schließlich im Jahre 1939 Mlle PEREY nachzuweisen, daß das in Uranerzen in Spuren vorkommende Aktinium nicht nur β -Strahlen emittiert, sondern auf *duale* Weise zerfällt: es ist zu 1,2% auch α -Strahler¹. Durch α -Emission muß aber das Aktinium ${}^{227}_{89}\text{Ac}$ — gemäß dem radioaktiven Verschiebungssatz — in ein Isotop der Masse 223 des Elements 87 übergehen. Mlle PEREY konnte dieses Isotop (zuerst AcK benannt) unter den Zerfallsprodukten des Aktiniums durch seine β -Strahlung nachweisen, abtrennen und radiochemisch als Alkalimetall identifizieren (92), (93), (96), (97). Sie benannte das neue Element nach ihrer Heimat *Francium* Fr (94), (95).



Das β -aktive Fr 223 besitzt eine Halbwertszeit von 21 min und ist unter den bekannten Francium-Isotopen das *langlebigste*. Zu $4 \cdot 10^{-3}\%$ ist es außerdem α -Strahler (vgl. Astatium). Die α -Halbwertszeit beträgt etwa 1 Jahr (51), (55).

Das Francium nimmt eine *Sonderstellung* unter den Lückenelementen ein. Im Gegensatz zu Technetium, Promethium und Astatium — die erstmalig auf *künstlichem* Wege dargestellt wurden und auch heute nur auf diese Weise erhältlich sind², — ist das Francium in *natürlichen* Vorkommen entdeckt worden und kann auch zur Zeit nur aus den Zerfallsprodukten des Aktiniums gewonnen werden.

Folglich ist das Francium *kein* Lückenelement. Als Lückenelemente wurden die letzten vier fehlenden Elemente des Periodischen Systems bezeichnet, die in der Natur auch nach eifrigem Suchen nicht entdeckt werden konnten und deren Darstellung in Form von Isotopen, die eine für die chemische Erforschung ausreichende Lebensdauer besitzen, nur auf *künstlichem* Wege zu erwarten war³. Ein künstlicher Aufbau des

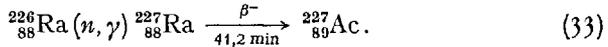
¹ Heute wissen wir, daß *alle* Isotope oberhalb Wismut (${}^{209}_{83}\text{Bi}$) α -Strahlen emittieren, auch die ausgesprochenen β - und K -Strahler, nur tritt der α -Zerfall bei vielen Isotopen weit hinter dem β - bzw. K -Zerfall zurück, so daß er schwer bzw. kaum zu beobachten ist.

² Die außerordentlich kurzlebigen natürlichen Astatium-Isotope kommen für die Erforschung dieses Elementes nicht in Betracht.

³ Das schließt natürlich nicht aus, daß diese Elemente in Form von sehr kurzlebigen oder sehr langlebigen (daher schwer nachweisbaren) Isotopen in der Erdkruste spurenweise doch vorkommen können.

Franciums konnte nicht verwirklicht werden, da — im Gegensatz zu Technetium und Promethium — sowohl das Ausgangselement zu einem Neutronen- β -Prozeß, das ihm vorangehende Element Radon, als auch — im Gegensatz zu Astatium — die Ausgangssubstanz zu einer (α , n)-Reaktion, das im Periodischen System zwei Stellen vor ihm stehende Astatium, nur in schnell zerfallenden Mikromengen bzw. Spuren zur Verfügung stehen. Der Grund dafür, warum das Francium doch an dieser Stelle besprochen wird liegt darin, daß es zur Zeit der Prägung des Begriffes „Lückenelemente“ und auch in den darauffolgenden Jahren in der Natur unentdeckt war.

Das Mutterelement des Franciums, das Aktinium, kommt in Uranerzen in minimalen Mengen vor [0,15 mg in 1 t Uranpechblende (121)], so daß seine Isolierung in wägbaren Mengen bis heute nicht gelang. Doch steht es neuerdings in Milligrammengen zur Verfügung, da es auf künstlichem Wege aus Radium gewonnen wird. Hierbei werden einige Gramm Radium (Ra 226) im Pile durch langdauernde Neutronenbestrahlung einer (n , γ)-Reaktion unterworfen, wobei sich das zunächst gebildete Ra 227 durch β -Emission in kurzer Zeit zu Aktinium umwandelt (14), (131):



Infolgedessen wird das Francium *indirekt* doch auf künstliche Weise zugänglich. Das aus künstlichem Aktinium entstandene Francium ist im Gegensatz zu Francium natürlichen Ursprungs frei von radioaktiven Verunreinigungen (mit Ausnahme von Ac 227).

Außer dem Francium 223 sind noch einige kurzlebige Francium-Isotope bekannt (47). Erwähnenswert ist das Fr 221, ein α -Strahler von 5 min Halbwertszeit, das in der künstlichen ($4n + 1$)-Neptunium-Zerfallsreihe vorkommt (vgl. Astatium). Diese ist eine ergiebigere Quelle für Francium als natürliche Funde (24), (42), (50).

Die *Chemie* des Franciums konnte nur durch radiochemische Methoden erforscht werden. Es zeigte sich, daß das Verhalten des Franciums vollkommen seiner Stellung im Periodischen System als schwerstes Alkalimetall entspricht (50), (93), (94), (95). Ebenso wie die übrigen Alkalimetalle läßt sich das Francium nur durch wenige Reagenzien zur Fällung bringen, wobei es immer seine Homologen Rubidium und Caesium begleitet. Dieser Umstand ermöglicht einerseits das Ausfällen des Franciums an Caesiumträger, andererseits die Beseitigung der Verunreinigungen durch Fällungsreaktionen, wobei das Francium in der Lösung verbleibt. Im ersten Fall kann das Francium nach Zugabe von Caesiumträger als unlösliches *Perchlorat* FrClO_4 , *Chloroplatinat* $\text{Fr}_2[\text{PtCl}_6]$, *Chlorostannat* $\text{Fr}_2[\text{SnCl}_6]$, *Chloroantimonat* $\text{Fr}[\text{SbCl}_6]$, *Chlorobismutat* $\text{Fr}_2[\text{BiCl}_5]$, *Pikrat*, *Hexanitrokobaltat* oder *Silikowolframat* gefällt werden.

Im zweiten Falle werden die Verunreinigungen, nach Abtrennen des Aktiniums mit Fluorid an Lanthanträger, durch Hydroxyd, Carbonat, Sulfid und Chromat entfernt. Trägerfreies Francium kann durch Trennung von Caesium mittels Ionenaustauschern erhalten werden (51).

IV. Zur Existenz stabilerer Isotope der Lückenelemente.

Nachdem die Darstellung und die Eigenschaften der einzelnen Lückenelemente besprochen wurden, soll auch die Frage der Existenz stabilerer, langlebigerer Isotope dieser Elemente erörtert werden.

A. Technetium.

Wie erwähnt, ist das Technetium heute in Form von Tc 99 in Kilogrammengen erhältlich. Dieses Isotop besitzt die beträchtliche Halbwertszeit von $2,12 \cdot 10^5$ Jahren, verhält sich also praktisch wie ein stabiles Element. Nichtsdestoweniger soll untersucht werden, ob noch langlebigere Technetium-Isotope existieren können, da solche zur Lösung eines seit langem diskutierten Problems, nämlich zu der Frage nach dem Vorkommen des Technetiums in der Erdrinde beitragen würden. Diese Frage ist um so aktueller, als unlängst berichtet wurde, daß das Vorhandensein des Technetiums auf der Sonne spektralanalytisch nachgewiesen sei (119), so daß auch sein irdisches Vorkommen zu erwarten wäre.

Wie schon besprochen, kämen für das Technetium als Element mit ungerader Ordnungszahl nur die Massenzahlen 97 und 99 als stabile Isotope in Betracht. Die MATTAUCHSche Regel hat aber zur Folge, daß auch diese beiden Isotope instabil sein müssen, so daß *kein* stabiles Technetium-Isotop existieren kann. Im Laufe der Jahre sind zahlreiche Technetium-Isotope synthetisiert worden (s. Tabelle 7). Betrachten wir zunächst die schwereren Isotope: Tc 99*, Tc 99, Tc 101, Tc 105 und Tc 107 kommen unter den Spaltprodukten des Urans vor.

Bei der Kernspaltung der schwersten Elemente entstehen *ausschließlich* schwerere, daher β^- -aktive Isotope der mittleren Elemente. Das ist eine Folge des Neutronenüberschusses des Urankerns gegenüber den mittelschweren Kernen. (Das Verhältnis der Kernneutronen zu Kernprotonen beträgt bei ^{235}U 1,55, bei ^{99}Tc dagegen nur 1,30 und bei ^{107}Tc wiederum 1,49.)

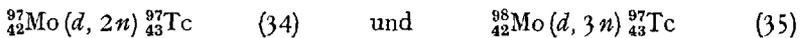
Außer Tc 99 sind jedoch diese schwereren Technetium-Isotope, sowie auch das Tc 100 [aus Tc 99 durch (n, γ) -Reaktion zugänglich] und das Tc 102 (aus Mo 102 durch β^- -Zerfall erhältlich) *kurzlebig*. Die leichteren Isotope Tc 92, Tc 93, Tc 94, Tc 95*, Tc 95, Tc 96* und Tc 96 — sämtliche aus Molybdänisotopen durch Protonen- bzw. Deuteronenbeschuß erhältlich [vgl. Gl. (12)] — sind ebenfalls kurzlebig und weisen Halbwertszeiten von höchstens einigen Tagen auf. Somit kommen für ein natürliches Vorkommen des Technetiums nur die mittleren Isotope in Betracht (s. Tabelle 6).

Aus der Tabelle 6 ist ersichtlich, daß für ein natürliches Technetium nur die Isotope 97 oder 99 in Frage kämen. Tc 99 besitzt zwar eine Halbwertszeit von $2,12 \cdot 10^5$ Jahren, doch ist das ursprünglich in der Erdrinde vorhandene Tc 99 in Anbetracht des Alters der Erde (etwa $4,5 \cdot 10^9$ Jahre) bereits zerfallen. Trotzdem ist das Vorhandensein von Tc 99 in der Natur durchaus in Betracht zu ziehen, da es bei der spontanen Spaltung des Urankerns bzw. aus Molybdän durch Einfang von Neutronen kosmischen bzw. irdischen (Kernspaltung) Ursprungs entstehen und immer wieder nachgebildet werden kann.

Tabelle 6. *Mittlere Isotope des Technetiums (122)*. (Stand 1952.)

Isotop	Art der Strahlung	Halbwertszeit	Darstellung
Tc 97*	γ	90 Tage	${}_{43}^{97}\text{Mo} (d, 2n)$
Tc 97	?	sehr lang?	${}_{43}^{97}\text{Tc}^* \xrightarrow{\gamma}$
Tc 98	β^- (79) β^+ (48), (78)	2,8 Tage (79) 40 min, 42 min (48), (78)	Mo (d, x) Mo (d, x); Mo (p, x)
Tc 99*	γ	6,6 Std	U-Spaltung, ${}_{42}^{99}\text{Mo} \xrightarrow{\beta^-}$ (10%)
Tc 99	β^-	$2,12 \cdot 10^5$ Jahre (30)	U-Spaltung, ${}_{42}^{99}\text{Mo} \xrightarrow{\beta^-}$ (90%)

Möglicherweise gibt es aber ein noch langlebigeres Technetium-Isotop, dessen Halbwertszeit (etwa 10^8 Jahre) groß genug ist, um die geologischen Zeiten überdauern zu haben und heute noch existieren zu können (127), (129). Ein Hinweis hierfür lag in dem Kernisomeren Tc 97* vor. Dieses muß — analog dem Tc 99* — durch isomere Umwandlung (γ -Strahlen) in seinen Grundzustand, das Kernisomere Tc 97 übergehen. Von letzterem konnte lange Zeit keine Aktivität beobachtet werden und man vermutete daher, daß es eine sehr lange Halbwertszeit besitzen müsse. Kürzlich (9) wurde die Entdeckung von Tc 97 in einer mit Deuteronen beschossenen Molybdänprobe bzw. in einer neutronenbestrahlten Rutheniumprobe bekanntgegeben. Hierbei entsteht es — entweder direkt oder über sein Kernisomeres Tc 97* — einerseits durch die Reaktionen



andererseits aus Ru 97 durch Bahnelektroneinfang. Bei der Neutronenbestrahlung des Rutheniums im Pile wandeln sich dessen Isotope (siehe Tabelle 1) in die nächsthöheren um, wobei aus Ru 96 das Ru 97, aus Ru 98 bis 102 das Ru 103 und aus Ru 104 das Ru 105 entsteht. Ru 103 und Ru 105 sind β^- -Strahler, Ru 97 dagegen K-Strahler¹; letzteres

¹ Siehe Fußnote 1 auf S. 768.

kann in dem 40 bis 55 min-Bereich dem Tc 98 *keine* Aktivität zuordnen. Der α -Beschluß von angereichertem Mo 95



zeigte ebenfalls keine dem Tc 98 zukommende Aktivität (66). Das Tc 98 muß also eine sehr schwache Aktivität besitzen, da sie sich bis heute trotz der verfeinerten Methoden nicht nachweisen ließ. Folglich ist seine Halbwertszeit *sehr, sehr lang*¹, und es ist wohl möglich, daß das Tc 98 die Erdperioden überdauert hat und in minimalen Mengen heute noch vorhanden ist (66), (125), (127). Es überrascht zunächst, daß das Tc 98, ein geradzahliges Isotop, das langlebigste Isotop eines ungeradzahliges Elementes sei, doch kann die radioaktive Zerfallsgeschwindigkeit der ungeraden Kerne (ungerade Protonen- und Neutronenzahl, bei Tc 98 = 43 Protonen + 55 Neutronen) öfters um einen Faktor von mehreren Hundert behindert werden (99).

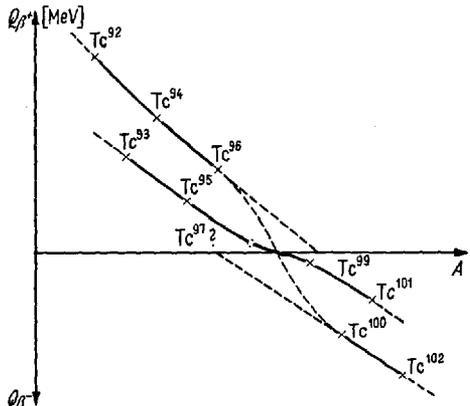


Abb. 3. β -Zerfallsenergien der Technetium-Isotope in Abhängigkeit ihrer Massenzahlen.

Die Tatsache, daß das Tc 98 das langlebigste Technetiumisotop sein kann, ergibt sich auch aus der Systematik des β -Zerfalls. In der Abb. 3 sind die β^+ - und β^- -Zerfallsenergien der Technetiumisotope — mit entgegengesetztem Vorzeichen — in Abhängigkeit ihrer Massenzahlen aufgetragen und die den geradzahigen bzw. ungeradzahigen Isotopen zugehörigen Punkte gesondert verbunden. Es kann nun durch Interpolation gezeigt werden, daß dem Tc 98 nur eine sehr schwache β^+ - oder β^- - (bzw. β^+ - und β^- -)Aktivität zukommen kann.

Somit erscheinen die Arbeiten von NODDACK und TACKE in einem anderen Licht, da ihr Befund, die Röntgenlinien des Elementes 43 beobachtet zu haben (87) unseren heutigen Kenntnissen nicht widerspricht. Neuerdings gaben sie bekannt, es sei ihnen gelungen, das Element 43 so weit zu konzentrieren, daß seine Reindarstellung möglich wäre (85). Kürzlich berichtete HERR (46), daß er Technetium als Tc 98 in der Natur indirekt nachweisen konnte. Er bestrahlte ein auf Element 43 aufgearbeitetes Erzkonzentrat mit Neutronen, wobei er die Aktivität des Tc 99 beobachtete. Dieses konnte, da die Probe *molybdänfrei* war, nur

¹ Sie wird zu $5 \cdot 10^8$ bis $2,5 \cdot 10^8$ Jahre geschätzt (61).

durch eine



-Reaktion entstanden sein. Damit sei aber das Vorkommen des Technetiums in der Natur in Form des langlebigen Isotops Tc 98 bewiesen.

Dieser Beweis gelang auch ALPEROVITCH. Er reicherte das Technetium durch kombinierte Destillations- und Anionenaustauschtechnik aus Yttrotantalit- bzw. Niobitproben an und konnte mittels Neutronenaktivierung 10^{-9} bis 10^{-15} Gramm Tc 98 pro Gramm Erz nachweisen (1).

Eine künstliche Darstellung von Technetium 98 könnte außer durch die Reaktionen (12) und (37) am besten durch Beschuß des Reinisotops Technetium 99 mit schnellen Neutronen im Pile nach:



erfolgen.

B. Promethium.

Wie im Abschnitt III, B (S. 754) angegeben wurde, ist das Promethium in Form von Pm 147 in Milligrammengen erhältlich. Dies wird durch die mittlere Lebensdauer ($T/2 = 2,6$ Jahre) dieses Isotops und durch den Umstand ermöglicht, daß es bei der Uranspaltung in großer Ausbeute

entsteht. Hierbei werden noch einige schwerere β^- -aktive Promethium-Isotope gebildet: Pm 148, Pm 149 und Pm 151. Diese, sowie das Pm 150 [aus Nd 150 durch (p, n)-Reaktion dargestellt] sind jedoch kurzlebig (s. Tabelle 8). Außerdem sind einige leichtere Isotope bekannt: Pm 141 und Pm 142 bis 144 (?), die beim Protonenbeschuß des

Tabelle 8. *Isotope des Promethiums (47).*

Isotop	Art der Strahlung	Halbwertszeit
Pm 141	β^+	20 min
Pm 142, 143	K	280 Tage
Pm 143, 144	K	etwa 300 Tage
Pm 145	K	etwa 30 Jahre
Pm 146	β^- (?)	1–2 Jahre
Pm 147	β^-	2,6 Jahre
Pm 148	β^-	5,3 bzw. 42 Tage
Pm 149	β^-	50 Std
Pm 150	β^-	2,7 Std
Pm 151	β^-	27,5 Std

Neodyms oder bei α -Beschuß des Praseodyms entstehen und Halbwertszeiten bis zu mehreren hundert Tagen aufweisen. Ihre Massenzuordnung ist zum Teil noch unsicher.

Das Promethium könnte als ungeradzahliges Element stabile Isotope mit der Masse 145 und 147 besitzen, die jedoch auf Grund der MATTAUCHSchen Isobarenregel außer Frage stehen, so daß *alle* Promethium-Isotope instabil sind. Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß noch unentdeckte Promethium-Isotope existieren, die eine längere Halbwertszeit als Pm 147 aufweisen. Hierfür kommen hauptsächlich das Pm 145 und

der ungerade-ungerade Kern Pm 146 (mit eventuell behinderter Zerfallsgeschwindigkeit) in Betracht (6); vgl. dazu die Bemerkung über Technetium auf S. 765.

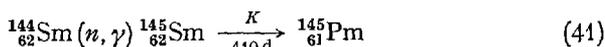
Tatsächlich besitzt das Pm 146 — aus Nd 146 durch die Reaktion



dargestellt — eine Halbwertszeit von 1 bis 2 Jahren, die der Halbwertszeit des Pm 147 nahekommt (67).

Das Pm 146 kann jedoch nicht zur Erforschung des Promethiums dienen, da es im Vergleich zu Pm 147 nur in minimalen Mengen und niemals rein entstehen kann; bei der Protonenbestrahlung des Neodyms treten dessen sämtliche Isotope mit Protonen in (p, n) -Reaktion und liefern verschiedene Promethium-Isotope.

Auch die Erwartungen in bezug auf ein langlebiges Pm 145 wurden durch die Forschung erfüllt. Die beste Methode zur Darstellung von Pm 145 scheint die Reaktion



zu sein.

Da das Nd 145 ein stabiles Isotop ist, kann das Pm 145 aus Neodym nicht durch einen Neutronen- β -Prozeß, sondern nur durch (p, n) - oder (d, n) -Reaktion aufgebaut werden. Wie S. 754 erwähnt, liegen jedoch bei der Protonen- bzw. Deuteronenbestrahlung des Neodyms komplizierte Verhältnisse vor, da aus allen sieben stabilen Isotopen des Neodyms (s. Tabelle 2) durch (p, n) - oder (d, n) -Reaktion verschiedene Promethium-Isotope entstehen. Reines Pm 145 wäre *nur* aus dem Reinisotop Nd 145 durch (p, n) - oder $(d, 2n)$ - bzw. aus dem Reinisotop Nd 144 durch (d, n) -Reaktion erhältlich.

Es ist seit kurzem bekannt, daß das Sm 145

mit einer verhältnismäßig langen Halbwertszeit unter K -Einfang zerfällt¹, wobei es in Pm 145 übergehen muß (12), (53). Letzteres konnte jedoch wegen der vermutlich schwachen Strahlung vorerst nicht nachgewiesen werden. Das Sm 145 selbst kann man durch Neutronenbestrahlung des Mischelements Samarium darstellen (s. Tabelle 9).

Tabelle 9. *Isotope des Samariums (47).*

Isotop	Art der Strahlung	Halbwertszeit
Sm 143	?	8 min
Sm 144	—	stabil
Sm 145	K	410 Tage
Sm 146	α	$5 \cdot 10^7$ Jahre
Sm 147	α	$1,25 \cdot 10^{11}$ Jahre (praktisch stabil)
Sm 148	—	stabil
Sm 149	—	stabil
Sm 150	—	stabil
Sm 151	β^-	93 Jahre
Sm 152	—	stabil
Sm 153	β^-	47 Std
Sm 154	—	stabil
Sm 155	β^-	23,5 min
Sm 156	β^-	etwa 10 Std

¹ Siehe Fußnote 1 auf S. 768.

Hierbei liegen die Verhältnisse im Gegensatz zur Protonenbestrahlung des Neodyms trotz der zahlreichen Samarium-Isotope viel einfacher, da aus den natürlichen Sm-Isotopen durch (n, γ)-Reaktion zwar drei β^- -aktive Isotope (Sm 151, Sm 153 und Sm 155), jedoch nur *ein* K -Strahler¹, das Sm 145, entsteht (s. Tabelle 9), so daß nach dessen Zerfall das Pm 145 *rein* erhalten werden kann. Zur Isolierung des Pm 145 wurden 25 mg sehr reines Sm₂O₃ einen Monat lang dem intensiven Neutronenstrom des Piles (10^{12} cm⁻² sec⁻¹) ausgesetzt, einige Monate (zwecks Vervollständigung des Zerfalls) gelagert, dann gelöst und die Seltenen Erden durch Ionenaustauscher voneinander getrennt. In der Samariumfraktion wurden weiche β^- -Strahlen (von dem langlebigen Sm 151 herrührend) und Röntgenstrahlen beobachtet, die den K - und L -Linien des Pm-Spektrums entsprachen¹. In der auf Samarium folgenden Promethiumfraktion wurden die K - und L -Linien des Neodyms beobachtet. Das Pm 145 zerfällt also unter Einfang von Bahnelektronen aus der K - oder L -Schale gemäß:

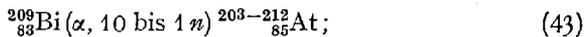


zu dem stabilen Nd 145. Seine Halbwertszeit ergab sich zu etwa *30 Jahren* (12), so daß es wahrscheinlich das langlebigste Promethium-Isotop ist. Seine Darstellung in wägbaren Mengen könnte mit Hilfe der in den heutigen Kernreaktoren herrschenden großen Neutronendichte verwirklicht werden.

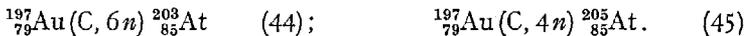
C. Astatium.

Bekannte Astatium-Isotope. Von Astatium sind zahlreiche Isotope bekannt. Unter diesen sind die Isotope mit den Massenzahlen 210, 214 und 215 bis 219 bereits besprochen worden (Abschnitt IIIC, S. 756ff).

Astatium-Isotope mit den Massenzahlen 203 bis 212 entstehen bei Beschuß von Wismut mit energiereichen α -Teilchen (7) nach:



At 203 und At 205 entstehen außerdem noch durch eine interessante, moderne Reaktion, nämlich durch Beschuß des Reinelements Gold mit hochbeschleunigten Kohlenstoffkernen (75) nach:



At 214 ist das Tochterclement des Fr 218 (74).

¹ Bei K -Zerfall werden im allgemeinen die tiefstliegenden (K , seltener L) Bahnelektronen von dem Kern eingefangen, wodurch die Kernladungszahl um eins erniedrigt wird und das unmittelbar vorangehende Element entsteht. Die so entstandene Lücke in der K - (bzw. L -)Schale wird durch Hineinfallen eines Außenelektrons aufgefüllt, wobei die Energiedifferenz als Röntgenquant ausgestrahlt wird und zwar werden die Röntgenlinien des durch den Elektroneinfang *entstandenen* Elementes emittiert.

Alle diese Isotope sind jedoch ausnahmslos *kurzlebig*; selbst das langlebige unter ihnen, das At 210, weist nur eine Halbwertszeit von 8,3 Std auf (s. Tabelle 10).

Aus der Tabelle 10 ist ersichtlich, daß besonders die *mittleren* Isotope des Astatiums äußerst kurzlebig sind (Halbwertszeiten bis millionstel Sekunden). Diese Erscheinung ist auch bei seinen Nachbar-elementen Wismut, Polonium, Radon, Francium und Radium anzutreffen, mit dem Unterschied, daß das Maximum der Instabilität bei den vorangehenden Elementen Polonium und Wismut sukzessiv nach niedrigeren, bei den nachfolgenden Elementen Radon, Francium und Radium sukzessiv nach höheren Massenzahlen verschoben ist [vgl. Isotopentabelle (47)]. Im Gegensatz dazu sind bei den schwereren Elementen Aktinium bis Curium die mittleren Isotope die langlebigsten.

Diese Diskrepanz läßt sich folgendermaßen begründen: Wie bekannt, hängt die radioaktive Zerfallskonstante (K) in

erster Linie von der Zerfallsenergie, d.h. der Energie der emittierten Strahlung ab. Nun steht ihrerseits die Halbwertszeit in umgekehrtem Verhältnis zu der Zerfallskonstanten ($\text{Halbwertszeit} = \frac{\ln 2}{K}$) und damit zu der Zerfallsenergie, d.h. je kleiner die Zerfallsenergie, desto größer die Halbwertszeit und umgekehrt. Eine Ausnahme bilden die Kerne mit ungerader Protonen- oder Neutronenzahl, deren Zerfallsgeschwindigkeit oft um einen beträchtlichen Faktor behindert wird, so daß man aus der Zerfallsenergie nur eine untere Grenze der Halbwertszeit berechnen kann. Außerdem steht die Halbwertszeit noch in Abhängigkeit von der Ordnungszahl, d.h. von zwei Kernen, die die gleichen Zerfallsenergien aufweisen, besitzt der Kern mit höherer Ordnungszahl eine größere Halbwertszeit. Da *alle* Isotope oberhalb Bi 209 α -Strahler sind, ist in der α -Zerfallsenergie ein Kerncharakteristikum gegeben, das einen Vergleich der Isotope untereinander und eine Systematik der radioaktiven Kerne (oberhalb Blei) ermöglicht (99).

Tabelle 10. *Isotope des Astatiums (47), (99).*

Isotop	Art der Strahlung	Halbwertszeit
At 203	α, K	7 min
At 204	K	etwa 25 min
At 205	α, K	26 min
At 206	K	2,6 Std
At 207	K (90%), α (10%)	1,8 Std
At 208	K (99,5%), α (0,5%)	1,7 Std
At 209	K (95%), α (5%)	5,5 Std
At 210	K, α (0,17%)	8,3 Std
At 211	K (59,1%), α (40,9%)	7,5 Std
At 212	$\alpha, (K?), (\beta^-?)$	0,22 sec
At 213	$\alpha, (K?)$? (sehr kurz)
At 214	$\alpha, K (?), \beta^- (?)$	etwa $2 \cdot 10^{-6}$ sec
At 215	$\alpha, \beta^- (?)$	etwa 10^{-4} sec
At 216	$\alpha, K (?), \beta^- (?)$	etwa $3 \cdot 10^4$ sec
At 217	$\alpha, \beta^- (?)$	0,018 sec
At 218	α, β^- (0,1%)	1,5—2,0 sec
At 219	α (97%), β^- (3%)	0,9 min

α -Systematik der Kerne. Werden die α -Energien der einzelnen Isotope in Abhängigkeit von ihren Massenzahlen graphisch aufgetragen und die einem Element zugehörigen Punkte verbunden, so erhält man Linienscharen mit ungefähr parallelem Verlauf (99). Bei den Elementen *Aktinium* bis *Curium* bestehen diese Linien aus absteigenden Geraden (s. Abb. 4), die zeigen, daß die Isotope dieser Elemente mit steigender Massenzahl abnehmende α -Zerfallsenergien (und damit im allgemeinen höhere Halbwertszeiten) besitzen (99). Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den Erwartungen über die Stabilität schwererer

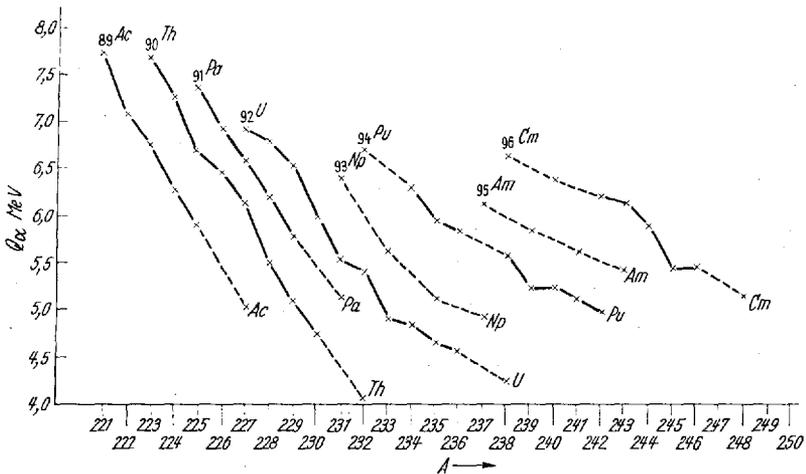


Abb. 4. α -Zerfallsenergien (Q_α) der Elemente Aktinium bis Curium in Abhängigkeit der Massenzahlen (A).

Kerne. Der α -Zerfall ist eine Folge des Bestrebens schwerer Kerne mit zu hoher Protonenzahl in leichtere, protonenärmere überzugehen¹. Die α -Zerfallsgeschwindigkeit der Kerne für eine gegebene Protonenzahl muß naturgemäß um so kleiner sein, je mehr Neutronen an dem Aufbau der Kerne teilnehmen, da die sich abstoßenden Protonen durch die neu hinzukommenden Neutronen mehr abgeschirmt werden; folglich sind die Isotope eines Elementes um so stabiler gegenüber α -Zerfall (im allgemeinen um so langlebiger), je *schwerere* sie sind. Dieser Stabilitätserhöhung ist jedoch dadurch eine Grenze gesetzt, daß bei zu hohen Massenzahlen (ebenso wie bei den stabilen Elementen unterhalb Wismut) infolge des ungünstigen Neutronen-Protonen-Verhältnisses β^- -Zerfall auftritt (Umwandlung eines überschüssigen Kernneutrons in ein Proton unter β^- -Emission). Dieser

¹ Dies wird jedoch *nicht* durch Protonenemission verwirklicht, da die Abgabe von α -Teilchen energetisch begünstigter ist und zudem viel schneller zum Ziele führt (Abbau der Kernladungszahl um zwei).

β -Zerfall wird dem schon ursprünglich vorhandenen α -Zerfall überlagert. Bei vielen β -Strahlern oberhalb Wismut ist infolgedessen der α -Zerfall gar nicht nachweisbar. Da bei diesen schwersten Isotopen die β -Halbwertszeiten meist viel kleiner sind als die Halbwertszeiten gegenüber α -Zerfall, wird die *resultierende* Halbwertszeit vom β -Zerfall bestimmt, die Kerne werden kurzlebiger. In Übereinstimmung damit zeigte sich, daß die langlebigsten Isotope der Elemente Radium bis Curium (mit Ausnahme von Aktinium) die *schwersten* (Nur)- α -Strahler (sog. *betastabile* Isotope) sind. Andererseits tritt bei den leichteren Isotopen dieser Elemente neben dem α -Zerfall (in Analogie zu den Elementen unterhalb Wismut) als Folge des Neutronendefizits K -Zerfall auf (Einfang eines Bahnelektrons vom Kern unter Umwandlung eines Kernprotons in ein Neutron und gleichzeitiger γ -Emission). Da die Halbwertszeiten der leichteren Isotope für α -Zerfall ebenso kurz sind wie die Halbwertszeiten für K -Zerfall, kann man die beiden Zerfallsarten meist nebeneinander beobachten.

Bei den Elementen *Wismut* bis *Radium* dagegen nimmt die α -Energie mit zunehmender Massenzahl nicht gleichmäßig ab, sondern durchläuft zunächst ein Minimum, steigt steil an bis zur Erreichung eines *Maximums*, um erst dann stetig abzunehmen (99) (vgl. Abb. 5). Der Unterschied gegenüber den Elementen Aktinium bis Curium ist jedoch nicht prinzipieller Natur, sondern nur dadurch bedingt, daß das Maximum der α -Instabilität bei allen Elementen bei der gleichen *Neutronenzahl* liegt ($N = 128$), wodurch bei Übergang von Wismut nach Curium dieses Maximum von der Massenzahl 211 ($^{211}_{83}\text{Bi}$) ab schrittweise verschoben wird (bei Curium würde das Maximum somit auf das Isotop $^{224}_{96}\text{Cm}$ fallen). Da sich jedoch bei Erhöhung der Ordnungszahl um *eins* die Massenzahlen der *stabilsten* Isotope im Durchschnitt um *drei* erhöhen [s. Isotopentabelle (47)], fallen diese Maxima bei Übergang von Wismut nach höheren Elementen auf Massenzahlen, die immer mehr den leichteren, kurzlebigeren und unzugänglicheren Isotopen dieser Elemente zugehören (z. B.: Das leichteste bisher bekannte Curium-Isotop ist das Cm 238, das Instabilitätsmaximum wäre dagegen bei Cm 224 zu erwarten). Somit können diese Maxima ab Aktinium nicht mehr beobachtet werden (bei Francium und Radium sind sie noch angedeutet), da bei den Elementen oberhalb Radon nur die — auf die Maxima folgenden — absteigenden Äste der Kurven bekannt sind (2) (s. Abb. 4, 5 und 6).

Bei den Elementen Wismut bis Francium sind also die mittelschweren Isotope sehr kurzlebig und das Stabilitätsmaximum fällt *nicht* auf den schwersten α -Strahler (vgl. Abb. 5).

In Abb. 5 sind die α -Zerfallsenergien der einzelnen Astatium-Isotope in Abhängigkeit von ihren Massenzahlen aufgetragen, und zwar wurden die den ungeraden und die den geraden Massenzahlen zugehörigen

Punkte *gesondert* verbunden, da dadurch regelmäßig verlaufende Kurven entstehen (der Wert für At 212 wurde geschätzt). Auch die Elemente Wismut, Polonium, Radon, Francium und Radium zeigen völlig analogen Kurvenverlauf. Die Ursache dieses un stetigen Verlaufs mit der Spitze bei $N = 128$ ist darin zu suchen, daß mit 126 Neutronen im Kern eine Neutronenschale aufgefüllt wird („Magische Zahl“ 126; vgl. dazu

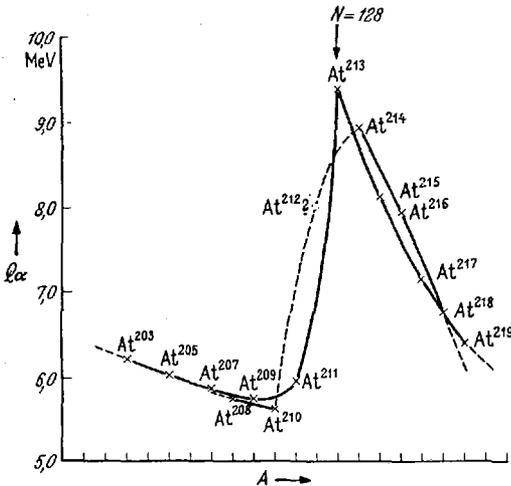


Abb. 5. α -Zerfallsenergien der Astatium-Isotope in Abhängigkeit ihrer Massenzahlen.

Abschn. VII). Die neu hinzukommenden Neutronen (127 und 128) werden in einer neuen Kernschale untergebracht, besitzen daher eine kleinere Bindungsenergie, wodurch diese Kerne einen nirgendwo sonst beobachteten Grad der Instabilität erleiden¹. Bei weiterer Zunahme der Zahl der Neutronen (Übergang zu schwereren Isotopen) werden diese fester gebunden, der Grad der Instabilität — und somit die α -Zerfallsenergie — nimmt ab (99).

Noch unentdeckte Astatium-Isotope. Aus Tabelle 10 und Abb. 5 ist ersichtlich, daß heute alle Astatium-Isotope von At 203 bis At 219 mit Ausnahme von At 212 bekannt sind. Die stabilsten sind die Massenzahlen 207 bis 211, die auf die Minima der beiden Kurven fallen, doch weisen auch diese Halbwertszeiten von nur einigen Stunden auf². Die Frage der Existenz noch unentdeckter, stabilerer Isotope kann aus dem Verlauf der Kurve durch Extrapolation beantwortet werden. Demnach werden Isotope leichter als At 203 instabiler sein als die mittleren. Dagegen werden bei den Isotopen schwerer als At 219 kleinere α -Zerfallsenergien und somit zunehmende α -Halbwertszeiten erwartet, jedoch werden auch diese die Halbwertszeit des At 210³ (5,5 Jahre) kaum erreichen. Zudem wirkt bei diesen Kernen der steigenden Stabilität gegen-

¹ Der Grund dafür, warum der Kern mit $N = 128$ die α -Instabilität der Kerne mit $N = 127$ noch übertrifft, liegt darin, daß jene durch α -Emission in einen Kern mit der stabilen Neutronenkonfiguration $N = 126$ übergehen.

² Ihre α -Halbwertszeiten sind indessen etwas größer, doch werden diese durch die Überlagerung des K -Zerfalls stark herabgesetzt.

³ Für das At 210 läßt sich aus seiner α -Zerfallsenergie eine $T/2$ von etwa 16 Std ableiten, doch erleidet dieser doppelt ungerade Kern eine beträchtliche Zerfallsbehinderung, da sein $\alpha - T/2$ 5,5 Jahre beträgt.

über α -Zerfall die schon erwähnte zunehmende β -Instabilität entgegen, die sich schon bei At 218 mit 0,1% und bei At 219 mit 3% bemerkbar macht, so daß die zunehmenden α -Halbwertszeiten durch die Überlagerung der viel kürzeren β -Halbwertszeiten fortschreitend herabgesetzt werden. Immerhin ist zu erwarten, daß die Isotope At 220, At 221 und eventuell At 222 längere effektive Halbwertszeiten als At 219 (0,9 min), etwa mehrere Minuten, besitzen werden. Ihre Darstellung wird jedoch Schwierigkeiten bereiten, da kein geeignetes Element für einen Kernaufbauprozess existiert. Möglicherweise können sie bei der Kernzersplitterung des Radiums entstehen.

Es besteht dennoch wenig Wahrscheinlichkeit, daß jemals ein langlebiges Astatium-Isotop (eventuell Kernisomeres) entdeckt werden kann (50).

D. Francium.

Die zur Zeit bekannten Francium-Isotope sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tabelle 11. *Isotope des Franciums (47).*

Isotop	Art der Strahlung	Halbwertszeit
Fr 212	K (56%), α (44%)	19,3 min
Fr 217	α , (K?)	kurz?
Fr 218	α , (K?)	$5 \cdot 10^{-3}$ sec
Fr 219	α , β -stabil	0,02 sec
Fr 220	α , (β^- ?)	27,5 sec
Fr 221	α , (β^- ?)	4,8–5 min
Fr 222	β^- (99%), α (0,1%)	14,8 min
Fr 223	β^- , α ($4 \cdot 10^{-3}$ %)	21 min ($\alpha - T/2 = 1$ Jahr)

Keines dieser Isotope könnte direkt synthetisiert werden, vielmehr entstehen Fr 218 bis 221 und Fr 232 aus den entsprechenden Aktinium-Isotopen durch α -Zerfall. Fr 212, Fr 217 und Fr 222 sind bei der Kernzersplitterung des Thoriums nachgewiesen worden (52).

Alle diese Isotope haben kurze Lebensdauer. Auch das langlebigste, das Fr 223, hat eine Halbwertszeit von nur 21 min.

Zur Beantwortung der Frage nach der Existenz stabilerer, langlebigerer Isotope sind, wie bei Astatium, in der Abb. 6 die α -Energien (Q_α) der Francium-Isotope gegen ihre Massenzahlen (A) aufgetragen.

Die α -Zerfallsenergie noch unbekannter Francium-Isotope kann aus dem extrapolierten bzw. intrapolierten Kurvenverlauf geschätzt werden, da sämtliche Kurven der unmittelbar auf Wismut folgenden Elemente einen völlig analogen Gang aufweisen.

Aus der Kurve ist ersichtlich, daß die Isotope Fr 217, Fr 216, Fr 215 und Fr 214 die maximale Instabilität und somit sehr kurze Lebensdauer besitzen müssen.

Unterhalb Fr 214 nimmt die Stabilität der Isotope wieder zu (Fr 212!), so daß die Halbwertszeiten der Isotope Fr 209, Fr 210, Fr 211 und Fr 213 der des langlebigsten Francium-Isotops, des Fr 223, nahekommen werden ($T/2$ Fr 212 = 19 min, Fr 223 = 21 min). Jedoch ist eine größere Lebensdauer nicht zu erwarten, da das Fr 212 wahrscheinlich auf das Minimum der Kurve fällt (76). Die Darstellung dieser Isotope stößt wegen des Fehlens geeigneten Ausgangsmaterials auf Schwierigkeiten. Möglicher-

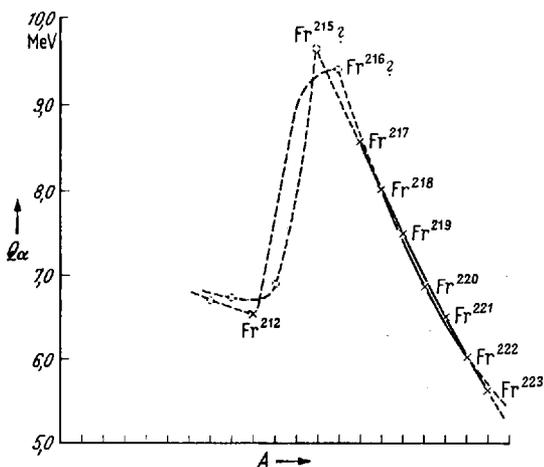


Abb. 6. α -Zerfallsenergien der Francium-Isotope in Abhängigkeit ihrer Massenzahlen.

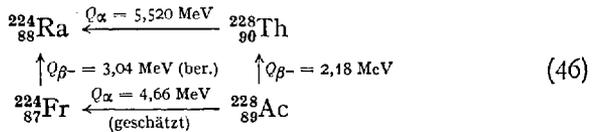
weise können sie bei Beschuss von Quecksilber, Thallium oder Blei mit energiereichen Stickstoff-, Kohlenstoff- oder Bor-kernen entstehen.

Im Bereich der schwereren Massenzahlen nimmt die α -Zerfallsenergie rapid ab und die Halbwertszeiten gegenüber α -Zerfall werden immer größer. Das Fr 223 ($T/2 = 21$ min) z. B. besitzt die beträchtliche α -Halbwertszeit von etwa 1 Jahr (50). Die zunehmende α -Stabilität ist

jedoch wegen der zunehmenden β^- -Instabilität der schwereren Isotope von geringem Nutzen. So zerfällt das Fr 222 bereits zu 99% durch β^- -Emission und bei Fr 223 ist nur mehr ein $4 \cdot 10^{-3}\%$ iger α -Zerfall nachweisbar. Die Isotope Fr 224, Fr 225 usw. werden somit praktisch ausschließlich unter β^- -Emission zerfallen und folglich alle *kurzlebig* sein (50). Dies ist an Hand der β^- -Zerfallsenergie nachweisbar. Sie ist für Fr 223 zu 1,2 MeV gemessen worden. Fr 224 ist noch unentdeckt, doch kann man seine β^- -Energie vorausbestimmen.

Das Berechnen unbekannter Zerfallsenergien ist durch die Aufstellung des Energieparallelogramms eines geschlossenen Zerfallszyklus möglich, vorausgesetzt, daß außer der zu bestimmenden Zerfallsenergie alle übrigen Werte bekannt sind. In einem geschlossenen Zerfallszyklus ist die Energiedifferenz des Ausgangs- und Endproduktes vom Weg *unabhängig*, so daß die Summen der Energien beiderseits den gleichen Wert haben. So kann man die β^- -Energie des fraglichen Fr 224 aus

folgendem Energieparallelogramm berechnen (50):



Man erhält so den beträchtlichen Wert von etwa 3 MeV, der im Vergleich zu Fr 223 ($Q_\beta = 1,2 \text{ MeV}$, $T/2 = 21 \text{ min}$) für Fr 224 und alle höheren Isotope eine kurze Halbwertszeit erwarten läßt.

Die Darstellung von Fr 224 könnte durch Kernabbau aus Ac 227 durch (n, α)-Reaktion, die der Isotope Fr 223 bis 226 aus Radium durch (p, α)-, (d, α)-, (n, d)- bzw. (n, p)-Reaktionen verwirklicht werden.

Es ist jedoch die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß unter den schweren Francium-Isotopen einige Isomere mit einer Halbwertszeit, die größer ist als die Halbwertszeit des Fr 223, existieren können (50).

Unter den Francium-Isotopen ist das Fr 219 *betastabil*, d.h. es zerfällt weder durch β^+ - bzw. K^- , noch durch β^- -Emission. Wären übrigens die Elemente oberhalb Wismut (und somit auch das Fr 219!) nicht α -Strahler, so würde das Francium als Fr 219 in der Erdkruste vorkommen (50).

V. Neue Definition der Lückenelemente.

A. Die empirische Definition.

Im folgenden soll nun der Versuch unternommen werden, der bisher nur *empirisch* abgeleiteten Bezeichnung „Lückenelemente“ eine *exakte* Deutung zu geben.

Dieser Begriff entstand nach den vielen erfolglosen Versuchen, die den Zweck hatten, die letzten vier Lücken des Periodischen Systems zu schließen. Ursprünglich betrachtete man als Lückenelemente diejenigen Elemente, von denen man annahm, daß sie 1. keine stabilen Isotope besitzen, 2. auf der Erde nicht vorkommen und daher 3. nur künstlich dargestellt werden können. Die erste Bedingung ergab sich teils als Folge der MATTAUCHSchen Isobarenregel, teils dadurch, daß zwei dieser Elemente auf den Bereich der instabilen, radioaktiven Elemente entfallen. Das zweite Kriterium wurde später durch das Auffinden von Astatium, Francium und Technetium auf der Erde aufgehoben. Das dritte Kriterium wird — wie schon besprochen — von Francium nicht erfüllt, weshalb seine Einbeziehung zu den Lückenelementen nicht gerechtfertigt ist. Somit erfuhr die ursprüngliche Definition der Lückenelemente eine Änderung dahingehend, daß man nur diejenigen Elemente als Lückenelemente betrachtete, wovon Isotope mit einer für eine

chemische Identifizierung ausreichenden Lebensdauer nur künstlich gewonnen werden können¹.

Diese Definition weist jedoch keine scharfe Grenzen auf, weshalb es wünschenswert erscheint, sie durch eine exakte, nicht-empirische Definition zu ersetzen. Hierzu müssen die gemeinsamen Eigenschaften dieser Elemente herausgestellt werden.

Da sich die Lückenelemente in chemischer Hinsicht völlig verschieden verhalten, können unter ihren chemischen Eigenschaften keine Analogien gefunden werden; d. h. die Elektronenhülle gibt keine Grundlage für die Gleichstellung dieser Elemente. Es gelingt jedoch, unter ihren Kerneigenschaften gemeinsame Gesichtspunkte zu finden, so daß die Bezeichnung „Lückenelemente“ eine *kernphysikalische* Deutung erlangt.

B. Die allgemeine Isobarenregel.

Hierfür scheint die MATTAUCHSche Isobarenregel ein geeigneter Ausgangspunkt zu sein. Diese besagt, daß von den Isobaren zweier unmittelbarer Nachbarlemente nur eines stabil sein kann. Das Fehlen stabiler Isotope bei Technetium und Promethium wird als eine Folge dieses Stabilitätsverbots angesehen. Tatsächlich trifft dies streng gültig jedoch nur für das Technetium zu, da — wie schon erwähnt (s. Tabelle 1, S. 740) — alle, für ein stabiles Tc-Isotop in Frage kommenden Massenzahlen durch stabile Molybdän- und Ruthenium-Isotope besetzt sind. Beim Promethium dagegen könnte man bei strenger Anwendung der MATTAUCHSchen Regel ein stabiles Pm 147 erwarten, da dessen beide Isobaren, sowohl das Nd 147 (s. Tabelle 4, S. 754), als auch das Sm 147 (s. Tabelle 9, S. 767) instabil sind. Allerdings handelt es sich beim Sm 147 um einen in der Natur vorkommenden, sehr langlebigen ($T/2 = 1,5 \cdot 10^{11}$ Jahre), daher praktisch stabilen α -Strahler, eine Zerfallsart, die bei den Elementen unterhalb Wismut nur ganz vereinzelt anzutreffen ist.

Das Fehlen stabiler Isotope bei Technetium und Promethium stellt eine wichtige, gemeinsame Kerneigenschaft dar. Eine Ausdehnung dieses Kriteriums auf Astatium (und eventuell Francium) ist jedoch nicht möglich, da *sämtliche* Isotope der Elemente oberhalb Wismut instabil sind. Somit verliert die MATTAUCHSche Isobarenregel oberhalb Wismut ihre Gültigkeit. Will man sie auch dort anwenden, so muß man sie durch eine neue, für *alle*, einschließlich der radioaktiven Elemente gültige *allgemeine* Isobarenregel ersetzen.

¹ Die künstliche Darstellung allein ist kein Kriterium für die Lückenelemente, da heute die Transurane, sowie auch andere, in der Natur vorkommende, verhältnismäßig langlebige Elemente, wie Aktinium und Polonium, vorwiegend künstlich dargestellt werden [vgl. Gl. (23), (24) und (33)].

Beim Vergleich der Isotope der stabilen Elemente (Wasserstoff bis Wismut) mit den Isotopen der radioaktiven Elemente (oberhalb Wismut) finden wir, daß diese in Abhängigkeit von ihren Massenzahlen analoge Kerneigenschaften aufweisen. Die Isotope eines beliebigen, stabilen Elementes zeigen folgende Einteilung¹: die leichteren Isotope (mit Neutronendefizit) sind β^+ - oder K -Strahler, die schwereren (mit Neutronenüberschuß) erleiden β^- -Zerfall, die mittleren sind stabil. Dem analog sind die leichteren Isotope eines beliebigen, radioaktiven Elementes¹ K^- (bzw. K^- und α -)Strahler, die schwereren zerfallen unter β^- -Emission und die mittleren sind Nur- α -Strahler². Es zeigt sich also nur bei den mittleren Isotopen ein Unterschied: den *stabilen* Isotopen der Elemente unterhalb Wismut entsprechen die *Nur- α -Strahler* der radioaktiven Elemente.

Dies läßt sich wie folgt bestätigen: Wie schon erwähnt, sind *sämtliche* Isotope aller Elemente oberhalb Wismut α -Strahler. Als eine Folge der zu hohen Protonenzahl der Kerne zeigen diese die Tendenz, ihre Kernladungszahl durch α -Emission zu erniedrigen³. Wäre das nicht der Fall, so würde der α -Zerfall gar nicht in Erscheinung treten und die nur α -strahlenden Isotope der Elemente oberhalb Wismut wären dann stabil. Somit sind die stabilen Isotope der Elemente unterhalb Wismut und die Nur- α -Strahler der Elemente oberhalb Wismut miteinander vergleichbar und man bezeichnet sie gemeinsam als *betastabil*, da sie weder β^+ - bzw. K^- , noch β^- -Zerfall erleiden. Hieraus folgt einerseits, daß sämtliche Elemente die gleiche Isotopeneinteilung zeigen: die leichteren sind β^+ - bzw. K^- -Strahler, die schwereren β^- -Strahler und die mittleren betastabil¹; andererseits besteht nun die Möglichkeit, die Kernstabilitätsregeln auch auf die radioaktiven Elemente auszudehnen. So ist es möglich, statt der MATTAUCHSchen Isobarenregel eine für alle Elemente gültige *allgemeine Isobarenregel* aufzustellen: *Von den Isobaren zweier unmittelbarer Nachbareremente kann nur eines betastabil sein.* Die MATTAUCHSche Regel ist nur ein Sonderfall der letzteren.

Ebenso läßt sich die ASTONsche Isotopenregel erweitern: *Die Elemente mit ungerader Ordnungszahl können maximal zwei betastabile Isotope*

¹ Diese Regel ist nur eine Faustregel. Sie ist nur für die ungeradzahigen Elemente mit *einem* stabilen (bzw. betastabilen) Isotop streng gültig. Bei den übrigen Elementen treten unter den mittleren Isotopen (im Bereich der stabilen bzw. betastabilen Isotope) auch β^+ - bzw. K^- bzw. β^- -Strahler auf.

² Wie schon besprochen, sind die Isotope aller drei Kategorien α -Strahler, nur wird der α -Zerfall bei den schwereren Isotopen durch β^- -Emission, bei den leichteren durch K^- -Zerfall überlagert und demzufolge oft nicht erkannt.

³ Bei den *schwersten* Elementen (oberhalb Thorium) kommt noch eine neue Zerfallsart, die *spontane Kernspaltung* hinzu, wodurch die Kerne sich ohne äußeren Anlaß in zwei mittelschwere Kerne spalten.

besitzen, die ungerade Massenzahlen aufweisen und sich um zwei Masseneinheiten unterscheiden müssen¹.

Im folgenden werden diese allgemeingültigen Kernregeln für die Lückenelemente und ihre Nachbarlemente angewendet.

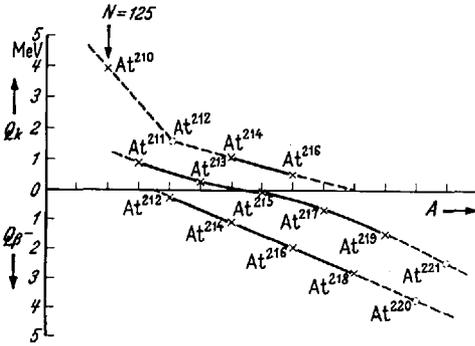
C. Anwendung auf die Lückenelemente.

Das *Technetium* besitzt *keine* betastabilen Isotope, da die hierfür in Frage kommenden Massenzahlen 97 und 99 durch betastabile Isobare der Nachbarlemente Molybdän und Ruthenium besetzt sind.

Bei *Promethium* würde man betastabile Isotope mit den Massenzahlen 145 und 147 erwarten. Beide sind jedoch auf Grund der allgemeinen Isobarenregel beta-instabil. (Das in der Natur vorkommende Sm 147 ist Nur- α -Strahler, folglich betastabil.) Somit besitzt das Promethium *keine* betastabilen Isotope.

Bei *Astatium* kann man die Frage der Existenz betastabiler Isotope nur indirekt beantworten. Aus der Tabelle 10 (S. 769) ist ersichtlich, daß die Isotope unterhalb At 212 K -Strahler, oberhalb At 217 β^- -Strahler sind.

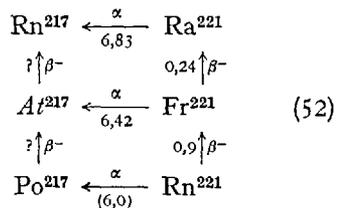
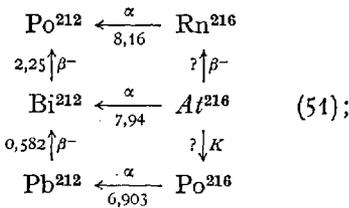
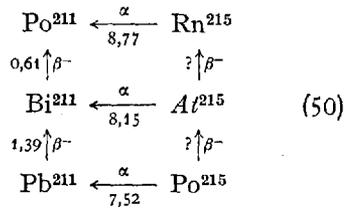
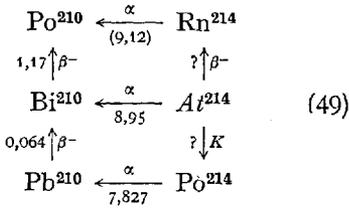
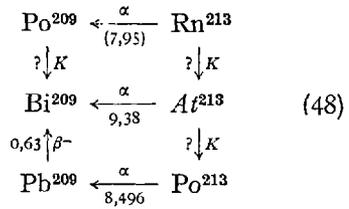
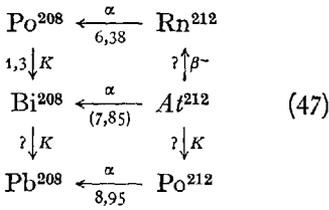
Abb. 7. K - und β^- -Zerfallsenergien der Astatium-Isotope in Abhängigkeit ihrer Massenzahlen.



Bei den mittleren Isotopen At 212 bis einschließlich At 217 wurde nur α -Aktivität beobachtet. Dies bedeutet jedoch keinesfalls, daß diese Isotope betastabil wären, nur ist infolge der schon besprochenen starken α -Instabilität (sehr kurze Halbwertszeiten) der K - bzw. β^- -Zerfall nicht direkt nachweisbar. Ähnliches gilt für die entsprechenden Polonium- und Radonisobare. Welches dieser Isobare nun betastabil ist², kann man einerseits mit Hilfe der Energieparallelogramme berechnen (s. unten), andererseits aus den β^- -Energiewerten interpolieren (s. Abb. 7), oder durch Anwendung folgender allgemeingültiger Kernregeln bestimmen: 1. unter den Isobaren mit ungerader Massenzahl ist nur *eines* betastabil; 2. bei den Isobaren mit gerader Massenzahl kommen ein oder zwei betastabile Isobare vor. (Ausnahmen: Zr 96 — Mo 96 — Ru 96 und Xe 136 — Ba 136 — Ce 136.)

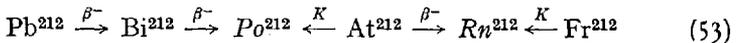
¹ Diese Regel gilt nicht für die leichtesten ungeradzahligten Elemente Wasserstoff, Lithium, Bor und Stickstoff.

² Ein Isotop ist betastabil, wenn das ihm vorangehende Isobar unter β^- -Emission, das ihm nachfolgende durch β^+ -Emission bzw. K -Einfang zerfällt.



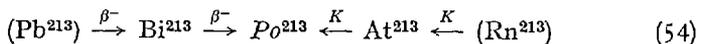
Energiewerte in MeV aus (2), (47), (61). Eingeclammerte Werte sind geschätzt¹.

Aus dem Energieparallelogramm (47) läßt sich berechnen, daß das At 212 instabil sein muß in bezug auf β^- -Zerfall gegenüber Rn 212 ($E_{\beta^-} = 0,17$ MeV). Zudem kann man aus der Abb. 7 extrapolieren, daß das At 212 auch gegenüber Po 212 in bezug auf K -Einfang instabil ist ($E_K \sim 1,7$ MeV). Somit sind in der Isobarenreihe



das Po 212 und das Rn 212 betastabil.

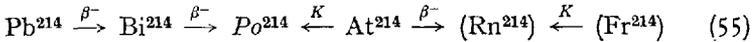
Für das At 213 ist nur K -Einfang zu erwarten ($E_K \sim 0,25$ MeV, s. Energieparallelogramm (48)), so daß unter den Isobaren:



das Po 213 das betastabile ist (99). (Eingeclammerte Isotope sind vorausgesetzt.)

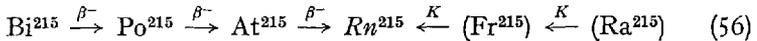
¹ Die hier geschätzten Werte weichen nur unwesentlich von denen von GLASS, THOMPSON und SEABORG (37) ab.

Das *At 214* muß sowohl unter β^- -Emission als unter K -Einfang zerfallen ($E_{\beta^-} = 1,00$ MeV; $E_K = 1,06$ MeV, s. Energieparallelogramm (49) und Abb. 7), ist also in bezug auf seine beiden Isobaren instabil. In der Reihe der Isobaren:



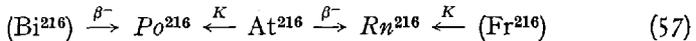
sind somit das *Po 214* und das noch unbekannte *Rn 214* betastabil.

Für das *At 215* läßt sich berechnen, daß es stabil ist gegenüber K -Zerfall (sein Isobar *Po 215* ist β^- -Strahler). Die Frage jedoch, welches der Isobare *At 215* — *Rn 215* betastabil ist, kann nicht leicht beantwortet werden, da die Energiedifferenz zwischen den beiden Kernen sehr gering ist (99). Aus dem Energieparallelogramm (50) läßt sich voraussagen, daß das *At 215* ein sehr schwacher β^- -Strahler sein wird ($E_{\beta^-} \sim 0,00 \dots$ MeV) so daß unter den Isobaren



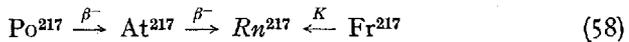
für das *Rn 215* Betastabilität zu erwarten ist.

Das *At 216* ist sowohl K -Strahler als auch β^- -Strahler ($E_K = 0,46$ MeV; $E_{\beta^-} = 2,03$ MeV, vgl. Energieparallelogramm (51) und Abb. 7). Damit sind in der Isobarenreihe



die Kerne *Po 216* und *Rn 216* betastabil.

Das *At 217* läßt keinen K -Einfang, sondern nur β^- -Zerfall ($E_{\beta^-} = 0,65$ MeV, vgl. Energieparallelogramm (52) und Abb. 7) erwarten. Unter seinen Isobaren



ist also das *Rn 217* betastabil.

Aus den obigen und anderen (47) Daten ergibt sich, daß bei den Nachbar-elementen des Astatiums, bei Polonium und Radon, die folgenden betastabilen Isotope möglich sind (s. Tabelle 12) (99):

Aus der Tabelle 12 ist zu entnehmen, daß für betastabile Astatium-Isotope nur die Massenzahlen 213 und 215 in Frage kämen (99), doch werden diese durch die allgemeine Isobarenregel ebenfalls ausgeschlossen, da sie bei den Nachbar-elementen des Astatiums, bei Polonium und Radon, jeweils als betastabile Isotope vertreten sind. Somit kann das Astatium *keine* betastabilen Isotope besitzen.

Von *Francium* ergab sich schon auf Grund der alten Formulierung, daß es kein Lückenelement ist. Tabelle 13 faßt die bei seinen Nachbar-elementen Radon und Radium zu erwartenden betastabilen Isotope zusammen.

Hieraus ist ersichtlich, daß von den Massenzahlen 219 und 221, die für betastabile Isotope in Betracht kommen, bei Radium nur 219, bei Radon beide fehlen. Die Massenzahl 221 ist durch ein betastabiles Radiumisobar belegt, so daß sie auf Grund der allgemeinen Isobarenregel für betastabiles Francium nicht in Frage kommt. Das Isotop

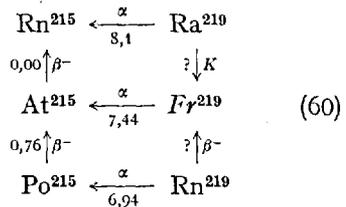
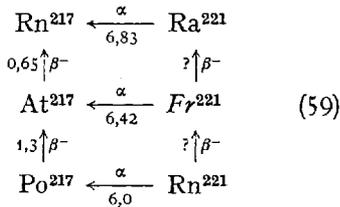
Tabelle 12. *Betastabile Isotope des Poloniums und Radons.*

Polonium	Radon
Po 210	Rn 212
Po 211	—
Po 212	(Rn 214) ?
Po 213	Rn 215
Po 214	Rn 216
—	Rn 217
Po 216	Rn 218
	—
	Rn 220
	—
	Rn 222

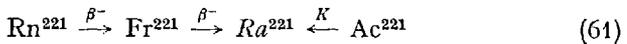
Tabelle 13. *Betastabile Isotope des Radons und Radiums.*

Radon	Radium
Rn 212	(Ra 218) ?
—	—
(Rn 214) ?	Ra 220
Rn 215	Ra 221
Rn 216	Ra 222
Rn 217	Ra 223
Rn 218	Ra 224
—	—
Rn 220	Ra 226
—	—
Rn 222	—

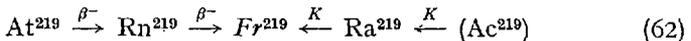
Fr 219 dagegen ist *betastabil*, da beide seiner Isobaren, Rn 219 und Ra 219, Betainstabilität zeigen. Dies läßt sich durch folgende Energieparallelogramme nachprüfen:



Die Ergebnisse zeigen, daß das Fr 221 β^- -Strahler sein muß ($E_{\beta^-} = 0,24$ MeV) (47) und unter seinen Isobaren



das Ra 221 das betastabile ist. In der Isobarenreihe



hingegen ist einwandfrei das Fr 219 *betastabil* (50). (Das Ra 219 zerfällt unter K -Einfang, $E_K = 0,66$ MeV, das Rn 219 ist β^- -Strahler, $E_{\beta^-} = 0,26$ MeV.) Damit unterscheidet sich das Francium auch in dieser charakteristischen Kerneigenschaft von den übrigen drei Elementen.

D. Die neue Definition.

Diese Betrachtungen zeigen also, daß bei den Elementen Technetium, Promethium und Astatium betastabile Isotope *nicht* existieren können, so daß wir für den Begriff „Lückenelemente“ folgende exakte Definition geben können:

Lückenelemente sind diejenigen Elemente, die keine betastabilen Isotope besitzen.

Da das *Francium* ein betastabiles Isotop aufweist, ist es *kein Lückenelement*.

VI. Berkelium als Lückenelement.

Seit 1940 gelang es, die Zahl der chemischen Elemente durch die künstliche Darstellung der *Transurane* auf 101^1 zu erhöhen (14). Es besteht nun die Möglichkeit, daß eines dieser neuen Elemente das

Tabelle 14. *Betastabile Isotope des Curiums und Californiums.*

Curium	Californium
240 (?)	246 (?)
—	— (33), (49)
242	248 (33), (49)
243 ³ (?)	249 (34)
244	250 (34)
245	251 (23)
246 (130)	252 (34)
247 (138)	— (16)
248 (138)	(254)
— (138)	—
250 (?)	(256)?

Kriterium eines Lückenelementes erfüllt. Bei kritischer Betrachtung der Betastabilität der Isotope der Elemente $Z > 92$, kommt man zu der Erkenntnis, daß diese Möglichkeit bei *Element 97, Berkelium*, tatsächlich gegeben ist.

Durch Extrapolierung der Kerneigenschaften der vorangehenden Elemente ist bei Berkelium Betastabilität für die Isotope Bk 247 oder (bzw. und) Bk 249 zu erwarten². Die schwersten Isotope seiner Nachbarelemente Curium und Californium sind zur Zeit nicht alle erforscht, doch

lassen sich aus Analogien² ihre betastabilen Isotope voraussagen (siehe Tabelle 14). Diese Voraussage wurde durch den Verlauf der bei der Bestrahlung des Pu 239 im Brutreaktor erfolgenden Kernaufbaureaktion zum Teil bestätigt. Es ergab sich, daß die Isotope Cm 247 und Cm 248

¹ Die Entdeckung des Elementes 101, *Mendelevium* Mv, wurde kürzlich bekanntgegeben (32). Man erhielt es durch Beschuß von Element 99 mit α -Teilchen im Cyclotron nach:



Das Mv 256 zerfällt vermutlich durch Elektroneneinfang ($T/2$ etwa $1/2$ Std). Das Symbol Mv wurde unlängst in Md abgeändert (202).

² Die Massenunterschiede der betastabilen Isotope der ungeraden bzw. geraden Elemente betragen gegen Ende des Periodischen Systems in den meisten Fällen *sechs*, selten vier: Fr 219 — Ac 225 — Pa 231 — Np 237 — Am 241, Am 243 \rightarrow , bzw.: Ra 226 — Th 232 — U 238 — Pu 244 — Cm 250 (?) — Cf 254, Cf 256 (?) \rightarrow Fm 260.

³ Zur Zeit läßt sich noch nicht entscheiden, welches der Isobare Am 243 — Cm 243 das betastabile ist.

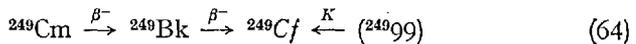
betastabil sind und in der Reihe der Curiumisotope das Cm 249 der erste β^- -Strahler ist. (Vgl. Kap. II: Kernaufbau.)

Aus der Tabelle 14 ersieht man, daß beide fraglichen Massenzahlen, 247 und 249, durch die betastabilen Isotope Cm 247 bzw. Cf 249 schon belegt sind, so daß dem Berkelium auf Grund der allgemeinen Isobarenregel *keine betastabilen* Isotope zukommen können (138). Dieses Postulat läßt sich an Hand der heute bekannten Berkelium-Isotope, sowie rechnerisch mittels Energieparallelogrammen kontrollieren (s. Tabelle 15).

Tabelle 15. *Isotope des Berkeliums* (Stand Juni 1955) (37), (47).

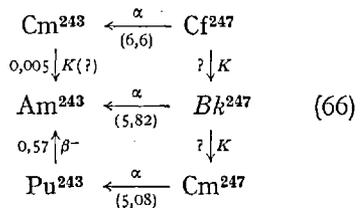
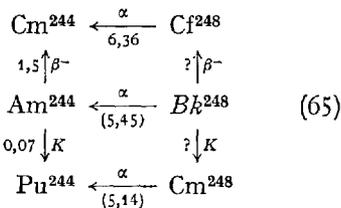
Isotop	Art der Strahlung	Halbwertszeit
Bk 243	$K (>99\%), \alpha (0,1\%)$	4,6 Std
Bk 244	$K, \alpha ?$	etwa 5 Std
Bk 245	$K (99,9\%), \alpha (0,1\%)$	4,95 Tage
Bk 246 (49)	$K, \alpha ?, (\beta^- ?)$	1,9 Tage
Bk 247 (138)	?	?
Bk 248	?	?
Bk 249 (138)	$\beta^-, \alpha (10^{-3}\%) (23)$	290 Tage (69) ¹
Bk 250 (34)	$\beta^-, (\alpha ?)$	3,13 Std

Unter den zur Zeit bekannten Berkelium-Isotopen ist tatsächlich keines betastabil. Das fragliche Bk 249 ist ein schwacher β^- -Strahler ($E_{\beta^-} = 0,1$ MeV, $T/2 = 290$ Tage). Somit ist in der Isobarenreihe

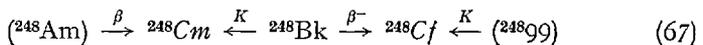


das Cf 249 betastabil.

Die Isotope Bk 248 und Bk 247 sind noch nicht beschrieben, doch lassen sich ihre Kerneigenschaften durch die Anwendung folgender Energieparallelogramme vorausbestimmen:



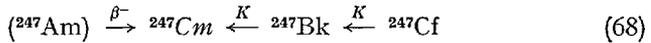
Hieraus kann man berechnen, daß das Bk 248 sowohl unter β^- -Emission (E_{β^-} etwa 0,59 MeV), als auch unter K -Einfang (E_K etwa 0,38 MeV) zerfallen muß. Demgemäß sind in der Isobarenreihe



die Kerne Cm 248 und Cf 248 betastabil.

¹ Anmerkung bei der Korrektur: Die Halbwertszeit von Bk 249 wurde jüngst zu 314 Tagen bestimmt (207).

Für das Bk 247, das neben Bk 249 für ein betastabiles Isotop in Frage käme, läßt sich voraussagen, daß es ein schwacher K -Strahler sein wird (E_K etwa 0,17 MeV), so daß unter den Isobaren:



das Cm 247 das betastabile ist.

Die Tatsache, daß beim K -Zerfall des Cf 247 noch kein Tochterelement beobachtet wurde, weist auch darauf hin, daß dem Bk 247 eine schwache Aktivität zukommen wird. Vermutlich ist es das langlebigste Berkeliumisotop¹.

Das Berkelium besitzt also keine betastabilen Isotope und ist somit ein Lückenelement.

VII. Lückenelemente und magische Zahlen.

A. Allgemeine Begründung der magischen Zahlen.

Zuletzt bleibt noch die Frage zu beantworten, inwieweit ein innerer Zusammenhang zwischen dem Auftreten der einzelnen Lückenelemente besteht, bzw. worauf eigentlich ihre Existenz zurückzuführen ist. Da diese eine Folge ihrer Kerneigenschaften ist, liegt es auf der Hand, zwischen den Lückenelementen und den sog. „magischen Zahlen“ einen Zusammenhang zu suchen.

Viele Kerneigenschaften weisen darauf hin, daß die Protonen und Neutronen in den Atomkernen — analog der Elektronenhülle — „schalenartig“ angeordnet sind. Die Zahl der Protonen bzw. Neutronen, die eine abgeschlossene (aufgefüllte) Kernschale bilden, nennt man *magische Zahlen*. Hierfür sind hauptsächlich die Zahlen 2, 8, 20, 28, 50, 82 und 126 vorgeschlagen worden. Kerne, die 20, 50, 82 und 126 Neutronen bzw. 20, 50 und 82 Protonen besitzen, fallen durch eine besondere Stabilität auf. Diese hat zur Folge, daß bei den unmittelbar auf die magischen Zahlen folgenden Kernen die Bindungsenergie des neu hinzukommenden Nukleons um 1 bis 2 MeV herabgesetzt wird. Der Effekt der geschlossenen Neutronenschalen ist stärker als der Effekt der geschlossenen Protonenschalen; er ist besonders bei denjenigen Kernen ausgeprägt, bei denen sowohl eine Protonen- als auch eine Neutronenschale eben aufgefüllt wird (z. B. ${}^{40}\text{Ca}_{20}$, ${}^{208}\text{Pb}_{126}$)².

Die für die magischen Zahlen $P = 20, 50, 82$ bzw. $N = 20, 50, 82$ und 126 sprechenden Tatsachen wurden erstmals von M. MAYER zusammengefaßt (73). Diese Argumente werden hier nur kurz aufgeführt, im übrigen sei auf die einschlägige Literatur verwiesen (28), (73), (112):

¹ Anmerkung bei der Korrektur: Diese Voraussage wurde bestätigt. Die Halbwertszeit des Bk 247 ($E_\alpha = 5,5$ MeV) beträgt 7000 Jahre (208).

² Die Zahl rechts unten im Symbol drückt die Zahl der Neutronen aus.

1. Gewisse Kerne zeichnen sich durch hohe absolute Häufigkeit in der Erdkruste [z.B. O 16 ($N=8$, $P=8$), Zr 90 ($N=50$), Sn-Isotope ($P=50$)],

2. andere durch hohe relative Isotopenhäufigkeit [z.B. Ca 40 ($N=20$, $P=20$), Sr 88 ($N=50$), Ba 138 ($N=82$)] aus.

3. Manche Elemente weisen eine größere Zahl von stabilen Isotopen auf als es in ihrem Bereich zu erwarten wäre (z.B. ${}_{20}\text{Ca}$: 5, ${}_{50}\text{Sn}$: 10 Isotope).

4. Die Zahl der Isotone¹ zeigt bei gewissen Neutronenzahlen Maxima auf (bei $N=20$, 28, 50 und 82) (vgl. Tabelle 16, 17 und 18).

5. Die Wirkungsquerschnitte der Kerne gegenüber Neutronen zeigen starke Minima für $N=20$, 50, 82 und 126. (Die geschlossenen Neutronenschalen haben geringe Neigung, ein weiteres Neutron aufzunehmen.)

6. Die Quadrupolmomente sind bei Kernen mit magischen Neutronen- oder Protonenzahlen fast null (sphärische Symmetrie bei aufgefüllten Kernschalen).

7. Die Kernspaltung ist bekanntlich asymmetrisch, wobei Bruchstücke mit $N > 50$ und $N > 82$ entstehen.

8. Wie schon erwähnt, liegt die Bindungsenergie der unmittelbar außerhalb der geschlossenen Neutronenschale befindlichen Neutronen um etwa 30% unter dem Durchschnitt.

9. Die Kerne ${}_{36}^{87}\text{Kr}_{51}$ und ${}_{54}^{137}\text{Xe}_{83}$ mit 51 bzw. 83 Neutronen sind infolge der lockeren Bindung des 51. bzw. 83. Neutrons (außerhalb der stabilen Neutronenkonfiguration) und infolge des besonders großen Neutronenüberschusses Neutronenstrahler (vgl. verzögerte Neutronenemission bei der Kernspaltung).

10. Im Bereich der magischen Zahlen treten ungewöhnlich viele Kernisomere auf (vgl. Tc-Isotope, Tabelle 7) (25).

11. Die bei Auftragen der Packungsanteile gegenüber Massenzahlen erhaltene Kurve weist bei den Kernen mit magischen Zahlen Knicke auf.

12. Die in der Natur vorkommenden Kernpaare ${}_{17}^{37}\text{Cl}$ — ${}_{19}^{39}\text{K}$, beide mit 20 Neutronen, bzw. ${}_{37}^{87}\text{Rb}$ — ${}_{39}^{89}\text{Y}$, beide mit 50 Neutronen, und ${}_{57}^{139}\text{La}$ — ${}_{59}^{141}\text{Pr}$, beide mit 82 Neutronen, differieren je nur um *zwei Protonen*, eine Erscheinung, die sonst bei den Elementen mit ungerader Ordnungszahl nicht zu beobachten ist.

13. Die α -Zerfallsenergie, d.h. die α -Instabilität der Kerne oberhalb $N=126$ nimmt, wie schon besprochen, bei Neuhinzukommen von 1 bis 2 Neutronen, entgegen der allgemeinen Tendenz, zu und zeigt bei $N=128$ ein Maximum (vgl. Abb. 5 und 6).

¹ Isotone sind Kerne mit gleicher Neutronenzahl.

14. α -aktive Isotope treten bei den niedrigeren Elementen nur unter den Lanthaniden auf, und zwar bei solchen, die auf die magische Neutronenzahl $N = 82$ folgen. Es zeigt sich hierbei, daß das Maximum der Instabilität — analog $N = 126$ — bei Erhöhung der Neutronenzahl um zwei, bei $N = 84$ ($^{144}_{60}\text{Nd}_{84}$, $^{146}_{62}\text{Sm}_{84}$, $^{147}_{63}\text{Eu}_{84}$, $^{148}_{64}\text{Gd}_{84}$, $^{149}_{65}\text{Tb}_{84}$...), liegt (98)¹.

15. Die β -Zerfallsenergien (β^- und β^+ bzw. K) der geradzahigen bzw. ungeradzahigen Isotope eines beliebigen Elementes liegen — in Abhängigkeit der Neutronenzahlen (bzw. Massenzahlen) aufgetragen — annähernd auf Geraden (vgl. Abb. 3 und 7). Diese Linienscharen zeigen bei $N = 50, 82$ und 126 einen scharfen Knick, bei $N = 20$ und 28 eine deutliche Diskontinuität (141).

B. Beziehungen von Tc, Pm, At zu den magischen Zahlen 50, 82, 126.

Bei Vergleich der Lückenelemente Technetium, Promethium und Astatium mit den magischen Zahlen $N = 20, 50, 82$ und 126 fällt auf, daß diese Elemente auf die Bereiche der Kerne entfallen, die jeweils

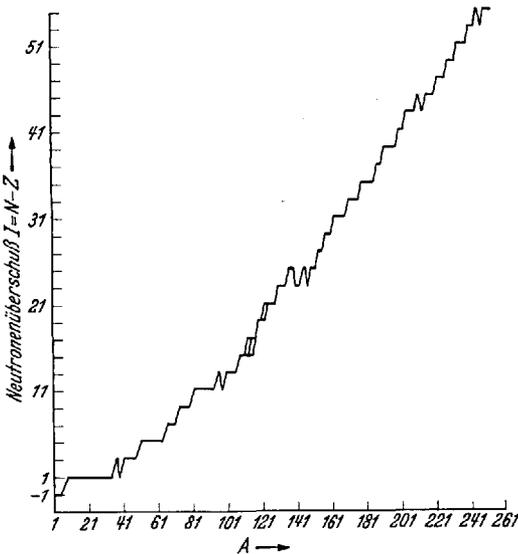


Abb. 8. Neutronenüberschuß der ungeradzahigen Kerne in Abhängigkeit ihrer Massenzahlen. [Nach L. KOWARSKI: Physic. Rev. 78, 477 (1950).]

unmittelbar auf die Neutronenzahlen 50, 82 bzw. 126 folgen.

Trägt man den Neutronenüberschuß $I = N - Z$ (sog. Isotopenzahl) der stabilen bzw. betastabilen Kerne mit ungerader Masse gegen ihre Massenzahlen auf, so erhält man eine treppenförmige Kurve (s. Abb. 8) (62), d. h. bei fortschreitender Massenzahl nimmt der Neutronenüberschuß nicht stetig, sondern stufenweise zu. Dieser Verlauf zeigt jedoch einige Unregelmäßigkeiten im Bereich von 20, 50, 82, 126 und 152 Neutronen, — bedingt durch das Fehlen von sta-

bilern $^{39}_{18}\text{Ar}$; $^{99}_{43}\text{Tc}$; $^{141}_{58}\text{Ce}$, $^{143}_{59}\text{Pr}$, $^{147}_{61}\text{Pm}$; bzw. betastabilem $^{215}_{85}\text{At}$ und $^{249}_{97}\text{Bk}$ — und zwar erfolgt Rückfall zur jeweils niedrigeren Isotopenzahl I (Neutronenüberschuß).

¹ Demnach ist auch für $^{145}_{61}\text{Pm}_{84}$ eine schwache α -Aktivität zu erwarten.

Tabelle 16. *Stabile Kerne im Bereich der Neutronenzahl 50.*

44				Ru ⁹⁶		Ru ⁹⁸	Ru ⁹⁹	Ru ¹⁰⁰	
43									
42		Mo ⁹²		Mo ⁹⁴	Mo ⁹⁵	Mo ⁹⁶	Mo ⁹⁷	Mo ⁹⁸	
41				Nb ⁹³					
40		Zr ⁹⁰	Zr ⁹¹	Zr ⁹²		Zr ⁹⁴		Zr ⁹⁶	
39		Y ⁸⁹							
38	Sr ⁸⁷	Sr ⁸⁸							
37		Rb ⁸⁷							
36		Kr ⁸⁶							
Z	N	49	50	51	52	53	54	55	56

(Das Rb⁸⁷ ist ein natürlicher β -Strahler.)

Tabelle 17. *Betastabile Kerne im Bereich der Neutronenzahl 82.*

62		Sm ¹⁴⁴		Sm ¹⁴⁶	Sm ¹⁴⁷	Sm ¹⁴⁸	Sm ¹⁴⁹	Sm ¹⁵⁰	
61									
60		Nd ¹⁴²	Nd ¹⁴³	Nd ¹⁴⁴	Nd ¹⁴⁵	Nd ¹⁴⁶		Nd ¹⁴⁸	
59		Pr ¹⁴¹							
58		Ce ¹⁴⁰		Ce ¹⁴²					
57		La ¹³⁹							
56	Ba ¹³⁷	Ba ¹³⁸							
55									
54		Xe ¹³⁶							
Z	N	81	82	83	84	85	86	87	88

Tabelle 18. *Betastabile Kerne im Bereich der Neutronenzahl 126.*

88								(Ra ²¹⁸)		Ra ²²⁰		
87										Fr ²¹⁹		
86				Rn ²¹²		(Rn ²¹⁴)	Rn ²¹⁵	Rn ²¹⁶	Rn ²¹⁷	Rn ²¹⁸		
85												
84				Po ²¹⁰	Po ²¹¹	Po ²¹²	Po ²¹³	Po ²¹⁴		Po ²¹⁶		
83				Bi ²⁰⁹								
82	Pb ²⁰⁴		Pb ²⁰⁶	Pb ²⁰⁷	Pb ²⁰⁸							
81	Tl ²⁰³		Tl ²⁰⁵									
Z	N	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132

Betrachten wir nun die Tabelle der stabilen bzw. betastabilen Kerne im Bereich der Neutronenzahlen 50, 82 und 126.

Aus den Tabellen 16, 17 und 18 ist ersichtlich, daß die für Betastabilität in Frage kommenden Isotope des Technetiums, Promethiums und Astatiums,



jeweils *vier* Neutronen mehr enthalten als die magischen Zahlen $N = 50, 82$ und 126 und somit eine bemerkenswerte Analogie untereinander aufweisen. Die Betainstabilität dieser Elemente ist folgendermaßen zu erklären: Die unmittelbar außerhalb der stabilen Neutronenkonfiguration $50, 82$ und 126 befindlichen Neutronen weisen eine anomal niedrige

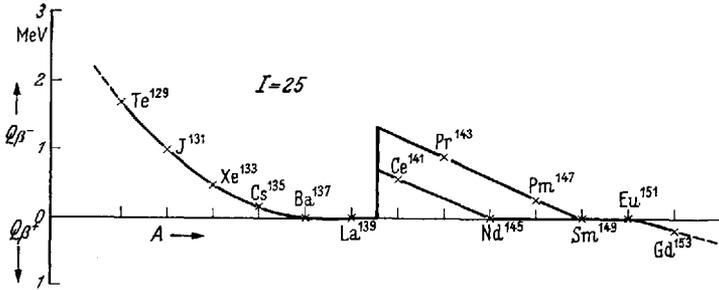


Abb. 9. β -Energien der ungeradzahigen Kerne mit Neutronenüberschuß $I = 25$ in Abhängigkeit der Massenzahlen. Reproduktion nach H. E. SUSS: *Physic. Rev.* 81, 1078 (1951).

Bindungsenergie auf. Es kann nun gezeigt werden, daß im Bereich der magischen Zahlen $N = 50, 82$ und 126 den sog. $u-g$ -Kernen (mit ungerader Protonen- und gerader Neutronenzahl) eine größere Instabilität zukommt als den sog. $g-u$ -Kernen (Kerne mit gerader Protonen- und ungerader Neutronenzahl) (28), (135). Dies ergibt sich aus den Werten der β -Energien, die bei den Kernen mit ungerader Masse und gleicher Isotopenzahl I (Neutronenüberschuß $I = N - Z$) in Abhängigkeit zunehmender Massenzahlen auf *einer* absteigenden Linie liegen (141). Bei Erreichen einer der magischen Neutronenzahlen tritt dagegen eine Diskontinuität auf: die β -Energie nimmt (als Folge der kleineren Bindungsenergie des neu hinzukommenden Neutrons) plötzlich zu, wonach sich die Werte auf *zwei* absteigenden Geraden bewegen: auf der oberen Geraden liegen die $u-g$ -Kerne mit höherer, auf der unteren die $g-u$ -Kerne mit niedrigerer β -Zerfallsenergie (135) (siehe z. B. Abb. 9).

Da die Lückenelemente alle ungerade Ordnungszahl haben, ist es somit verständlich, daß sie *keine* betastabilen Isotope besitzen können, da die hierfür vorgesehenen Isotope — nach der ASTONschen Regel sämtliche mit ungerader Massenzahl, also $u-g$ -Kerne — eine größere β -Instabilität zeigen als ihre $g-u$ -Nachbarkerne.

Somit ist die Existenz der Lückenelemente als eine Folge der magischen Neutronenzahlen herausgestellt.

An Hand dieser Überlegungen können wir also erwarten, daß im Gebiet der geschlossenen Neutronenschalen ein Element mit ungerader Ordnungszahl vorkommen kann, das keine betastabilen Isotope besitzt. Wir können jedoch nicht voraussagen, bei welchem Element dies eintreffen wird. So könnte z.B. bei $N > 50$ hierfür an Stelle des Technetiums auch das Niob in Betracht kommen.

C. Verhältnisse im Bereich der magischen Zahl 20.

Im Bereich der magischen Zahl $N = 20$ kommt kein Lückenelement vor, da hier die Verhältnisse eben umgekehrt liegen: die $u - g$ -Kerne sind stabiler als die $g - u$ -Kerne. Die dort fehlenden Kerne ${}^{37}_{18}\text{Ar}$ und ${}^{39}_{18}\text{Ar}$ ($N = 19$ bzw. 21) gehören zu einem Element mit gerader Ordnungszahl, das durch andere stabile Kerne (Ar 36, Ar 38, Ar 40) vertreten ist.

D. Höhere Lückenelemente und höhere magische Zahlen.

Nachdem es gelungen ist, zwischen Technetium, Promethium und Astatium und den magischen Zahlen $N = 50, 82$ und 126 einen genetischen Zusammenhang zu finden, erhebt sich nunmehr die Frage, ob auch im Bereich des vierten Lückenelements, des Berkeliums, eine magische Neutronenzahl vorliegt.

Wie wir sahen, macht sich die magische Neutronenzahl $N = 126$ im Gebiet der radioaktiven Elemente durch die starke Zunahme der α -Zerfallsenergie bei Hinzukommen des 127. und 128. Neutrons bemerkbar (vgl. Abb. 5 und 6). Kommt im Bereich des Berkeliums eine magische Neutronenzahl vor, so wird diese an Hand der α -Zerfallsenergien nachweisbar sein. Für die Nachprüfung dieses Postulats eignen sich am besten die Isotope des Californiums, da diese zahlreich bekannt sind. Abb. 10 zeigt die α -Zerfallsenergien der Californium-Isotope in Abhängigkeit ihrer Neutronenzahl (2)¹.

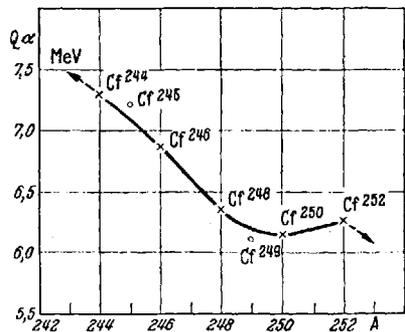


Abb. 10. α -Zerfallsenergien der Californium-Isotope in Abhängigkeit der Massenzahlen. \times Geradzählige Isotope; \circ ungeradzählige Isotope.

¹ Die hier angegebenen Werte der α -Zerfallsenergie (Q_α) sind aus den gemessenen α -Teilchenenergien (E_α) nach $Q_\alpha = E_\alpha + \frac{4 E_\alpha}{A - 4}$ berechnet (α -Zerfallsenergie des Kernes mit der Masse $A = \alpha$ -Teilchenenergie + Rückstoßenergie des entstandenen Kernes). Hieraus (23), (34), (69), (138) errechnet sich der Wert für Cf 249 zu 6,10 MeV. Im Gegensatz dazu geben GLASS, THOMPSON und SEABORG 6,31 MeV an (37).

Wie schon besprochen (s. Kap. IV bei Astatium), nehmen die α -Zerfallsenergien der Isotope der Elemente Aktinium bis Curium mit zunehmender Masse stetig ab, so daß das langlebigste Isotop dieser Elemente das jeweils schwerste betastabile Isotop ist. Aus der Abb. 10 folgt dagegen, daß bei Californium die α -Zerfallsenergie mit steigender Neutronenzahl (d. h. Massenzahl) nicht stetig abnimmt, sondern bei Cf 249¹ ($N = 151$) ein *Minimum* erreicht, wonach sie schwach *ansteigt*². Dieses Verhalten ist im Prinzip analog dem Verlauf der α -Zerfallsenergien der Elemente Wismut bis Radium (vgl. Abb. 5 und 6), mit dem Unterschied, daß der Anstieg diesmal nur wenig beträgt. Diese Diskontinuität im Gang der α -Zerfallsenergie ist hier wie dort (bei $N = 126$) auf das Vorhandensein einer magischen Neutronenzahl, d. h. auf die Auffüllung einer Neutronenschale zurückzuführen und beweist, daß eine solche auch im Bereich des Berkeliums vorliegt. Die außerhalb der stabilen Neutronenkonfiguration in einer neuen Schale untergebrachten Neutronen werden schwächer gebunden und verursachen eine Erhöhung der α -Zerfallsenergie.

Das Minimum der α -Energie (d. h. das Stabilitätsmaximum) liegt bei dem Isotop Cf 249 mit $N = 151$ ¹. Dies ist jedoch nicht gleichbedeutend damit, daß die gesuchte magische Zahl bei $N = 151$ liegen soll, schon deshalb nicht, weil sie geradzahlig sein muß. Ein Vergleich mit den α -Energien der Elemente Wismut bis Radium zeigt, daß dort das Minimum ebenfalls nicht bei der magischen Zahl $N = 126$ liegt, sondern bei der um eins niedrigeren Neutronenzahl $N = 125$.

Diese Diskrepanz verschwindet, wenn — wie in Abb. 5 und 6 — die α -Energien der Kerne mit gerader bzw. ungerader Massenzahl *gesondert* verbunden werden. Man erhält dadurch *zwei* analog verlaufende Kurven, die beide Minima durchlaufen (bei $N = 125$ bzw. $N = 126$), und zwar liegt das Minimum der geradzahlig Isotope der Elemente mit gerader Ordnungszahl bei $N = 126$, das der ungeradzahlig Isotope bei $N = 125$. Bei den Elementen mit ungerader Ordnungszahl sind die Verhältnisse gerade umgekehrt. Da die charakteristischen Isotope der ungeradzahlig Elemente diejenigen mit ungerader Masse, die der geradzahlig Elemente diejenigen mit gerader Masse sind, liegt das Minimum der charakteristischen Kurve bei jedem Element bei $N = 126$.

In der Abb. 10 sind nur die α -Energien der *geradzahlig* Californium-Isotope verbunden. Man ersieht daraus, daß das Minimum der α -Energie der geradzahlig Californium-Isotope bei Cf 250, mit $N = 152$, liegt. Die α -Energien des Cf 247 und des Cf 251 sind zur Zeit noch nicht bekannt, so daß die Kurve der ungeradzahlig Californium-Isotope nicht eingezeichnet werden konnte.

Diese Überlegungen führen zu dem Schluß, daß die gesuchte magische Zahl bei $N = 152$ liegt (35). Man nimmt allerdings wegen der *geringen*

¹ *Anmerkung bei der Korrektur:* Die α -Zerfallsenergie von Cf 249 wurde kürzlich wiederum zu 6,30 MeV gemessen (207). Vgl. Fußnote auf S. 789.

² Analoge Kurven erwartet man für die Nachbarlemente, wobei das Maximum und das Minimum bei den vorangehenden Elementen Berkelium und Curium sukzessive auf niedrigere, bei den nachfolgenden Elementen 99 und 100 usw. sukzessive auf höhere Massenzahlen entfallen.

Erhöhung der α -Zerfallsenergie oberhalb $N = 152$ und des Fehlens anderer Charakteristika der magischen Zahlen an, daß hierbei keine Hauptschale, sondern nur eine Neutronen-*Unterschale* aufgefüllt wird (35). (Semi-magische Zahl.)

Das Curium ist das erste Element, das ein betastabiles Isotop mit 152 Neutronen besitzt, nämlich das ${}_{96}^{248}\text{Cm}_{152}$. Das Fehlen betastabiler Isotope des darauffolgenden Elements Berkelium kann also als eine Folge der bei Curium erfolgten Auffüllung der 152er-Neutronenunterschale gedeutet werden. Die große Zahl (8, eventuell 9) betastabiler Curium-Isotope läßt vermuten, daß bei $Z = 96$ auch eine Protonenunterschale aufgefüllt wird (120), die mit zum Lückenelementcharakter des Berkeliums beitragen kann.

Die α -Zerfallsenergie des 100^{255} ($N = 155$) ist niedriger als die des 100^{254} ($N = 154$) (16). Man nimmt daher an, daß der Anstieg der α -Energiewerte oberhalb $N = 152$ nur bis $N = 154$ (Maximum) erfolgt, wonach sie wiederum abnehmen (35). Mithin zeigt sich eine weitere Analogie zum Gebiet der 82 und 126 Neutronen, da das Maximum der α -Energie in allen drei Fällen bei Erhöhung der magischen Zahlen, $N = 82$ bzw. $N = 126$ bzw. $N = 152$, um *zwei*, bei $N = 84$ bzw. $N = 128$ bzw. $N = 154$, erreicht ist.

Die im Gebiet der 152 Neutronen auftretende Unregelmäßigkeit im Gang der α -Energiewerte hat außerdem folgende Konsequenzen:

1. Die langlebigsten Isotope der Elemente Curium und Californium werden, im Gegensatz zu denen der Elemente Radium bis Americium, *nicht* ihre schwersten betastabilen Isotope Cm 250 bzw. Cf 254 (eventuell Cf 256) sein, sondern diejenigen, die auf das Minimum der α -Zerfallsenergiekurve entfallen, vermutlich Cm 247 bzw. Cf 249. Das Cm 250 (mit $N = 154$) trifft gerade auf das Maximum der Kurve, so daß seine α -Halbwertszeit kleiner sein wird als die der vorangehenden Isotope Cm 249, Cm 248 und Cm 247. Das Cf 254 (mit $N = 156$) liegt zwar schon auf dem absteigenden Ast der Kurve (nach dem Maximum), doch befindet sich dieses Isotop schon im Bereich der Kerne, bei welchen die spontane Kernspaltung zunehmend in Erscheinung tritt, so daß es voraussichtlich vorwiegend durch spontane Kernspaltung zerfallen wird. Die Halbwertszeit für spontane Kernspaltung wird hierbei kleiner sein als die für den α -Zerfall, wodurch seine effektive Halbwertszeit die des Cf 249 ($T/2 = 470 a$)¹ nicht erreichen wird (26), (84), (134).

2. Das einzige betastabile Isotop des Elements 99: 99^{253} ($N = 154$), liegt ebenfalls auf dem Maximum der Kurve, weshalb seine Lebensdauer verhältnismäßig kurz ist ($T/2 = 20$ Tage). Da die Energie des α -Zerfalls oberhalb $N = 154$ mit zunehmender Massenzahl wieder abnimmt, nehmen die

¹ Anmerkung bei der Korrektur: Hierfür wurden kürzlich 360 Jahre gemessen (207).

α -Halbwertszeiten der schwereren Isotope des El 99 zu. Es besteht nun die Möglichkeit, daß eines der ersten dieser schwereren, β^- -strahlenden Isotope nur eine schwache β^- -Aktivität zeigt, wodurch die α -Halbwertszeit nur mäßig reduziert wird und eine längere Lebensdauer als 20 Tage resultiert. Dies trifft tatsächlich zu. Die Halbwertszeit des 99^{255} ($T/2 = 24$ Tage) (16) übertrifft die des 99^{253} . Somit ist bei El 99 nicht das einzige betastabile Isotop das langlebigste, sondern — wie bei Francium — ein β^- -Strahler.

3. Unter den betastabilen Isotopen der Elemente 100, 101, 102 usw. wird wiederum das schwerste die niedrigste α -Zerfallsenergie und somit die größte Halbwertszeit gegenüber α -Zerfall besitzen. Doch zerfallen unter diesen schwersten Isotopen diejenigen mit *gerader* Nukleonenzahl ($g - g$ -Kerne) — wie das Cf 254 — zunehmend durch spontane Kernspaltung (27), (134), wodurch ihre Lebensdauer auf einen Bruchteil ihrer α -Halbwertszeit herabgesetzt wird, z. B.: 100^{254} : $\alpha - T/2 = 3,2$ Std, sp. K. — $T/2 = 200$ Tage (16); 100^{256} : $\alpha - T/2 =$ etwa 4 Tage (geschätzt), sp. K. — $T/2 = 3,5$ Std (15). Die spontane Kernspaltung der Isotope mit *ungerader* Nukleonen-(Protonen- oder Neutronen-)Zahl wird dagegen durch einen Faktor von etwa 1000 behindert. Somit werden bei den *geradzahligen* Elementen mit $Z \geq 100$ wiederum *nicht* die schwersten betastabilen Isotope 100^{260} , 102^{266} ... die langlebigsten sein, sondern vermutlich die schwersten ungeradzahligen betastabilen Isotope 100^{257} , 102^{263} Bei den *ungeradzahligen* Elementen mit $Z > 100$ dagegen werden die schwersten betastabilen Isotope 101^{259} , 103^{265} ... die größte Lebensdauer besitzen.

Die im Gebiet $N = 152$ beobachtete Parallelverschiebung der α -Energiewerte hat also zur Folge, daß alle Elemente oberhalb Americium eine um ein vielfaches kleinere α -Halbwertszeit besitzen als man ursprünglich erwartet hatte (z. B. für 99^{253} eine $\alpha - T/2$ von etwa 30 Jahren).

Würden die sukzessiv steigende α -Instabilität und insbesondere die rapid zunehmende spontane Kernspaltung dem Aufbau der schwersten Elemente keine vorzeitige Grenze setzen (13), (14), so könnte man oberhalb der nächsten, hypothetischen magischen Zahl $N = 184$ (28), (112) das Auftreten eines Lückenelementes (etwa das El 115, Eka-Bi) erwarten.

VIII. Nachtrag.

A. Kernaufbau.

Auf der Internationalen Atomenergie-Konferenz in Genf (August 1955) wurde von GHIORSO (USA) für das Element 99 der Name *Einsteinium E* und für das Element 100 der Name *Fermium Fm* bekanntgegeben (176). Das Symbol für Einsteinium wurde kürzlich in *Es* abgeändert (202).

Wie erst später veröffentlicht wurde (178), (179), sind diese beiden Elemente erstmalig unter den Bruchstücken einer Wasserstoffbombenexplosion im Pazifik (thermonuklearer Test) schon im Dezember 1952 bzw. März 1953 entdeckt worden. Zu diesem Zweck wurde Explosionsstaub durch Ausfiltrieren des Explosionsnebels mittels Flugzeugen sowie durch Extraktion von Korallen, die dem Explosionsherd nahe lagen, gesammelt. Nach erfolgter chemischer Aufarbeitung wurden die Elemente 99 und 100 in der Aktinidenfraktion mittels Ionenaustauscher nachgewiesen.

Erst später wurden diese Elemente auch durch sukzessiven Neutroneneinfang aus Plutonium bei der permanenten intensiven Neutronenbestrahlung im Brutreaktor künstlich aufgebaut. Hierbei findet ein schrittweiser Neutroneneinbau statt (aufeinanderfolgende n, γ -Prozesse), wodurch aus dem Ausgangselement (Uran bzw. Plutonium) so lange schwerere Isotope aufgebaut werden, bis der erste β^- -Strahler erreicht ist, der zum nächsthöheren Element zerfällt. Dieser kombinierte sukzessive Neutroneneinfang und nachfolgende β^- -Zerfall wiederholt sich öfters (149) (s. S. 743).

Der Kernaufbauprozess verläuft hierbei über fast alle betastabilen Isotope der betreffenden Elemente mit Ausnahme des leichtesten und schwersten betastabilen Isotops der Elemente mit gerader Ordnungszahl. Der Grund für das Fehlen des leichtesten betastabilen Isotops liegt darin, daß dieses durch ein vorangehendes betastabiles Isobar abgeschirmt ist. So kann z.B. der Kern ${}^{240}_{98}\text{Cm}$ nicht entstehen, da unter seinen vorangehenden Isobaren das ${}^{240}_{94}\text{Pu}$ betastabil ist. Das Fehlen der schwersten betastabilen Isotope wird dadurch verursacht, daß die ihnen vorangehenden Isotope β^- -Strahler sind und zum nächsthöheren Element zerfallen, noch ehe ein weiteres Neutron eingebaut werden kann. So fehlt z.B. der Kern ${}^{250}_{96}\text{Cm}$, da das ihm vorangehende Isotop ${}^{249}_{96}\text{Cm}$ ein kurzlebiger β^- -Strahler ist. Trotzdem können diese Isotope bei Bestrahlung mit sehr starkem Neutronenstrom in geringen Mengen nachgewiesen werden (z.B. Pu 244; s. Abb. 11) (165), (178).

Demgegenüber vollzieht sich der Kernaufbau beim thermonuklearen Vorgang wesentlich anders. Hierbei werden so gewaltige Mengen von Neutronen frei, daß das U 238 in Bruchteilen von Sekunden eine Anzahl von Neutronen (bis zu 17) einfängt, so daß Uranisotope von U 239 aufwärts bis mindestens zum U 255 entstehen. Da sich dieser Vorgang in Mikrosekunden abspielt, wird der Neutroneneinfang vollzogen, noch ehe diese sehr kurzlebigen β^- -strahlenden Zwischenkerne $U > 239$ Zeit hätten zu zerfallen. Hierdurch wird der multiple Neutroneneinfang ermöglicht. Die entstandenen, sämtlich β^- -strahlenden Uranisotope U 239 bis U 255 zerfallen in kurzer Zeit durch sukzessive β^- -Emission schrittweise zu höheren Elementen, bis unter diesen das erste betastabile Isobar

B. Chemie des Technetiums.

Ebenfalls auf der Genfer Atomkonferenz gab GERLIT (UdSSR) neue Ergebnisse über die chemischen Eigenschaften des Technetiums bekannt (175). Diese wurden durch die radiochemische Spurenmethode mittels des 6 Std-Isotops Tc 99*, bzw. an Mikrogrammengen von Tc 99 gewonnen.

1. Technetium (VII).

Versuche zur Mitfällung von Technetium (VII) an Trägersubstanzen ergaben, daß diese um so vollständiger ist, je geringer die Löslichkeit der Trägersubstanz ist. Es wurden NH_4 -, K-, Rb-, Cs- und Nitronperchlorat sowie K-, Rb-, Cs-, Tl(I)- und Nitronperrhenat als Träger verwendet. Das Mitfällen war bei Anwendung von Nitronperchlorat bzw. Nitronperrhenat (beide jeweils die unlöslichsten) am vollständigsten (99,7 bzw. 99,8%). Die Verwendung von Nitronperchlorat ist vorzuziehen, da hierbei die langwierige Trennung des Tc von Re erspart bleibt.

Das Mitfällen von Tc(VII) an Re(VII) als Sulfid erfolgt mittels $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ aus 3n schwefelsaurer Lösung viel schneller als mit Hilfe von H_2S .

Ausgedehnte Untersuchungen wurden über das Verhalten des Tc (VII) bei *Extraktion* mit organischen Solventien aus wäßriger Lösung durchgeführt. Zum Vergleich wurden auch die Elemente Rhenium, Molybdän und Ruthenium mit herangezogen. Die Ergebnisse zeigten, daß aus neutraler Lösung Tc und Re nur schlecht extrahierbar sind. Immerhin betragen die Verteilungskoeffizienten bei Anwendung von höheren Alkoholen oder verschiedenen Ketonen als Extraktionsmittel etwa 1%, wogegen Mo und Ru aus diesem Medium praktisch völlig unextrahierbar sind. Wesentlich leichter erfolgt die Extraktion aus sauren Lösungen mittels der gleichen Solventien (Verteilungskoeffizienten 3 bis 8%). Mo und Ru verbleiben auch hier in der wäßrigen Phase, sie können mittels Tri-n-butylphosphat extrahiert werden. Am besten kann man jedoch Tc und Re aus alkalischer Lösung mittels Ketonen (Verteilungskoeffizienten bis zu 49%) und Stickstoffbasen (Pyridin 39%, Piperidin 27%) extrahieren. Allerdings steigt hierbei auch die Extrahierbarkeit von Mo und Ru (für Ketone auf 0,2%, für N-Basen bis zu 5%). Nichtpolare Lösungsmittel extrahieren Tc und Re im allgemeinen schlecht.

Es wurde auch der Einfluß des pH auf die Extrahierbarkeit von Tc und Re verfolgt. Die Extrahierbarkeit mittels Alkoholen nimmt mit steigendem Säuregehalt beträchtlich zu, bei Anwendung von Ketonen nimmt sie sowohl mit steigendem Säure- wie auch Alkaligehalt zu. Eine Ausnahme zeigt HCl: Die Extrahierbarkeit von Tc aus HCl-Lösungen steigt — im Gegensatz zu Re — mit zunehmender HCl-Konzentration nicht stetig an, sondern sinkt nach Erreichung eines Maximums auf

Null. Die Ursache hierfür liegt darin, daß das Tc(VII) durch HCl reduziert wird (s. weiter unten).

Die Extraktion mittels sauerstoffhaltiger Lösungsmittel beruht auf der Löslichkeit des HTcO_4 bzw. der Pertechnetate in diesen Solventien. Bei der Extraktion mittels N-Basen dagegen entstehen „onium“-pertechnetate. Große Mengen gelöster Salze beeinflussen die Extrahierbarkeit beträchtlich („Aussalzeffekt“).

Auf Grund des Extraktionsverhaltens wurde ein neues Verfahren für die Trennung des Tc von Re, Mo und Ru ausgearbeitet. Die Abtrennung von Mo und Ru erfolgt durch Extraktion des Tc und Re mittels Ketonen aus 3 bis 5 n NaOH- bzw. Na_2CO_3 -haltiger Lösung. Nach erfolgter Rückführung des Tc und Re in die wäßrige Phase mittels Chloroform-Wasser-Gemisch reduziert man das Tc in schwefelsaurer Lösung mit Hydrazinhydrat und extrahiert das Re mit Isoamylalkohol. Das Tc verbleibt in der wäßrigen Phase.

Diese Extraktionsmethode könnte auch zur Abtrennung des Tc aus den Uranspaltprodukten dienen, da hierbei andere Elemente wie U, Th, Zr, Nb, Sb, Sn und Sr ebenfalls nicht extrahiert werden (200). Die Abtrennung des Tc aus bestrahltem Molybdän kann bequem durch Rösten im Sauerstoffstrom erfolgen, wobei das Tc sich als Tc_2O_7 verflüchtigt (200).

2. Technetium (VI).

Aus der Lage der Redoxpotentiale (s. S. 751) kann man voraussagen, daß Tc(VI) stabil ist in alkalischen Lösungen. Tatsächlich läßt sich Tc(VII) mittels schwacher Reduktionsmittel (z. B. $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in der Kälte) in alkalischem Medium zu Tc(VI) reduzieren, das sich weder mit Ketonen noch mit Pyridin extrahieren läßt. Die Oxydationsstufe von +6 wurde durch das Mitfällen an Mo(VI)-oxychinolat und PbMoO_4 bewiesen. An $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wird das Tc(VI) nicht mitgefällt. Wird die alkalische Lösung stark verdünnt (auf etwa 0,05 n), so tritt Disproportionierung zu Tc(VII) und Tc(IV) ein, s. Gl. (19). Tc(VI)-dioximkomplexe sind mittels nicht-polarer Solventien (CHCl_3) extrahierbar.

3. Technetium (IV).

Die Oxydationsstufe +4 kann sowohl in sauren als auch in alkalischen Medien leicht erreicht werden. So reduzieren Hydrazin, Hydroxylamin, Ascorbinsäure, SnCl_2 schwefelsaure Pertechnetatlösungen zu Tc(IV); in alkalischer Lösung wird die Reduktion erst nach längerem Kochen vollständig. Es wurde außerdem beobachtet, daß konz. HCl Pertechnetatlösungen ebenfalls zu Tc(IV) reduziert. Diese Reduktion erfolgt um so schneller, je konzentrierter die Lösung an HCl und je höher die Temperatur ist. Sie ist die Ursache der unvollständigen Fällung von Tc_2S_7 bzw. des Ausbleibens der Fällung in konz. HCl-Lösung (vgl. S. 750).

Das Tc (IV) liegt in der salzsauren Lösung wahrscheinlich als $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ -Ion vor, da bei der Abscheidung der 4-wertigen Kationen mittels Phosphat, Phenylarsonat bzw. Cupferronat keine Mitfällung erfolgt. Sie tritt jedoch bei der Fällung von $\text{Tl}_2[\text{ReCl}_6]$ ein. Das $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ -Ion unterliegt leicht der Hydrolyse. Tc (IV) wurde in saurer Lösung durch HNO_3 bzw. H_2O_2 , in alkalischer Lösung bereits durch Luftsauerstoff zu Tc (VII) oxydiert.

Auf Grund der Reduzierbarkeit des Tc (VII) mittels konz. HCl kann eine leichte und sehr wirksame Trennung Tc—Re durchgeführt werden. Nach halbstündigem Kochen mit konz. HCl wird das Tc (IV) an $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mitgefällt, die Fällung mit Hydrazinsulfat gewaschen und in konz. HNO_3 gelöst, wobei das Tc (IV) zu Tc (VII) oxydiert wird. Die Abtrennung von Fe erfolgt mit NH_4OH . Tc-Ausbeute 98%.

Kürzlich wurde über die Darstellung von *Technetiumtetrachlorid* TcCl_4 berichtet (204). Es entsteht bei der Umsetzung von Tc_2O_7 mit CCl_4 bei 400° im Bombenrohr. Blutrote Kristalle. Bei der analogen Reaktion von Oxyden der Metalle Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Re und Fe entstehen die Höchstchloride ZrCl_4 , VCl_4 , NbCl_5 , TaCl_5 , MoCl_5 , WCl_6 , ReCl_5 und FeCl_3 . Es ist daher anzunehmen, daß das TcCl_4 das höchste Chlorid des Tc ist. Da das Höchstchlorid des Rheniums das ReCl_5 ist, tritt hier die gleiche Abstufung wie bei den Paaren MoCl_5 — WCl_6 , RuCl_3 — OsCl_4 usw. auf. Berichte über weitere Halogenide sind angekündigt¹.

4. Technetium (II) (?)

Wird eine konz. salzsaure Lösung von Tc mittels Zn reduziert, so entsteht eine Oxydationsstufe, in welcher das Tc weder bei der Fällung des $\text{Tl}_2[\text{ReCl}_6]$ noch von Oxalaten der Seltenen Erden und Erdalkalien bzw. von CuS oder ZnS (aus schwach saurem Medium) mitfällt. Dagegen fällt es quantitativ bei der Fällung der Hydroxyde von Fe, Mn, Zr und bei der Fällung des MnS bzw. Mn (II)-oxychinolats mit. Es ist daher wahrscheinlich, daß in dieser Lösung das Tc als +2-wertig vorliegt. Die Lösung ist sogar durch Luftsauerstoff leicht oxydabel.

Neuere Untersuchungen zeigten, daß den Pertechnetaten eine starke korrosionsverhindernde Wirkung zukommt (158), wodurch dieses Metall eine praktische Verwendbarkeit erlangt. Es besitzt außerdem einen günstigen Wirkungsquerschnitt gegenüber Neutronen, so daß es als Reaktorbaustoff vorgeschlagen wurde.

C. Chemie des Astatiums.

Kürzlich wurden neue Ergebnisse über das *Extraktionsverhalten* des Astatiums bekanntgegeben (205). Wird elementares Astatium At_2 in stark salzsaure Lösung (~ 8 molar) mit Cl_2 oder HNO_3 oxydiert, so ist

¹ Siehe demnächst in J. Amer. Chem. Soc.

es mit Äthern (z. B. Isopropyläther) extrahierbar. Benzol und CCl_4 extrahieren nicht. Dieses Verhalten ist völlig analog dem des Jods. Aus dieser Analogie folgt, daß das Astatium in diesen Lösungen in +1-wertiger Form als *Chlorokomplex* AtCl_2^- vorliegt (der Komplex AtCl_4^- mit +3-wertigem At scheint nicht völlig ausgeschlossen). +5-wertiges Astatium (Astatat AtO_3^-) wird durch konz. HCl ebenfalls zum Chlorokomplex reduziert.

Wird der ätherische Extrakt mit NaOH geschüttelt, so geht das At als *Hypoastatit* AtO^- in die wäßrige Phase. Beim Ansäuern dieser alkalischen Lösung entsteht vermutlich HAtO , *unterastatige Säure*, da sie sich ähnlich verhält wie HBrO - und HJO -Lösungen: beim Schütteln mit Phenol und Benzol geht das Astatium größtenteils in die organische Phase. Vermutlich entsteht Astatiumphenol bzw. Astatiumbenzol (analog Jodphenol bzw. Jodbenzol).

Auf Grund der Extrahierbarkeit des Chlorokomplexes mittels Äthern kann das Astatium leicht von seinem Ausgangselement Wismut [vgl. Gl. (25) und (31)] und seinem Tochterelement Polonium abgetrennt werden. Das Wismut wird in HNO_3 gelöst, die Lösung eingeengt, 8 molar an HCl gemacht und mit Isopropyläther extrahiert. Ausbeute etwa 90%.

D. Isotope.

1. Technetium 98.

In der letzten Zeit sind einige Arbeiten über das Tc 98 erschienen, die sich jedoch zum Teil widersprechen. BOYD u. Mitarb. (153) ist es durch Bestrahlen von Molybdänmetall mit Protonen (22 MeV) im Cyclotron und anschließender Lagerung zwecks Zerfall der kurzlebigen Technetiumisotope erstmalig gelungen, Tc 98 in wägbaren Mengen (etwa 10 μg) darzustellen und mittels des Massenspektrographen neben Tc 95, Tc 97 und Tc 99 zu identifizieren. Es ist hierbei vermutlich durch die Reaktion



entstanden. Schon diese Tatsache ist ein Beweis dafür, daß das Tc 98 langlebig sein muß.

KATCOFF (187) fand beim Bestrahlen von Ruthenium mit dem intensiven Neutronenstrom des Brutreaktors und nach anschließender einjähriger Lagerung in der Tc-Fraktion neben Tc 95, Tc 97 und Tc 99 eine schwache β^- -Aktivität, die die gleiche β^- -Energie wie Tc 99 (beide $E_{\beta^-} = 0,3$ MeV) aufwies. Der β^- -Zerfall war jedoch im Gegensatz zu Tc 99 mit zwei γ -Strahlen gekoppelt. Er ordnete diese Aktivität dem Isotop Tc 98 zu, da 1. die Zerfallsenergie (β^- - und γ -Energie) 1,70 MeV beträgt, was etwa den Erwartungen für Tc 98 entspricht; 2. die γ -Energie

stimmt mit der Energie überein, die man für den ersten angeregten Zustand des Ru 98 erwartet (Tc 98 wandelt sich ja durch β^- -Emission in Ru 98 um), und 3. das Verhältnis der zwei γ -Energien entspricht den Werten der übrigen $g-g$ -Kerne in diesem Massenbereich. Tc 98 ist hierbei hauptsächlich durch die Reaktion

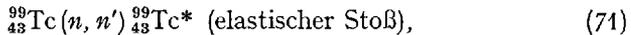
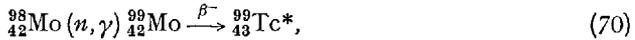


entstanden. Seine Halbwertszeit wurde zu etwa 10^4 bis 10^5 Jahren bestimmt.

BOYD und LARSON (152) führten ausgedehnte Untersuchungen über den Nachweis von *primordiale*m (d.h. seit der Erstarrung der Erdkruste vorhandenem) Technetium in der Natur durch. Dieses könnte nur als Tc 98 vorliegen, da alle übrigen Tc-Isotope zu kurze Halbwertszeiten besitzen. Sie suchten ihre Ausgangsstoffe nach geochemischen Gesichtspunkten aus. Da das Tc chemisch mehr dem Re ähnelt, ist zu erwarten, daß es in der Natur das Re begleitet, und daß es ebenso wie dieses siderophilen Charakter zeigt. Höhere Tc- und Re-Oxyde würden durch das Fe-Magma zum Metall reduziert und in diesem gelöst sein. Sowohl das Tc wie das Re zeigen große Affinität zum Schwefel, daher kommen hauptsächlich sulfidische Erze in Frage. Allerdings ist zu beachten, daß die Unterschiede zwischen Tc (VII) und Re (VII) (Löslichkeiten, Flüchtigkeit, Ionisierungspotential, Stabilität der +7-wertigen Stufe) ziemlich beträchtlich sind. Sie verringern sich bei Übergang zu Tc (IV) und Re (IV). Zudem zerfallen die Heptasulfide Tc_2S_7 und Re_2S_7 bei thermischer Behandlung zu TcS_2 und ReS_2 , die dem MoS_2 ähnliche Gitter besitzen. Dies ist die Ursache des hohen Re-Gehalts der Molybdänite. So wurden hauptsächlich Molybdänite verschiedenen Ursprungs sowie Eisenmeteorite auf Technetium aufgearbeitet und in den Erzkonzentraten auf Tc geprüft. Zum Nachweis wurden sämtliche empfindlichen Methoden wie Spektroskopie, Massenspektrographie, Neutronenaktivierung und UV-Spektrophotometrie verwendet. Die Ergebnisse waren, mit Ausnahme von zwei Molybdänitkonzentraten, negativ, d.h. der Tc-Gehalt $< 10^{-7}$ g. In den zwei fraglichen Proben rührte das Tc vermutlich von Tc 99 her. In Einklang mit diesen negativen Resultaten stellten die Autoren fest, daß das Tc 98 einen β^- -Zerfall ($E_\beta = 0,3$ MeV), gefolgt von zwei γ -Strahlen, zeigt, und daß seine Halbwertszeit etwa 10^5 Jahre beträgt. Diese Werte stimmen gut mit den Ergebnissen von KATCOFF überein. Neuerdings ist das Vorkommen von Technetium auf der Sonne angezweifelt worden, sein Vorhandensein auf Sternen vom S-Typ ist jedoch wahrscheinlich (191).

Demnach kann kein primäres Technetium in der Erdrinde vorkommen, da das letzte in Frage kommende Isotop, Tc 98, die hierfür notwendige Halbwertszeit von 10^8 Jahren bei weitem nicht erreicht.

Demgegenüber fanden andere Autoren Hinweise für das Vorhandensein von Tc 98 in der Natur. So konnten ALPEROVITCH und MILLER (144), (145) in Niobit-, Yttrotantalit- bzw. Thortveititkonzentraten durch Neutronenaktivierung (Bestrahlung der Konzentrate mit intensiven Neutronen) nach Gl. (38) (s. S. 766) erneut Tc 98 nachweisen. Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß die folgenden Reaktionen



die ebenfalls zum Tc 99* führen, ausgeschlossen werden, d.h. die Erzkonzentrate müssen frei von Molybdän, Ruthenium und Tc 99 sein, eine Forderung, die nur schwer erfüllbar ist. Allerdings liegt der Wert des Wirkungsquerschnitts für Gl. (38) günstig (152), da er viel größer ist als für Gl. (71). Zudem kann vorhandenes Tc 99 durch — bei der Reaktion



entstandenes — Tc 100 nachgewiesen werden, zumal die Reaktion mit großer Wahrscheinlichkeit (sehr großer Wirkungsquerschnitt) verläuft (152).

ANDERS u. Mitarb. gelang es in mit großer Sorgfalt ausgeführten Versuchen ebenfalls, in Erzkonzentraten von Niobit, Chromit und Thortveitit mittels der Neutronenaktivierung das Vorhandensein von Tc 98 sehr wahrscheinlich zu machen (148). Demnach müßte primäres Tc 98 in der Erdrinde doch vorhanden sein.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß das Tc 98 — ebenso wie die Isotope Tc 95, Tc 96, Tc 97 und Tc 99 — die Erscheinung der Kernisomerie zeigt, und daß ein Tc 98-Isomer mit einer weit größeren Halbwertszeit als 10^4 bis 10^5 Jahre existiert.

Neuerdings wurde die Halbwertszeit des Tc 98 in einer Probe, die etwa 17% Tc 98 enthielt, zu $1,5 \times 10^6$ Jahren gemessen (188).

2. Technetium 102.

Die Halbwertszeit des Tc 102 (etwa 25 sec) konnte kürzlich genau zu 5 sec gemessen werden (169).

3. Technetium 103.

Dieses Isotop wurde vor kurzem bei Bestrahlen von Ru 104 mit schnellen Neutronen nach



dargestellt (168). Seine Halbwertszeit beträgt etwa 1,2 min.

4. Technetium 104.

Beim Bestrahlen von Ruthenium mit schnellen Neutronen sowie bei der Spaltung des Urans mit 28 MeV-Deutronen (166), (171) wurde ein Tc-Isotop mit der Halbwertszeit 18 min beobachtet. ($Q_{\beta^-} = 5$ MeV.) Es liegt vermutlich ein Kernisomeres von Tc 104 vor.

5. Technetium 105.

Bei Bestrahlung des Urans mit schnellen Neutronen kommt unter den Spaltprodukten auch das β^- -strahlende Tc 105, Halbwertszeit 10 min, vor (167), (170).

6. Technetium 107 und 108.

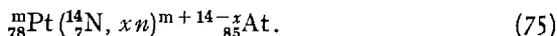
Diese zwei Isotope entstehen ebenfalls bei der Uranspaltung mit schnellen Neutronen. Ihre Halbwertszeiten sind < 1 min (167).

7. Promethium 147.

Die Halbwertszeit von Pm 147 wurde neuerdings genauer ermittelt. Sie beträgt 2,66 Jahre (197). Neuerdings wurden winzige Atombatterien entwickelt, die Pm 147 verwenden (201). Sie bestehen aus 5 mg Pm_2O_3 und 50 mg ZnS—CdS-Phosphoren, umgeben von Siliciumphotozelle. Die β^- -Energie des Pm 147 wird von den Phosphoren in rotes und infrarotes Licht umgewandelt. Letzteres erzeugt in den Photozellen Elektrizität. Gebrauchsdauer etwa 5 Jahre. Der Preis von Pm 147 ist zur Zeit noch sehr hoch (etwa 500 \$/Curie), doch hofft man, daß er bald auf etwa 50 Cents/Curie fallen wird.

8. Astatium 203, 205 und 207.

Diese drei Isotope wurden kürzlich durch Beschuß des Mischelements Platin mit energiereichen Stickstoffkernen (N^{14}) synthetisiert (154). Reaktionsschema:



9. Astatium 211.

Die Halbwertszeit des At 211 wurde neu bestimmt. Sie beträgt 7,2 Std (180).

10. Francium 223.

Die Halbwertszeit von Fr 223 beträgt nach neueren Messungen 22 min, der α -Zerfall erfolgt zu $6 \times 10^{-3}\%$ (192).

11. Berkelium 248.

Die Entdeckung des fehlenden Berkeliumisotops Bk 248 wurde kürzlich bekanntgegeben (184). Man erhielt es beim Beschuß von Cm 244, das wenige Prozent Cm 245 und Cm 246 enthielt, mit α -Strahlen (Heliumkerne).

In Übereinstimmung mit der Voraussage aus dem Energieparallelogramm (65) (s. S. 783), ist das Bk 248 *nicht* betastabil. Gemäß (65) soll es sowohl durch α - und β^- -Emission, als auch durch Elektroneneinfang zerfallen. Bisher wurde nur das Tochterelement des β^- -Zerfalls, Cf 248, beobachtet. Die Halbwertszeit des Bk 248 beträgt 23 Std.

E. Magische Zahl $N = 152$ und α -Zerfall.

Das Vorliegen einer magischen Zahl bei $N = 152$ wurde an Hand der α -Zerfallsenergien der Californiumisotope bewiesen (s. S. 790 sowie Abb. 10). Schon dort wurde darauf hingewiesen, daß auch bei den Nachbar-elementen des Californiums die Abhängigkeit der α -Zerfallsenergien von der Massenzahl analogen Gang aufweisen muß.

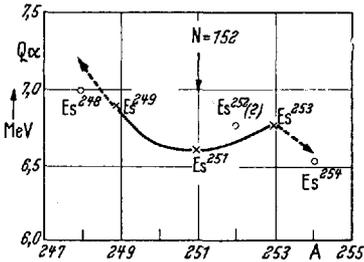


Abb. 13. α -Zerfallsenergien der Einsteinium-Isotope in Abhängigkeit der Massenzahlen.
 × Geradzahlige Isotope; o ungeradzahlige Isotope.

In der Zwischenzeit sind zahlreiche Einsteinium- und Fermiumisotope dargestellt worden, so daß nun die Möglichkeit besteht, die Existenz der magischen Zahl $N = 152$ mittels der α -Zerfallsenergien dieser Isotope nachzuprüfen.

1. Abb. 13 zeigt die α -Zerfallsenergien der zur Zeit bekannten *Einsteinium*-(El 99-)Isotope in Abhängigkeit der Massenzahlen. Die Isotope mit gerader Massenzahl sind bis jetzt erst lückenhaft erforscht, daher sind in der Abb. 13 (analog der Abb. 10) nur die α -Energien der für ein *ungeradzahliges* Element charakteristischen Isotope mit *ungerader* Masse miteinander verbunden (160), (181), (186).

Hieraus ist ersichtlich, daß die Q_α -Werte (vgl. Fußnote 1, S. 789) der ungeradzahlig Isotope mit fortschreitender Massenzahl nicht monoton abnehmen, sondern — wie bei Californium, s. Abb. 10 — nach Überschreiten eines Minimums schwach *ansteigen*. Das Minimum der α -Zerfallsenergie liegt bei dem Isotop Es^{251} mit $N = 152$. Dies ist in völliger Übereinstimmung mit dem Verhalten der Californiumisotope: das Minimum der Q_α -Werte der für das *geradzahlige* Californium charakteristischen *geradzahlig* Isotope liegt ebenfalls bei der Neutronenzahl 152, d.h. beim Isotop Cf^{250} . Somit erfährt die Existenz der magischen Zahl $N = 152$ einen weiteren Beweis.

Das Maximum der α -Energiewerte wird schon bei Hinzukommen von zwei weiteren Neutronen, bei $N=154$, das ist Es 253 erreicht (wie bei den magischen Zahlen $N=82$ und $N=126$). In der Abb. 13 ist der Verlauf der Kurve über das Es 253 ($N=154$) hinaus nur durch einen Pfeil angedeutet, da die α -Zerfallsenergie des nächsten ungeradzahligem Isotops Es 255 ($N=156$) noch nicht bekannt ist. Doch muß dessen Q_α -Wert unterhalb dem des Es 253 ($Q_\alpha=6,75$ MeV) liegen, da die Halbwertszeit des Es 255 ($T/2=24$ Tage) die des Es 253 ($T/2=20$ Tage) noch übertrifft, trotz der Tatsache, daß das Es 255 — im Gegensatz zum betastabilen Es 253 — außer α - auch β^- -Zerfall erleidet. Die $T/2$ von 24 Tagen ist somit nur die resultierende Halbwertszeit des α - und β^- -Zerfalls, die partielle α -Halbwertszeit muß also beträchtlich größer sein, folglich der Q_α -Wert kleiner als der des Es 253. Wir wissen also, daß sich die Kurve nach $N=154$ nach unten neigt, wir wissen jedoch noch nicht, wie steil diese Neigung ist. Das ist aber eine kardinale Frage für die α -Halbwertszeiten der Isotope der Elemente Fermium, Mendelevium, 102, 103 usw.

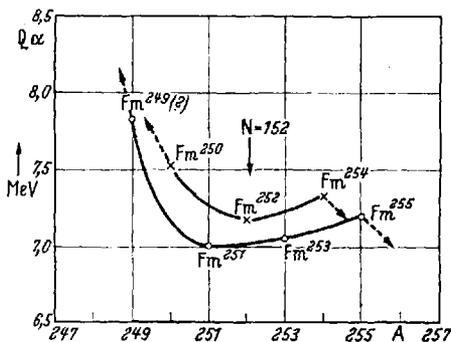


Abb. 14. α -Zerfallsenergien der Fermium-Isotope in Abhängigkeit der Massenzahlen. \times Geradzahlige Isotope; \circ ungeradzahlige Isotope.

2. Eine weitere Stütze für die magische Zahl $N=152$ sind die α -Zerfallsenergien der Isotope des Fermiums (El 100). Abb. 14 zeigt die Q_α -Werte der Fermiumisotope in Abhängigkeit der Massenzahlen (146), (147), (174), (186).

Hierin sind die den geradzahligem und die den ungeradzahligem Isotopen zugehörigen Punkte *gesondert* verbunden (wie in Abb. 5 und 6). Hierdurch erhält man zwei ähnliche Kurven. Die Kurve der für das geradzahlige Element Fermium charakteristischen geradzahligem Isotope zeigt wiederum bei $N=152$, d.h. ${}_{100}^{252}\text{Fm}$, ein *Minimum*, wonach der Q_α -Wert *anstiegt*. Das Maximum muß — analog Es 253 — auch hier bei $N=154$, d.h. bei Fm 254 liegen. Da bei Fermium auch zahlreiche ungeradzahlige Isotope bekannt sind, gelang es erstmalig — im Gegensatz zu den Abb. 10 und 13 — auch die zweite Kurve aufzutragen. Analog Cf 249 ($N=151$) zeigte sich, daß das Minimum der α -Zerfallsenergie für die zweite Kurve (zugleich der tiefste Wert überhaupt) bei $N=151$, d.h. Fm 251 liegt (*vor* der magischen Zahl). Das Maximum dieser Kurve ist bei Fm 255 mit $N=155$ erreicht, d.h. nach Einbau von weiteren *vier* Neutronen. Hierin besteht unverkennbar eine weitere Analogie zur magischen Zahl $N=126$. Wie die Q_α -Werte der Astatium-

isotope zeigen (Abb. 5), befindet sich das Minimum der zweiten Kurve bei $^{210}_{85}\text{At}$ mit $N = 125$ (also vor der magischen Zahl), das Maximum nach Einbau von vier weiteren Neutronen bei $^{214}_{85}\text{At}$ mit $N = 129$.

Ein Vergleich der Abb. 10, 13 und 14 zeigt, daß der Anstieg der Q_α -Werte nach dem Minimum von $N = 152$ von Cf über Es nach Fm zunehmend größer wird. Der Einfluß der magischen Zahl $N = 152$ wird also mit fortschreitender Ordnungszahl ausgeprägter.

3. Unter den Konsequenzen der magischen Zahl $N = 152$ wurde die Voraussage gemacht (s. S. 791), daß bei Curium nicht das schwerste betastabile Isotop Cm 250 (s. Tabelle 14, S. 782) das langlebigste sein

Tabelle 19. *Isotope des Curiums.* (Stand August 1957.)

Isotop	Art der Strahlung	Halbwertszeit
Cm 238	$K (< 90\%), \alpha (> 10\%)$	2,5 Std
Cm 239	$K, \alpha (< 0,1\%)$	ca. 3 Std
Cm 240	α , betastabil?	26,8 Tage
Cm 241	$K (99,8\%), \alpha (0,2\%)$	35 Tage
Cm 242	α , betastabil	162 Tage
Cm 243	α , betastabil?	35 Jahre
Cm 244	α , betastabil	19 Jahre
Cm 245	α , betastabil	14 300 Jahre
Cm 246	α , betastabil	6620 Jahre
Cm 247	α , betastabil	$4 - 9 \cdot 10^7$ Jahre
Cm 248	α , betastabil	$4,7 \cdot 10^5$ Jahre
Cm 249	β^- , (α)	65 min
Cm 250	α , betastabil	?

wird, da dieses Isotop mit $N = 154$ auf dem Maximum der α -Zerfallsenergiewerte liegt, sondern die Isotope Cm 248 und Cm 247, die auf das Minimum der beiden α -Energiekurven fallen. Besonders für Cm 247 könnte man — analog Cf 249 — erwarten, daß dieses überhaupt das langlebigste Curiumisotop ist.

Cm 250 ist auch bisher noch nicht näher bekannt, doch sind in der Zwischenzeit die Kerne Cm 246, Cm 247, Cm 248 und Cm 249 synthetisiert worden (130), (138), (157), (163), (165). Ihre Halbwertszeiten bestätigen die gemachte Voraussage. Tabelle 19 faßt die Kerndaten der Curiumisotope zusammen.

Hieraus ist ersichtlich, daß das Cm 247 tatsächlich das langlebigste Curiumisotop ist. Seine sehr lange Halbwertszeit von etwa 4 bis $9 \cdot 10^7$ Jahren macht es eventuell möglich, daß primäres Cm 247 in der Natur in alten Mineralen der Seltenen Erden (denen das Cm geochemisch am ähnlichsten ist) noch spurenweise vorhanden ist. Cm 249 ist der erste β^- -Strahler unter den Curiumisotopen. Seine kurze Lebensdauer macht es vermutlich unmöglich, seine α -Halbwertszeit zu bestimmen. Diese dürfte jedenfalls die des Cm 247 nicht erreichen, genau so wie die des Cm 250 kleiner sein wird als die Halbwertszeit des Cm 248.

Tabelle 19 zeigt außerdem deutlich, daß die Isotope eines beliebigen Elementes im Gang ihrer Eigenschaften nur dann Regelmäßigkeiten aufweisen, wenn man die Isotope mit gerader bzw. die mit ungerader Masse gesondert vergleicht. So ist der Gang der Halbwertszeiten von

Cm 240 bis Cm 248 mit zunehmender Masse unregelmäßig. Vergleicht man jedoch untereinander nur die geradzahigen bzw. nur die ungeradzahigen Isotope, so tritt die fortschreitende Verlängerung der Halbwertszeiten von Cm 240 nach Cm 248 bzw. Cm 241 nach Cm 247 hervor. Ähnlich muß man auch bei Vergleich der α - bzw. β -Zerfallsenergiewerte verfahren.

4. Die Möglichkeit, daß unter den ersten β^- -strahlenden Isotopen des Elements 99, Einsteinium, langlebigere Isotope existieren als das betastabile Es 253 ($T/2 = 20$ Tage) (s. S. 791 f.) wurde erneut bestätigt. Außer dem bereits erwähnten Es 255 ($T/2 = 24$ Tage) wurde die Entdeckung veröffentlicht (182), (186), daß das bisher bekannte Es 254 ($T/2 = 38$ Std) nur ein angeregtes Kernisomeres (also Es 254*) eines langlebigen Isomers im Grundzustand, Es 254, mit einer Halbwertszeit von 320 Tagen ist. Diese Lebensdauer ermöglicht die Darstellung des Einsteiniums in wägbareren Mengen (195).

Da das betastabile Es 253 ($N = 154$) auf das Maximum der α -Instabilität fällt, zeigen auch die ihm unmittelbar vor-

angehenden Isotope eine kleinere α -Zerfallsenergie, d. h. längere α -Halbwertszeit. Sämtliche dieser Isotope sind zudem K -Strahler. Es besteht nunmehr auch hier die Möglichkeit, daß eines dieser Isotope nur schwachen K -Einfang zeigt, so daß die α -Halbwertszeit nur geringfügig herabgesetzt wird und die resultierende Halbwertszeit die des Es 253 übertrifft. Dies ist tatsächlich der Fall. Es 252 zerfällt nur in geringem Maße durch Elektroneneinfang, so daß seine resultierende Halbwertszeit etwa 140 Tage beträgt.

Wie aus Tabelle 20 ersichtlich, sind also sowohl das dem Es 253 vorangehende als auch das ihm nachfolgende Isotop langlebiger als das einzige betastabile Isotop Es 253.

F. Magische Zahl $N = 152$ und spontane Kernspaltung.

Die *spontane Kernspaltung*, eine Zerfallsart der *schwersten* Elemente, wodurch die Kerne sich ohne äußeren Anlaß in zwei mittelschwere Kerne spalten, wurde 1940 von FLEROV und PETRZHAK entdeckt (172), (173),

Tabelle 20. *Isotope des Einsteiniums.*
(Stand August 1957.)

Isotop	Zerfallsart	Halbwertszeit
Es 246	$K, \alpha ?$? min
Es 247	$K?, \alpha$	7,3 min
Es 248	$K, \alpha (K/\alpha \sim 400)$	25 min
Es 249	$K, \alpha (K/\alpha \sim 760)$	2 Std
Es 250	$K, (\alpha)$	8 Std
Es 251	$K, \alpha (K/\alpha \sim 190)$	1,5 Tage
Es 252	$\alpha, (K), (\beta^- ?)$	~ 140 Tage
Es 253	α , betastabil	20 Tage
Es 254*	$\beta^-, K (\beta^-/K \sim 1000)$	36 Std
Es 254	$\alpha, (\beta^-), (K ?)$	320 Tage
Es 255	$\beta^-, (\alpha)$	24 Tage
Es 256	β^-	kurz

(193)¹. Sie wird dem schon vorhandenen α -Zerfall und eventuell β - oder (und) K -Zerfall überlagert und tritt erstmalig bei Thorium in geringem Maße in Erscheinung. (Die Halbwertszeit der spontanen Kernspaltung beträgt bei Th 232 $1,4 \cdot 10^{18}$ Jahre!)

Es wurden zahlreiche Versuche unternommen mit dem Ziel, eine Systematik der spontanen Kernspaltung aufzustellen. Da die Bruchstücke der Spaltung sehr unterschiedliche Energien besitzen, kommen als Grundlage der Systematik nur die Halbwertszeiten der spontanen Spaltung in Frage. Schon vor der Entdeckung der spontanen Kernspaltung wurde von BOHR und WHEELER die Voraussage gemacht, daß diese Halbwertszeiten eine reziproke Funktion des Parameters Z^2/A seien (150). Das heißt, je höher die Ordnungszahl (Z), desto kürzer die Spaltungshalbwertszeit. Für gegebenes Z müßte die Halbwertszeit mit Erhöhung der Masse (A) zunehmen. Tatsächlich nimmt die Halbwertszeit der spontanen Kernspaltung bei den schwersten Elementen oberhalb Thorium um Zehnerpotenzen ab (z.B. für U 238 sp.K. — $T/2 = 8 \cdot 10^{15}$ Jahre). Es hat sich jedoch ergeben, daß die Zusammenhänge nicht so einfach sind.

Eine Systematik konnte — in Ermangelung genügender Daten — bisher nur für die *geradzahlig*en Isotope der Elemente mit *gerader* Ordnungszahl (d.h. gerade Protonen- und Neutronenzahl, $g-g$ -Kerne) gefunden werden. Sämtliche übrigen: die $g-u$ -, $u-g$ - und die $u-u$ -Kerne werden in ihrer spontanen Kernspaltung um einen Faktor von 10^3 bis 10^5 behindert und zeigen dementsprechend eine höhere Halbwertszeit gegenüber der spontanen Kernspaltung. Die Ursache hierfür dürfte in den größeren Kernradien dieser Kerne liegen (194).

Zudem zeigte sich auch bei den $g-g$ -Kernen, daß die Spaltungshalbwertszeiten bei einem gegebenen Element *nicht* analog den α -Halbwertszeiten und *nicht* entsprechend dem reziproken Verhältnis zum Parameter Z^2/A mit der Erhöhung der Massenzahl zunehmen, sondern ein *Maximum* durchlaufen. Während also die α -Halbwertszeiten bei einem Element (normalerweise) um so länger werden, je *schwerer* das Isotop ist, sind gegenüber der spontanen Kernspaltung die *mittleren* Isotope die langlebigsten (s. Tabelle 21) (183).

Tabelle 21 faßt die α -Halbwertszeiten und die spontanen Kernspaltungshalbwertszeiten der *geradzahlig*en Isotope der *geradzahlig*en Elemente Plutonium ($Z=94$) und Curium ($Z=96$) zusammen.

Hieraus ist zu entnehmen, daß, während die α -Halbwertszeiten bei Übergang nach schwereren Isotopen sukzessiv um Zehnerpotenzen zunehmen, die Halbwertszeiten für spontane Kernspaltung nach Erreichen

¹ Nicht zu verwechseln mit der *neutroneninduzierten* Spaltung (z.B. die Kettenreaktion des U 235 in den Atomreaktoren).

Tabelle 21. α - und spontane Kernspaltungshalbwertszeiten der geradzahigen betastabilen Plutonium- und Curiumisotope (149), (177), (198), (206).

Plutonium	α - $T/2$	sp.K.- $T/2$
Pu 236	2,85 Jahre	$3,5 \cdot 10^9$ Jahre
Pu 238	90 Jahre	$4,9 \cdot 10^{10}$ Jahre
Pu 240	6580 Jahre	$1,2 \cdot 10^{11}$ Jahre
Pu 242 (190)	$3,88 \cdot 10^5$ Jahre	$7,06 \cdot 10^{10}$ Jahre
Pu 244 (155), (162), (164)	$7,6 \cdot 10^7$ Jahre	$2,5 \cdot 10^{10}$ Jahre
Curium	α - $T/2$	sp.K.- $T/2$
Cm 240	26,8 Tage	$1,9 \cdot 10^6$ Jahre
Cm 242	162 Tage	$7,2 \cdot 10^6$ Jahre
Cm 244	19 Jahre	$1,4 \cdot 10^7$ Jahre
Cm 246 (157)	6620 Jahre	$3,0 \cdot 10^7$ Jahre
Cm 248 (163)	$4,7 \cdot 10^5$ Jahre	$4,6 \cdot 10^6$ Jahre
Cm 250	?	$\sim 2 \cdot 10^4$ Jahre

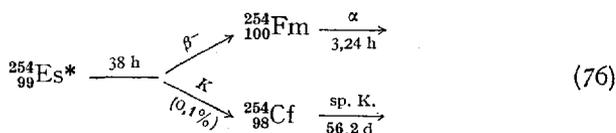
eines Maximums wieder abnehmen. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der Deformation der schwereren Kerne.

Bald wurde ein Zusammenhang zwischen dem α -Zerfall und der spontanen Kernspaltung gefunden. Wird $\log \frac{\text{sp. K.} - T/2}{\alpha - T/2}$ der einzelnen Isotope in Abhängigkeit von Z^2/A graphisch aufgetragen, so liegen die Punkte, die den Kernen zugehören, die in der gleichen radioaktiven Zerfallsreihe vorkommen, oder die sich um $Z = 2$ und $A = 6$ unterscheiden, auf Geraden (134), (189).

Eine Abhängigkeit der spontanen Kernspaltung vom Parameter Z^2/A ist im weiten Sinne vorhanden. Trägt man $\log \text{sp. K.} - T/2$ der geradzahigen Isotope der Elemente mit gerader Ordnungszahl $Z \geq 90$ in Abhängigkeit von Z^2/A auf, so erhält man zwar keine Gerade, sondern für jedes Element kurze, Maxima durchlaufende Kurven, die sich jedoch um eine absteigende Gerade gruppieren (177), (183).

Die Halbwertszeiten für spontane Kernspaltung nehmen bei Erhöhung der Ordnungszahl rasch um einige Zehnerpotenzen ab. Da die α -Halbwertszeiten bei Erhöhung der Ordnungszahl langsamer abnehmen, kann man voraussagen, daß bei Übergang nach schwereren Elementen bald der Fall eintritt, daß die Halbwertszeiten für spontane Kernspaltung kürzer werden als die für den α -Zerfall. Diese Kerne werden also vorwiegend durch spontane Kernspaltung zerfallen. Aus der Tabelle 21 kann man extrapolieren, daß dies schon bei dem nächsten geradzahigen Element, Californium ($Z = 98$) eintreten wird. Da wie besprochen (vgl. Tabelle 21) die Halbwertszeiten der spontanen Kernspaltung bei einem geradzahigen Element ein Maximum durchlaufen und bei den schwersten betastabilen Isotopen wieder abnehmen, war zu erwarten, daß das noch fehlende schwerste betastabile Californiumisotop Cf 254 bereits vorwiegend durch spontane Kernspaltung zerfallen wird (26). Diese Erwartung (s. S. 791) hat sich in der Tat bestätigt. Das Kernisomere Es 254* ($T/2 = 38$ Std) erleidet außer dem schon früher beobachteten β^- -Zerfall

auch K -Zerfall ($\beta^-/K = 1000:1$) (182):



Hierbei entsteht das gesuchte Cf 254. Dieses zerfällt durch spontane Kernspaltung mit einer $T/2$ von 56,2 Tagen (149), (165), (182), (206). Seine $\alpha - T/2$ wird zu etwa 100 Jahren geschätzt (177). Für das noch unentdeckte eventuell schwerste betastabile Cf-Isotop Cf 256 erwartet man folgerichtig eine noch raschere spontane Kernspaltung, d.h. noch kürzere Halbwertszeit. Hierdurch bleibt Cf 249 ($T/2 = 360$ Jahre) das langlebigste Californiumisotop¹.

Tabelle 22. α - und spontane Kernspaltungshalbwertszeiten der geradzahigen betastabilen Californiumisotope (149), (177), (206).

Isotop	$\alpha - T/2$	sp.K. - $T/2$
Cf 246	35,7 Std (37)	$2,1 \cdot 10^3$ Jahre
Cf 248	~ 225 Tage (37)	$7 \cdot 10^3$ Jahre
Cf 250	9,3 Jahre (156)	$1,5 \cdot 10^4$ Jahre
Cf 252	2,2 Jahre	66 Jahre
Cf 254	(~ 100 Jahre?)	56,2 Tage
(Cf 256)	?	?

Somit sind bei den Elementen Curium und Californium — wenn auch aus verschiedenen Gründen — tatsächlich nicht die schwersten betastabilen Isotope Cm 250, Cf 254 (eventuell Cf 256), die lang-

lebigsten, sondern Cm 247 und Cf 249¹, beide mit $N = 151$, die auf das Minimum der ungeradzahigen Q_α -Massenzahl-Kurve entfallen.

Vergleichen wir nun die spontanen Kernspaltungshalbwertszeiten der betastabilen geradzahigen Californiumisotope untereinander (s. Tabelle 22) und mit den Plutonium- und Curiumisotopen (s. Tabelle 21).

Die sp.K.-Halbwertszeiten nehmen bei allen drei Elementen mit zunehmender Massenzahl anfangs zu, nach Erreichen des Maximums wieder ab. Während die Halbwertszeiten bei Pu jedoch nach dem Maximum ebenso langsam abnehmen wie sie anfangs zunehmen, tritt bei Cf eine *rapide* Verkürzung der sp.K.-Halbwertszeiten nach dem Maximum ein. Würden die Werte einen ähnlichen Gang wie bei Pu aufweisen, so würde man für Cf 252 eine sp. K. — $T/2$ von etwa $3 \cdot 10^4$ Jahre, für Cf 254 etwa 10^4 Jahre und für Cf 256 etwa $7 \cdot 10^3$ Jahre erwarten.

Da das Maximum der sp.K. — $T/2$ bei Cf 250 mit $N = 152$ liegt und oberhalb $N = 152$ diese Halbwertszeiten *plötzlich schroff* abnehmen, lag der Gedanke nahe, diese Tatsache mit der Auffüllung der Neutronenunterschale bei $N = 152$ in Beziehung zu setzen. Bei Plutonium kann diese Erscheinung demnach nicht auftreten (s. Tabelle 21), da das Pu

¹ *Anmerkung bei der Korrektur:* Kürzlich wurde erstmalig die $T/2$ des Cf 251 gemessen. Sie beträgt etwa 800 Jahre. Somit ist das Cf 251 das langlebigste Cf-Isotop (207).

keine betastabilen Isotope mit $N > 152$ besitzt. Bei Curium dagegen ist sie für das Cm 250 ($N = 154$) zu erwarten. Tatsächlich wurde jüngst für das Cm 250 eine sp. K. $-T/2$ von $2 \cdot 10^4$ Jahren errechnet (206). Bei den schwereren Elementen muß sie ganz besonders ausgeprägt sein.

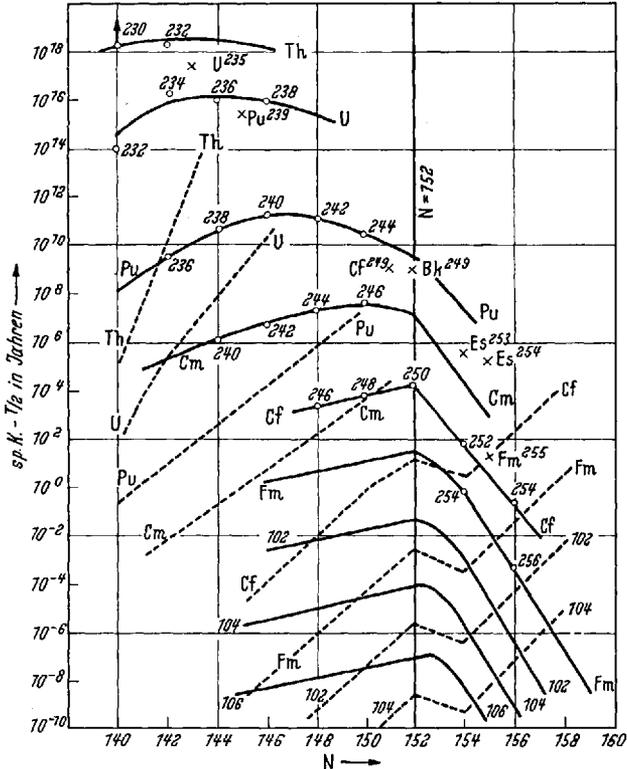


Abb. 15. Spontane Kernspaltungshalbwertszeiten (ausgezogene Linie) und α -Halbwertszeiten (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit der Neutronenzahlen. \circ $g-g$ -Kerne; \times übrige Kerne.

In der Tat zeigen die bisher bekannten Fermium-Isotope den erwarteten Effekt. Die spontanen Kernspaltungshalbwertszeiten nehmen in der Reihe:

- Fm 252; $N = 152$; sp. K. $- T/2 > 3000$ Tage
- Fm 254; $N = 154$; sp. K. $- T/2 = 246$ Tage,
- Fm 256; $N = 156$; sp. K. $- T/2 = 3-4$ Std,

rapid ab (vgl. Tabelle 23).

Abb. 15 zeigt die Abhängigkeit der Halbwertszeiten für spontane Kernspaltung (logarithmisch aufgetragen) von der Neutronenzahl der $g-g$ -Kerne. Zum Vergleich ist auch die Abhängigkeit der α -Halbwertszeiten mit eingezeichnet (gestrichelte Linie) (177), (178).

Hieraus ist ersichtlich, daß die spontanen Kernspaltungshalbwertszeiten der geradzahligten Isotope der Elemente mit gerader Ordnungszahl über ein Maximum verlaufen (s. Th, U, Pu, Cm). Bei Erreichen der Neutronenzahl $N=152$ nehmen sie jedoch plötzlich stark ab (Cm, Cf, Fm). (Die Kurven für die Elemente 102, 104 und 106 sind extrapoliert.)

Somit wird die Existenz der magischen Zahl $N=152$ auch durch die spontane Kernspaltung bewiesen.

Die Konsequenzen der rapiden Zunahme der spontanen Kernspaltung sind aus Abb. 15 deutlich erkennbar. Die α -Halbwertszeiten nehmen zwar nach $N=152$ auch ab, doch ist diese Abnahme nur gering und hört bereits bei $N=154$ auf, wonach die α -Halbwertszeiten wieder zunehmen („Parallelverschiebung“ s. S. 792). Die spontanen Kernspaltungshalbwertszeiten dagegen nehmen nach $N=152$ rapid und stetig ab — vorausgesetzt, daß bei $N > 156$ kein Umkehreffekt erfolgt wie beim α -Zerfall für $N > 154$. Das heißt, die $\alpha - T/2$ und sp. K. — $T/2$ -Kurven überschneiden sich, und ab einer gewissen Massenzahl eines Elementes wird die spontane Kernspaltung die dominierende Zerfallsform sein und die Halbwertszeit bestimmen.

An Hand der Abb. 15 kann man einige Voraussagen machen über die Stabilität höherer Elemente (s. S. 792). Da die sp. K.-Halbwertszeiten rapid abnehmen, werden die geradzahligten Isotope der geradzahligten Elemente, obwohl ihre α -Halbwertszeiten mit $N > 154$ progressiv zunehmen, eine viel kürzere Halbwertszeit besitzen, als man früher annahm. Als Beispiel betrachten wir das Fermium (El 100), wovon bereits zahlreiche Isotope bekannt sind (s. Tabelle 23).

Tabelle 23. Isotope des Fermiums (Stand August 1957).

Isotop	Zerfallsart	$T/2$	sp.K.- $T/2$
Fm 249 (?)	α , K(?)	min ?	?
Fm 250 . . .	α , K(?)	30 min	?
Fm 251 . . .	K(99%), α (1%)	7 Std	?
Fm 252 . . .	α , betastabil	30 Std	> 3000 Tage
Fm 253 . . .	K(89,5%), α (10,5%)	4,5 Tage	?
Fm 254 . . .	α , betastabil	3,24 Std	246 Tage
Fm 255 . . .	α , betastabil	21,5 Std	20 Jahre
Fm 256 . . .	sp.K., (α ?), betastabil	3—4 Std	3—4 Std

Das langlebigste der zur Zeit bekannten Fermiumisotope ist das Fm 253 ($N=153$). Dies ist aus Abb. 14 (s. S. 803) verständlich, da dieses einerseits eine kleinere α -Zerfallsenergie besitzt als Fm 254 (Maximum 1), Fm 255 (Maximum 2) und Fm 252 (Minimum 1), andererseits wird seine α -Halbwertszeit, obwohl es nicht betastabil ist, kaum verkürzt, da es als schwerster K-Strahler nur einen schwachen K-Zerfall erleidet (vgl. Es 252!). Für die $\alpha - T/2$ von Fm 256 würde man ebenfalls

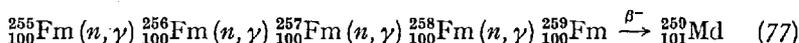
4 bis 5 Tage erwarten, doch zerfällt dieses geradzahlige Isotop ziemlich schnell durch spontane Kernspaltung.

Unter den höheren Isotopen werden Fm 257, Fm 258 und Fm 260 voraussichtlich betastabil, Fm 259 der erste β^- -Strahler sein. Ihre α -Halbwertszeiten nehmen wahrscheinlich progressiv zu, und man nahm früher an, daß das schwerste betastabile Isotop, Fm 260, das langlebigste sein wird ($\alpha - T/2 \sim 10$ Jahre!). Doch werden die resultierenden Halbwertszeiten der geradzahligen Isotope Fm 258 und Fm 260 durch die Überlagerung der rapiden spontanen Kernspaltung sehr stark verkürzt: Fm 258 sp. K. — $T/2 \sim 1$ min (178), (196), Fm 260 sp. K. — $T/2 \sim 1$ sec.

So kommen für das *langlebigste* Fm-Isotop nur Fm 257 und Fm 259 in Frage. Fm 257 zerfällt vermutlich nur durch α -Zerfall, da es einerseits betastabil ist, andererseits ist es ein Isotop mit ungerader Masse und zeigt als solches erfahrungsgemäß eine starke Behinderung der spontanen Kernspaltung. (Zum Vergleich: das vorangehende ungeradzahlige Isotop Fm 255 besitzt eine sp. K. — $T/2$ von 20 Jahren!). Seine Halbwertszeit kann man zu etwa *15 bis 20 Tagen* schätzen. Das Fm 259 ist der erste β^- -Strahler. Als ungeradzahliges Isotop wird es auch kaum spontane Kernspaltung erleiden. Seine α -Halbwertszeit wird ziemlich beträchtlich, vermutlich > 1 Jahr sein. Doch wird diese Halbwertszeit durch den überlagerten β^- -Zerfall herabgesetzt. Nun kann man voraussagen, daß das Fm 259 (analog Fm 253) nur ein schwacher β^- -Strahler ist, wodurch die $\alpha - T/2$ nur wenig verkürzt wird und seine resultierende Halbwertszeit die des Fm 257 vielleicht noch übersteigt.

Durch analoge Überlegungen kommen für das Element 102 die Isotope 102^{263} bzw. 102^{265} , für das Element 104 die Isotope 104^{269} bzw. 104^{271} usw. als langlebigste in Betracht, vorausgesetzt, daß keine uns noch unbekanntem semimagischen Zahlen vor $N = 184$ auftreten, die eine Beeinflussung der α - und sp. K.-Halbwertszeiten bewirken würden. Bei den ungeradzahligen Elementen Mendelevium, 103 usw. tritt eine Verkürzung der Halbwertszeiten durch die spontane Kernspaltung voraussichtlich nicht ein, so daß ihre langlebigsten Isotope ihre betastabilen Kerne Md 259, 103^{265} usw. werden.

Die schwerwiegendste Konsequenz der magischen Zahl $N = 152$ besteht darin, daß wegen der starken Verkürzung der Halbwertszeiten der $g - g$ -Kerne durch die spontane Kernspaltung ein höherer Kernaufbau durch sukzessiven Neutroneneinfang nicht mehr möglich ist, da die Zwischenkerne — verglichen mit der Dauer der Bestrahlung — eine zu kurze Halbwertszeit besitzen. Zum Beispiel ist ein Kernaufbau zum betastabilen Mendeleviumisotop Md 259 nach dem Schema:

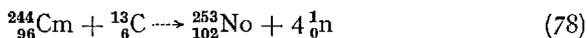


wegen der kurzlebigen Isotope Fm 256 und besonders Fm 258 nicht realisierbar.

So wird man in Zukunft nur durch Beschuß von Uran oder von Transuranen mit mittleren Kernen (Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff-, Neon usw. bis Argonkerne) zu höheren Elementen gelangen (178), (196)¹.

* * *

Vor kurzem gelang es am Nobel-Institut in Stockholm einer schwedisch-englisch-amerikanischen Arbeitsgemeinschaft ein Isotop des Elements 102 aufzubauen (203). Zu diesem Zweck wurde das Curiumisotop Cm 244 im Cyclotron mit Kernen des Kohlenstoffisotops C 13 beschossen. Das neue Element erhielt nach seiner Geburtsstätte den Namen *Nobelium* No (202). Wahrscheinliche Kernreaktion:



Es entsteht vermutlich das Isotop No 253. Dieses ist ein α -Strahler ($E_\alpha \sim 8,5$ MeV) mit einer Halbwertszeit von 10 min (209). Diese verhältnismäßig beträchtliche Halbwertszeit überrascht zunächst, um so mehr, da die betastabilen Isotope des Nobeliums erwartungsgemäß die Isotope No 258, No 260, No 261, No 262, No 263, No 264 und No 266 sein werden. Somit gehört No 253 zu den Isotopen mit starkem Neutronendefizit und es sollte daher ein K -Strahler und kurzlebig sein.

Wie schon besprochen, werden die geradzahigen No-Isotope durch die vorausgesagte intensive spontane Kernspaltung kürzere Halbwertszeiten besitzen als die Isotope mit ungerader Masse. Deshalb war man beim Kernaufbau bestrebt, ein ungeradzahliges Isotop des El 102 zu erhalten. Aus diesem Grunde wurden als Kerngeschosse statt dem gewöhnlichen C 12 die Kerne des Isotops C 13 verwendet.

Der Grund für die beträchtliche Halbwertszeit von No 253 liegt darin, daß dieses Isotop mit $N = 151$ vor der magischen Zahl $N = 152$ liegt und somit auf das Minimum der ungeradzahigen α -Zerfallsenergie-Massenzahl-Kurve fällt, ebenso wie Cm 247 (s. Tabelle 19), Cf 249 (s. Abb. 10) und Fm 251 (s. Abb. 14). Hierdurch besitzt No 253 im Bereich der Isotope $\text{No} \leq 256$ (mit $N \leq 154$) die kleinste α -Zerfallsenergie und somit die größte α -Halbwertszeit.

Der Kernaufbau durch Beschuß mit mittleren Kernen weist also den großen Mangel auf, daß hierbei infolge des mit zunehmender Ordnungszahl zunehmenden Neutronenüberschusses der Kerne nur Isotope mit großem Neutronendefizit, d. h. K - (und α -) Strahler mit kurzer Halbwertszeit entstehen. Möchte man höhere, stabilere Isotope eines Elements erhalten, so müßte man möglicherweise über das Ziel hinaus-

¹ Zur Zeit sind zwei Linearbeschleuniger in Bau, die einen starken Strahl von Kernen bis zum Neon, einen schwächeren bis zum Argon liefern werden (178), (196).

schießen, d.h. höhere Elemente darstellen, die sich infolge ihres Neutronendefizits durch sukzessiven K - bzw. α -Zerfall in das gewünschte Elementisotop abbauen.

Literatur.

1. ALPEROVITCH, E.: Contribution to the problem of naturally occurring Technetium. Nuclear Science Abstracts **9**, 208 (1955).
2. ASARO, F., and I. PERLMAN: Table of alpha-disintegration energies of the heavy elements. Rev. mod. Physics **26**, 456 (1954).
3. ATTERLING, H., W. FORSLING, L. W. HOLM, L. MELANDER and B. ASTRÖM: Element 100 produced by means of cyclotron-accelerated Oxygen-ions. Physic. Rev. **95**, 585 (1954).
4. AVIGNON, P.: Sur l'embranchement de l'actinium A et le rayonnement de long parcours du dépôt actif de l'actinium. J. Physique Radium **11**, 521 (1950).
5. BAGNALL, K. W., and R. W. M. D'EYE: The preparation of Polonium metal and Polonium dioxide. J. chem. Soc. [London] **1954**, 4295.
6. BALLOU, N. E.: Considerations of the existence of element 61 in nature. Physic. Rev. **73**, 630 (1948).
7. BARTON jr., G. W., A. GHIORSO and I. PERLMAN: Radioactivity of Astatine isotopes. Physic. Rev. **82**, 13 (1951).
8. BATZEL, R. E., and G. T. SEABORG: Fission of medium weight elements. Physic. Rev. **79**, 528 (1950).
9. BOYD, G. E.: Technetium activities at mass 97. Physic. Rev. **95**, 113 (1954).
10. — J. W. COBBLE, C. M. NELSON and W. T. SMITH jr.: Chemistry of Technetium. I. Preparation of Technetium heptoxide. J. Amer. chem. Soc. **74**, 556 (1952).
11. BURKHART, L. E., W. F. PEED and E. J. SPITZER: The K spectra of element 61. Physic. Rev. **75**, 86 (1949).
12. BUTEMENT, F. D. S.: Radioactive Samarium-145 and Promethium-145. Nature **167**, 400 (1951).
13. Chemical and Engineering News: Will Actinide series be completed? Chem. Engng. News **32**, 1213 (1954).
14. — 99, 100 and now 17 atoms of 101. Chem. Engng. News **33**, 1956 (1955).
15. CHOPPIN, G. R., B. G. HARVEY, S. G. THOMPSON and A. GHIORSO: Nuclear properties of 100^{286} . Physic. Rev. **98**, 1519 (1955).
16. — S. G. THOMPSON, A. GHIORSO and B. H. HARVEY: Nuclear properties of some isotopes of Californium, Elements 99 and 100. Physic. Rev. **94**, 1080 (1954).
17. COBBLE, J. W., C. M. NELSON, G. W. PARKER, W. T. SMITH jr. and G. E. BOYD: Chemistry of Technetium. II. Preparation of Technetium metal. J. Amer. chem. Soc. **74**, 1852 (1952).
18. — W. T. SMITH jr. and G. E. BOYD: Thermodynamic properties of Technetium and Rhenium compounds. II. Heats of formation of Technetium heptoxide and pertechnic acid, potential of the Technetium (IV)-Technetium (VII) couple, and a potential diagram for Technetium. J. Amer. chem. Soc. **75**, 5777 (1953).
19. CORSON, D. R., K. R. MACKENZIE and E. SEGRÈ: Possible production of radioactive isotopes of element 85. Physic. Rev. **57**, 459 (1940).
20. — — — Artificially radioactive element 85. Physic. Rev. **58**, 672 (1940).
21. — — — Astatine: the element of atomic number 85. Nature **159**, 24 (1947).

22. DEAN, G.: Report on the atom, S. 153. New York: Knopf 1953.
23. DIAMOND, H., L. B. MAGNUSSON, J. F. MECH, C. M. STEVENS, A. M. FRIEDMAN, M. H. STUDIER, B. R. FIELDS and J. R. HUIZENGA: Identification of Californium isotopes 249, 250, 251 and 252 from pile irradiated Plutonium. *Physic. Rev.* **94**, 1083 (1954).
24. ENGLISH, A. C., T. E. CRANSHAW, P. DEMERS, J. A. HARVEY, E. P. HINCKS, J. V. JELLEY and A. N. MAY: The $(4n + 1)$ radioactive series. *Physic. Rev.* **72**, 253 (1947).
25. FEENBERG, E.: Nuclear shell models. *Physic. Rev.* **77**, 771 (1950).
26. FIELDS, P. R., M. H. STUDIER, L. B. MAGNUSSON and J. R. HUIZENGA: Spontaneous fission properties of elements 97, 98, 99 and 100. *Nature* **174**, 265 (1954).
27. FLEGENHEIMER, I., u. W. SEELMANN-EGGEBERT: Über einige Isotope des Technetiums. *Z. Naturforsch.* **9a**, 806 (1954).
28. FLOWERS, B. H.: The nuclear shell model. *Progress in nuclear Physics* **2**, 235 (1952).
29. FRIED, S.: The preparation of Technetium metal. *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 442 (1948).
30. — A. H. JAFFEY, N. F. HALL and L. E. GLENDENIN: Half-life of the long-lived Tc^{99} . *Physic. Rev.* **81**, 741 (1951).
31. FRIEDLANDER, G., J. M. MILLER, R. WOLFGANG, I. HUDIS and E. BAKER: Nuclear reactions of Copper with 2,2-Bev protons. *Physic. Rev.* **94**, 727 (1954).
32. GHIORSO, A., B. G. HARVEY, G. R. CHOPPIN, S. G. THOMPSON and G. T. SEABORG: New element Mendeleevium, atomic number 101. *Physic. Rev.* **98**, 1518 (1955).
33. — G. B. ROSSI, B. G. HARVEY and S. G. THOMPSON: Reactions of U^{238} with cyclotron-produced Nitrogen-ions. *Physic. Rev.* **93**, 257 (1954).
34. — S. G. THOMPSON, G. R. CHOPPIN and B. G. HARVEY: New isotopes of Americium, Berkelium and Californium. *Physic. Rev.* **94**, 1081 (1954).
35. — — G. H. HIGGINS, B. G. HARVEY and G. T. SEABORG: Evidence for subshell at $N = 152$. *Physic. Rev.* **95**, 293 (1954).
36. — — K. STREET jr. and G. T. SEABORG: Californium isotopes from bombardment of Uranium with Carbon ions. *Physic. Rev.* **81**, 154 (1951).
37. GLASS, R. A., S. G. THOMPSON and G. T. SEABORG: Nuclear thermodynamics of the heaviest elements. *J. Inorg. Nuclear Chem.* **1**, 3 (1955).
38. GOISHI, W., and W. F. LIBBY: The distribution of the subgroup VII elements between pyridine and 4 N NaOH. *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 6109 (1952).
39. GOULD, R. F.: The naming of element 61. *Chem. Engng. News* **25**, 2555 (1947).
40. HACKNEY, I. C.: Technetium — element 43. *J. chem. Educat.* **28**, 186 (1951).
41. HAGEMAN, F.: The isolation of Actinium. *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 768 (1950).
42. — L. L. KATZIN, M. H. STUDIER, A. GHIORSO and G. T. SEABORG: The $(4n + 1)$ radioactive series: the decay products of U^{233} . *Physic. Rev.* **72**, 252 (1947).
43. HALL, N. F., and D. H. JOHNS: The separation of Technetium from Molybdenum, Cobalt and Silver. *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 5787 (1953).
44. HARRIS, J. A., and B. S. HOPKINS: Observations on the rare earths. XXIII. Element No. 61. Part one. Concentration and isolation in impure state. *J. Amer. chem. Soc.* **48**, 1585 (1926).
45. — L. F. YNTEMA and B. S. HOPKINS: Observations on the rare earths. XXIII. Element No. 61. Part two. X-ray analysis. *J. Amer. chem. Soc.* **48**, 1594 (1926).
46. HERR, W.: Über natürliches Technetium. *Z. Naturforsch.* **9a**, 907 (1954).

47. HOLLANDER, J. M., I. PERLMAN and G. T. SEABORG: Table of isotopes. *Rev. mod. Physics* **25**, 469 (1953).
48. HOUSE, R. A., R. L. COLLIGAN, D. N. KUNDU and L. M. POOL: Technetium 98 and 100. *Physic. Rev.* **86**, 654 (1952).
49. HULET, E. K., S. G. THOMPSON and A. GHIORSO: Isotopes of Curium, Berkelium and Californium. *Physic. Rev.* **95**, 1703 (1954).
50. HYDE, E. K.: The present status of elements 85 and 87. *J. physic. Chem.* **58**, 21 (1954).
51. —, and A. GHIORSO: The alpha-branching of AcK and the presence of Astatine in nature. *Physic. Rev.* **90**, 267 (1953).
52. — — and G. T. SEABORG: Low mass Francium and Emanation isotopes of high alpha-stability. *Physic. Rev.* **77**, 765 (1950).
53. INGHAM, M. G., R. J. HAYDEN and D. C. HESS: Activities induced by pile neutron bombardment of Samarium. *Physic. Rev.* **71**, 643 (1947).
54. — D. C. HESS jr. and R. J. HAYDEN: Mass spectrometric study of fission element 43. *Physic. Rev.* **72**, 1269 (1947).
55. JENTSCHKE, W.: On the α - β - and α -K-branching of the heaviest natural and artificial radioactive substances. *Physic. Rev.* **77**, 98 (1950).
56. JOHNSON, G. L., R. F. LEININGER and E. SEGRÈ: Chemical properties of Astatine. I. *J. chem. Physics* **17**, 1 (1949).
57. KARLIK, B., u. T. BERNERT: Eine neue natürliche α -Strahlung. *Naturwiss.* **31**, 298 (1943).
58. — — Ein weiterer dualer Zerfall in der Thoriumreihe. *Naturwiss.* **31**, 492 (1943).
59. — — Das Element 85 in den natürlichen Zerfallsreihen. *Z. Physik* **123**, 51 (1944).
60. — — Das Element 85 in der Actiniumreihe. *Naturwiss.* **32**, 44 (1944).
61. KING, R. W.: Beta-desintegration energies. *Rev. mod. Physics* **26**, 327 (1954).
62. KOWARSKI, L.: Magic numbers and elements with no stable isotopes. *Physic. Rev.* **78**, 477 (1950).
63. KURBATOV, J. D., D. C. MACDONALD, L. M. POOL and L. L. QUILL: Further progress on the study of the radioactive isotopes of the Nd-II-Sm region. *Physic. Rev.* **61**, 106 (1942).
64. LATIMER, W. L.: The oxydation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. New York: Prentice-Hall, Inc. 1952.
65. LAW, H. B., M. L. POOL, J. D. KURBATOV and L. L. QUILL: Radioactive isotopes of Nd, II and Sm. *Physic. Rev.* **59**, 936 (1941).
66. LEROHL, I. K., M. L. POOL, D. N. KUNDU and R. A. HOUSE: Technetium of mass number 98. *Physic. Rev.* **92**, 934 (1953).
67. LONG, J. K., M. L. POOL and D. N. KUNDU: Radioactivity of Pm^{142} , Pm^{143} , Pm^{145} and Sm^{146} . *Physic. Rev.* **88**, 171 (1952).
68. LORING, F. H.: Das Forschen nach den fehlenden Elementen. *Z. angew. Chem.* **40**, 259 (1927).
69. MAGNUSSON, L. B., M. H. STUDIER, B. R. FIELDS, C. M. STEVENS, J. F. MECH. A. M. FRIEDMAN, H. DIAMOND and J. R. HUIZENGA: Berkelium and Californium isotopes produced in neutron irradiation of Plutonium. *Physic. Rev.* **96**, 1576 (1954).
70. MARINSKY, J. A., and L. E. GLENDENIN: A proposal of the name Prometheum for element 61. *Chem. Engng. News* **26**, 2346 (1947).
71. — — and C. D. CORYELL: The chemical identification of radioisotopes of Neodymium and of element 61. *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2781 (1947).
72. MATTAUCH, J.: Die Uranspaltprodukte nach einem amerikanischen Bericht. *Z. Naturforsch.* **2a**, 120 (1947).

73. MAYER, M. G.: On closed shells in nuclei. *Physic. Rev.* **74**, 235 (1938).
74. MEINKE, W. W., A. GHIORSO and G. T. SEABORG: Artificial chains collateral to the heavy radioactive families. *Physic. Rev.* **81**, 782 (1951).
75. MILLER, I. F., I. G. HAMILTON, T. M. PURNAM, H. R. HAYMOND and G. B. ROSSI: Acceleration of stripped C^{12} and C^{13} nuclei in the cyclotron. *Physic. Rev.* **80**, 486 (1950).
76. MOMYER, F. F., E. K. HYDE, A. GHIORSO and W. E. GLENN: Recent studies of the isotopes of Emanation, Francium and Radium. *Physic. Rev.* **86**, 805 (1952).
77. MOONEY, R. C. L.: The crystal structure of element 43. *Physic. Rev.* **72**, 1269 (1947).
78. MOTTA, E. E., and G. E. BOYD: Production of new Tc activities from separated Mo isotopes. *Physic. Rev.* **73**, 1470 (1948).
79. — — Characterization of Tc activities produced by deuteron bombardment of separated Mo isotopes. *Physic. Rev.* **74**, 220 (1948).
80. — — and Q. V. LARSON: Production and properties of a long-lived radioisotope of element 43. *Physic. Rev.* **72**, 1270 (1947).
81. NAST, R., u. T. V. KRAKKAY: Chemie und Aktinidentheorie der Transurane. *Fortschr. chem. Forsch.* **2**, 484 (1952).
82. NELSON, C. M., G. E. BOYD and W. T. SMITH jr.: Magnetochemistry of Technetium and Rhenium. *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 348 (1954).
83. NEUMANN, H. M., and I. PERLMAN: Long-lived Bi^{207} and energy levels of Pb^{207} . *Physic. Rev.* **81**, 958 (1951).
84. NEWTON, I. O.: Nuclear properties of the very heavy elements. *Progress in nuclear Physics* **4**, 234 (1955).
85. NODDACK, W., u. I. NODDACK: Vorkommen und Anreicherung des natürlichen Elements 43. *Z. angew. Chem.* **66**, 752 (1954).
86. —, and I. TACKE: Eka- and dvi manganese. *Chem. News* **131**, 84 (1925).
87. — — u. O. BERG: Zwei neue Elemente der Mangangruppe. *S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl.* **19**, 400 (1925).
88. — — — Die Ekamangane. *Naturwiss.* **13**, 567 (1925).
89. PARKER, G. W., and P. M. LANTZ: The absorption spectrum of Element 61, Promethium. *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 2834 (1950).
90. PEED, W. F., E. I. SPITZER and L. E. BURKHART: The L spectrum of element 61. *Physic. Rev.* **76**, 143 (1949).
91. PEPPARD, D. F., G. W. MASON, P. R. GRAY and J. F. MECH: Occurrence of the $(4n + 1)$ series in nature. *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 6081 (1952).
92. PEREY, M.: Sur un élément 87, dérivé de l'actinium. *C. R. Acad. Sci. Paris* **208**, 97 (1939).
93. — L'élément 87: AcK, dérivé de l'actinium. *J. Physique Radium* **10**, 435 (1939).
94. — L'élément 87. *J. Chim. physique* **43**, 155 (1946).
95. — Propriétés physique de l'élément 87: Actinium K et son emploi dans le dosage de l'actinium. *J. Chim. physique* **43**, 269 (1946).
96. —, et M. LECOIN: Sur le rayonnement du radioélément AcK. *J. Physique Radium* **10**, 439 (1939).
97. — — β -spectrum of Actinium K. *Nature* **144**, 326 (1939).
98. PERLMAN, I., and F. ASARO: Alpha radioactivity. *Annual Review of Nuclear Science* **4**, 157 (1954). Stanford, California, U.S.A.: Annual Reviews Inc.
99. — A. GHIORSO and G. T. SEABORG: Systematics of alpha-radioactivity. *Physic. Rev.* **77**, 26 (1950).

100. PERLMAN, I., and G. T. SEABORG: The synthetic elements. *Sci. American* **182**, Nr. 4, 38 (April 1950).
101. FERRIER, C., and E. SEGRÈ: Radioactive isotopes of element 43. *Nature* **140**, 24 (1947).
102. — — Radioactive isotopes of element 43. *J. chem. Physics* **5**, 712 (1937).
103. — — Alcune proprietà chimiche dell'elemento 43. *Atti R. Accad. naz. Lincei* [6] **27**, 579 (1938).
104. — — Some chemical properties of element 43. II. *J. chem. Physics* **7**, 155 (1939).
105. — — Technetium: the element of atomic number 43. *Nature* **159**, 24 (1947).
106. Plutonium Project: Nuclei formed in fission: Decay characteristics, fission yields, and chain relationships. *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 2411 (1946).
107. — Nuclei formed in fission: Decay characteristics, fission yields, and chain relationships. *Rev. mod. Physics* **18**, 513 (1946).
108. POOL, M. L., and L. L. QUILL: Radioactivity induced in the rare earth elements by fast neutrons. *Physic. Rev.* **53**, 437 (1938).
109. PRANDTL, W.: Auf der Suche nach dem Element Nr. 61. *Z. angew. Chem.* **39**, 897 (1926).
110. — Auf der Suche nach den Mangan-Homologen Nr. 43 und 75. *Z. angew. Chem.* **39**, 1049 (1926).
111. — Zur Frage nach dem Vorkommen der Mangan-Homologen Nr. 43, 61 und 75. *Ber.* **60**, 621 (1927).
112. PRYCE, M. H. L.: Nuclear shell structure. Reports on Progress in Physics XVII, 1 (1954). [London, The physical Society.]
113. ROLLA, L., e L. FERNANDES: Ricerche sopra l'elemento a numero atomico 61 (Nota I). *Gazz. chim. ital.* **56**, 435 (1926).
114. — — Ricerche sopra l'elemento a numero atomico 61 (Nota II). *Gazz. chim. ital.* **56**, 688 (1926).
115. — — Ricerche sopra l'elemento a numero atomico 61 (Nota III). *Gazz. chim. ital.* **56**, 862 (1926).
116. ROSSI, G. B., W. B. JONES, J. M. HOLLANDER and J. G. HAMILTON: The acceleration of Nitrogen —14 (+6) ions in a 60-inch cyclotron. *Physic. Rev.* **93**, 256 (1954).
117. RULFS, C. L., and W. W. MEINKE: Observations on some chemical and physical properties of Technetium and its compounds. *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 235 (1952).
118. *Scientific American*: Three elements renamed. *Scientif. Amer.* **181**, Nr. 11, 30 (1949).
119. — Technetium in the sun. *Sci. American* **185**, Nr. 3, 54 (1950).
120. SEABORG, G. T.: Evidence for subshell at $Z=96$. *Physic. Rev.* **92**, 1074 (1948).
121. —, and J. J. KATZ: The actinide elements. New York: MacGraw-Hill Book Company, Inc. 1954.
122. —, and I. PERLMAN: Table of isotopes. *Rev. mod. Physics* **20**, 585 (1948).
123. —, and E. SEGRÈ: Nuclear isomerism in element 43. *Physic. Rev.* **55**, 808 (1939).
124. SEELMANN-EGGEBERT, W., u. F. STRASSMANN: Über die bei der Uranspaltung noch zu erwartenden Bruchstücke. *Z. Naturforsch.* **2a**, 80 (1947).
125. SEGRÈ, E.: The problem of the stability of Technetium. *Nuovo Cimento* **9**, 1008 (1952).
126. — K. R. MACKENZIE and D. R. CORSON: Some chemical properties of element 85. *Physic. Rev.* **57**, 1087 (1940).

127. SEGRÈ, E., and A. G. HELMHOLZ: Nuclear isomerism. *Rev. mod. Physics* **21**, 271 (1949).
128. SMITH jr., W. T., J. W. COBBLE and G. E. BOYD: Thermodynamic properties of Technetium and Rhenium compounds. I. Vapor pressures of Technetium heptoxide, pertechnic acid and aqueous solutions of pertechnic acid. *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 5773 (1953).
129. SPITSYN, V. I.: (Über) die Periodizität der Typen dominierender Isotope der Elemente. *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.* **71**, 1053 (1950).
130. STEVENS, C. M., M. H. STUDIER, B. R. FIELDS, J. F. MECH, B. A. SELLERS, A. M. FRIEDMAN, H. DIAMOND and J. R. HUIZENGA: Curium isotopes 246 and 247 from pile-irradiated Plutonium. *Physic. Rev.* **94**, 974 (1954).
131. STITES jr., I. G., M. L. SALUTSKY and B. D. STONE: Preparation of Actinium metal. *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 237 (1955).
132. STRASSMANN, F.: Die Auffüllung und Erweiterung des periodischen Systems. *Naturwiss.* **29**, 492 (1941).
133. STREET jr., K., and G. T. SEABORG: The separation of Americium and Curium from the rare earth elements. *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 2790 (1950).
134. STUDIER, M. H., and J. R. HUIZENGA: Correlation of spontaneous fission half-lives. *Physic. Rev.* **96**, 545 (1954).
135. SUSS, H. E.: Magic numbers and the missing elements Technetium and Promethium. *Physic. Rev.* **81**, 1078 (1951).
136. SWJAGINZEN, O., M. KORSUNSKI u. N. SELJAKOW: Dvimangan in Platin-erzen. *Z. angew. Chem.* **39**, 1049 (1926).
137. TACKE, I.: Zur Auffindung der Ekamangane. *Z. angew. Chem.* **38**, 1157 (1925).
138. THOMPSON, S. G., A. GHIORSO, B. G. HARVEY and G. R. CHOPPIN: Transcurium isotopes produced in the neutron irradiation of Plutonium. *Physic. Rev.* **93**, 908 (1954).
139. TURKEVICH, A., and N. SUGARMAN: Gallium, Germanium and Arsenic nuclides produced in the bombardment of Copper with 2,2-Bev protons. *Physic. Rev.* **94**, 728 (1954).
140. WALLEN, R.: Sur l'existence d'un nouvel isotope du radon. *C. R. Acad. Sci. Paris* **227**, 1090 (1948).
141. WAY, K., and M. WOOD: A β -decay energy systematics. *Physic. Rev.* **94**, 119 (1954).
142. WEINBERG, A. M.: The outlook for industrial nuclear power — 1954. *Amer. Scientist* **42**, 461 (1954).
143. WILES, D. R.: Search for the $p_{\frac{1}{2}}$ isomeric states in Tc^{101} and identification of energy levels. *Physic. Rev.* **93**, 181 (1954).

Literatur zum Nachtrag.

144. ALPEROVITCH, E. A., and J. M. MILLER: Occurrence of Technetium-98 in nature. *Nature* **176**, 299 (1955).
145. — — Occurrence of Technetium-98 in nature. *Physic. Rev.* **98**, 262 (1955).
146. AMIEL, S.: Properties of Fermium-253. *Physic. Rev.* **105**, 1412 (1957).
147. — A. CHETHAM-STRODE jr., G. R. CHOPPIN, A. GHIORSO, B. G. HARVEY, L. W. HOLM and S. G. THOMPSON: Production and properties of the nuclides Fermium 250, 251 and 252. *Physic. Rev.* **106**, 553 (1957).
148. ANDERS, E., R. N. SEN SARMA and P. H. KATO: Search for Technetium-98 by neutron activation analysis. *J. chem. Physics* **24**, 622 (1956).

149. BENTLEY, W. C., H. DIAMOND, P. R. FIELDS, A. M. FRIEDMAN, J. E. GINDLER, D. C. HESS, J. R. HUIZENGA, M. G. INGRAM, A. H. JAFFEY, L. B. MAGNUSON, W. M. MANNING, J. F. MECH, G. L. PYLE, R. SJOBLUM, C. M. STEVENS and M. H. STUDIER: The formation of higher isotopes and higher elements by reactor irradiation of Pu^{231} ; some nuclear properties of the heavier isotopes. *Peaceful uses of atomic energy* 7, 261 (paper 809). New York: United Nations 1956.
150. BOHR, N., and J. A. WHEELER: The mechanism of nuclear fission. *Physic. Rev.* 56, 426 (1939).
151. BOYD, G. E., and R. W. ATTERBERRY: Separation of seventh group anions by ion-exchange chromatography. *J. Amer. chem. Soc.* 72, 4805 (1950).
152. — and Q. V. LARSON: Report on the occurrence of Technetium on the earth's crust. *J. physic. Chem.* 60, 707 (1956).
153. — J. R. SITES, Q. V. LARSON and C. R. BALDOCK: Production and identification of long-lived Technetium isotopes. *Physic. Rev.* 99, 1030 (1955).
154. BURCHAM, W. E., and B. C. HAYWOOD: The alpha activity induced in Platinum by bombardment with Nitrogen ions. *Proc. physic. Soc., Sect. A* 69, 862 (1956).
155. BUTLER, J. P., T. A. EASTWOOD, T. L. COLLINS, M. E. JONES, F. M. ROURKE and R. P. SCHUMAN: Half-lives and neutron capture cross sections of the heavy Plutonium isotopes. *Physic. Rev.* 103, 634 (1956).
156. — — — F. M. ROURKE and R. P. SCHUMAN: Vgl. *Nucl. Science Abstr.* 11, Nr. 6B, 51 (1957).
157. — — — H. G. JACKSON and R. P. SCHUMAN: Half-lives and alpha energies of Cm^{248} and Cm^{247} . *Physic. Rev.* 103, 965 (1956).
158. CARTLEDGE, G. H.: The mechanism of the inhibition of corrosion by the pertechnetate ion. I. The origin and nature of reaction products. *J. physic. Chem.* 59, 979 (1955).
159. —, and Wm. T. SMITH jr.: Revision of the electrodenpotential diagram for Technetium. *J. physic. Chem.* 59, 1111 (1955).
160. CHETHAM-STRODE, A., and L. W. HOLM: New isotope Einsteinium-248. *Physic. Rev.* 104, 1314 (1956).
161. CHOPPIN, G. R., and R. J. SILVA: Separation of the Lanthanides by ion exchange with α -hydroxy-isobutyric acid. *J. Inorg. Nuclear Chem.* 3, 153 (1956).
162. DIAMOND, H., and R. F. BARNES: Alpha half-life of Pu^{244} . *Physic. Rev.* 101, 1064 (1956).
163. — A. M. FRIEDMAN, J. E. GINDLER and P. R. FIELDS: Possible existence of Cm^{247} and its daughter in nature. *Physic. Rev.* 105, 679 (1957).
164. FIELDS, P. R., J. E. GINDLER, A. L. HARKNESS, M. H. STUDIER, J. R. HUIZENGA and A. M. FRIEDMAN: Electron capture decay of Am^{244} and the spontaneous fission half-life of Pu^{244} . *Physic. Rev.* 100, 172 (1955).
165. — M. H. STUDIER, H. DIAMOND, J. F. MECH, M. G. INGRAM, G. L. PYLE, C. M. STEVENS, S. FRIED, W. M. MANNING, A. GHIORSO, S. G. THOMPSON, G. H. HIGGINS and G. T. SEABORG: Transplutonium elements in thermonuclear test debris. *Physic. Rev.* 102, 180 (1956).
166. FLEGENHEIMER, J.: A new isotope of Technetium produced by an (n, p) reaction. *Peaceful uses of atomic energy* 7, 191 (paper 1025). New York: United Nations 1956.
167. — G. B. BARÓ u. A. MEDINA: Die kurzlebigen Molybdän- und Technetium-Isobare der Massenzahl 105. *Z. Naturforsch.* 10a, 798 (1955).

168. FLEGENHEIMER, J., u. D. GEITHOFF: Über die Bestimmung des 18- und 4,5-min-Technetiums und ein neues kurzlebige Tc-Isotop (103). *Z. Naturforsch.* **12a**, 351 (1957).
169. —, and W. SEELMANN-EGGEBERT: Determination of the half-life of Tc¹⁰². *Peaceful uses of atomic energy* **7**, 152 (paper 1023). New York: United Nations 1956.
170. — — Determination of the half-life of Tc¹⁰⁵. *Peaceful uses of atomic energy* **7**, 154 (paper 1026). New York: United Nations 1956.
171. — — Neue Spalttechnetium-Isotope (Tc-104). *Z. Naturforsch.* **11a**, 678 (1956).
172. FLEROV, G.N., i. K.A. PETRZHAK: Die spontane Spaltung von Uran. *J. Physics (Moskau)* **3**, 275 (1940). — *J. exp. theoret. Physik (russ.)* **10**, 1013 (1940).
173. — — Spontaneous fission of Uranium. *Physic. Rev.* **58**, 89 (1940).
174. FRIEDMAN, A.M., J.E. GINDLER, R.F. BARNES, R. SJOBLÖM and P.R. FIELDS: Properties of Fm²⁵². *Physic. Rev.* **102**, 585 (1956).
175. GERLIT, J.B.: Some chemical properties of Technetium. *Peaceful uses of atomic energy* **7**, 145 (paper 671). New York: United Nations 1956.
176. GHIORSO, A.: *Peaceful uses of atomic energy* **7**, 35. New York: United Nations 1956.
177. — Spontaneous fission correlations. *Peaceful uses of atomic energy* **7**, 15 (paper 718). New York: United Nations 1956.
178. —, and G.T. SEABORG: The newest synthetic elements. *Sci. American* **194**, Dez.-Heft S. 67 (1956).
179. — S.G. THOMPSON, G.H. HIGGINS, G.T. SEABORG, M.H. STUDIER, P.R. FIELDS, S.M. FRIED, H. DIAMOND, J.F. MECH, G.L. PYLE, J.R. HUIZENGA, A. HIRSCH, W.M. MANNING, C.I. BROWNE, H.L. SMITH and R.L. SPENCE: New elements Einsteinium and Fermium, atomic numbers 99 and 100. *Physic. Rev.* **99**, 1048 (1955).
180. GRAY, P.R.: Auger effect in the heaviest elements. *Physic. Rev.* **101**, 1306 (1956).
181. HARVEY, B.G., A. CHETHAM-STRODE jr. and A. GHIORSO: New isotopes of Einsteinium. *Physic. Rev.* **104**, 1315 (1956).
182. — S.G. THOMPSON, G.R. CHOPPIN and A. GHIORSO: Nuclide 99²⁵⁴. *Physic. Rev.* **99**, 337 (1955).
183. HUIZENGA, J.R.: Spontaneous fission systematics. *Physic. Rev.* **94**, 158 (1954).
184. HULET, E.K.: New isotope of Berkelium. *Physic. Rev.* **102**, 182 (1956).
185. JACOBI, E.: Über die Chemie des Elements 43. *Helv. chim. Acta* **31**, 418 (1948).
186. JONES, M., R.P. SCHUMAN and J.P. BUTLER; G. COWPER, T.A. EASTWOOD and H.G. JACKSON: Isotopes of Einsteinium and Fermium produced by neutron irradiations of Plutonium. *Physic. Rev.* **102**, 203 (1956).
187. KATCOFF, S.: Radiations from long-lived Tc⁽⁹⁸⁾. *Physic. Rev.* **99**, 1618 (1955).
188. O'KELLEY, G.D., and Q.V. LARSON: *Vgl. Nuclear Science Abstr.* **11**, Nr. 6B, 30 (1957).
189. KRAMISH, A.: Spontaneous fission versus alpha decay. *Physic. Rev.* **88**, 1201 (1952).
190. MECH, J.F., H. DIAMOND, M.H. STUDIER, P.R. FIELDS, A. HIRSCH, C.M. STEVENS, R.F. BARNES, D.J. HENDERSON and R.J. HUIZENGA: Alpha and spontaneous fission half-lives of Plutonium-242. *Physic. Rev.* **103**, 340 (1956).
191. MERRIL, P.W.: Technetium in the stars. *Science* **115**, 484 (1952).

192. PEREY, M., et J.P. ADLOFF: Sur les descendants d'actinium K: ${}_{87}\text{Fr}^{223}$. J. Phys. Radium **17**, 545 (1956).
193. PETRZHAK, K.A., i G.N. FLEROV: Über die spontane Spaltung von Uran. Doklady Acad. Sci. USSR. **28**, 500 (1940).
194. SEABORG, G.T.: Some comments on the mechanism of fission. Physic. Rev. **85**, 157 (1952).
195. — Peaceful uses of atomic energy **7**, 274. New York: United Nations 1956.
196. —, u. A. GHIORSO: Zukünftige Transurane. Physikal. Blätter **12**, 346 (1956).
197. SCHUMAN, R.P., M.E. JONES and Mrs. A.C. MEWHERTER: Half-lives of Ce^{144} , Co^{59} , Cr^{51} , Fe^{55} , Mn^{54} , Pm^{147} , Rn^{106} and Sc^{46} . J. Inorg. Nuclear Chem. **3**, 160 (1956).
198. SWIATECKI, W. J.: Systematics of spontaneous fission half-lives. Physic. Rev. **100**, 937 (1952).
199. TRIBALAT, S., et J. BEYDON: Isolement du Technetium. Anal. chim. Acta **8**, 22 (1953).
200. VINOGRADOV, A.P.: Peaceful uses of atomic energy **7**, 217. New York: United Nations 1956.
201. Chemical and Engineering News: Atomic battery. Chem. Engng. News **35**, Nr. 6, 84 (1957).
202. — No is Nobelium. Chem. Engng. News **35**, Nr. 33, 30 (1957).
203. — One actinide is to go. Chem. Engng. News **35**, Nr. 29, 15 (1957).
204. KNOX, K., S.Y. TYREE jr., R.D. SRIVASTAVA, V. NORMAN, J.Y. BASSETT jr. and J.H. HOLLOWAY: Chemistry of Rhenium and Technetium. I. Synthesis of ReCl_5 , TcCl_4 and related compounds. J. Amer. chem. Soc. **79**, 3358 (1957).
205. NEUMANN, H.M.: Solvent distribution studies of the chemistry of Astatine. J. Inorg. Nuclear Chem. **4**, 399 (1957).
206. HUIZENGA, J.R., and H. DIAMOND: Spontaneous-fission half-lives of Cf^{254} and Cm^{250} . Physic. Rev. **107**, 1087 (1957).
207. EASTWOOD, T.A., J.P. BUTLER, M.J. BABELL, H.G. JACKSON, R.P. SCHUMAN, F.M. ROURKE and T.L. COLLINS: Isotopes of Berkelium and Californium produced by neutron irradiation of Plutonium. Physic. Rev. **107**, 1635 (1957).
208. THOMPSON, S.G.: Some aspects of the research on Transcurium elements at Berkeley. Svensk. kem. Tidskr. **69**, 357 (1957).
209. FIELDS, P.R., A.M. FRIEDMAN, J. MILSTED, H. ATTERLING, W. FORSLING, L.W. HOLM and B. ASTRÖM: Production of the new element 102. Physic. Rev. **107**, 1460 (1957).

(Abgeschlossen August 1955. Der Nachtrag wurde bis November 1957 berücksichtigt.)

Dipl. Chem., Dipl. Ing. Dr. TIBOR VON KRAKKAY, München 19, Postfach 49.

Chemie der Aminosucker.

Von

HANS HELMUT BAER.

Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Einleitung. Nomenklatur	822
II. Nachweis, Bestimmung und Isolierung der Aminosucker	826
A. Die MORGAN-ELSON-Reaktion	826
B. Colorimetrische Bestimmungsmethoden	831
C. Chromatographie	832
III. Monosaccharide	836
A. Glucosamin und Galaktosamin	836
1. Aminosucker-Synthesen	836
2. Synthetische Derivate von Glucosamin und Galaktosamin	841
O-Glykoside S. 841. — Äther S. 844. — Ester und Amide S. 845. —	
Halogenverbindungen S. 851. — Hexosamine mit stickstoffhaltigen	
Substituenten S. 854. — Oxydationsprodukte S. 858. — Thio-	
glykoside und acyclische Derivate S. 859.	
3. Biosynthese	860
B. AMADORI-Umlagerung und HEYNS-Umlagerung (Isoglucosamine,	
Fructosaminosäuren, Glucosaminosäuren)	862
C. Andere natürlich vorkommende Aminosucker	866
IV. Oligosaccharide	873
A. Natürlich vorkommende Amino-oligosaccharide	873
B. Durch Abbau aus Naturstoffen erhaltene Amino-oligosaccharide	877
Di- und Trisaccharide aus Lacto- <i>N</i> -tetraose S. 877. — <i>N</i> -Acetyl-	
lactosamin S. 881. — Disaccharide aus menschlicher Blutgruppen-	
A-Substanz S. 882. — <i>N, N'</i> -Diacetyl-chitobiose S. 882. —	
Chondrosin S. 882. — Oligosaccharide aus Hyaluronsäure S. 884. —	
Heparosin S. 887. — Oligosaccharid aus <i>Pseudomonas fluores-</i>	
<i>cens</i> S. 887.	
C. Synthetische Amino-oligosaccharide	888
1. Chemische Synthesen	888
2. Enzymatische Synthesen	890
D. Die MORGAN-ELSON-Reaktion der Amino-oligosaccharide	891
V. Biologische Eigenschaften von Aminosuckern	895
Literatur	898

I. Einleitung. Nomenklatur.

Die Chemie der Aminosucker beginnt mit dem Jahre 1876, als G. LEDDERHOSE im Hydrolysat von Hummerschalen-Chitin das *Glucosamin* entdeckte. Mehr als 25 Jahre später gelang E. FISCHER und H. LEUCHS dessen Synthese. Im ersten halben Jahrhundert seit der Entdeckung hat das Glucosamin vergleichsweise wenig Aufmerksam-

keit auf sich gezogen. Das Interesse der meisten Naturstoffchemiker und Physiologen galt vielmehr einerseits den stickstofffreien Kohlenhydraten, vor allem der Glucose und ihren Polymeren, wie Stärke, Glykogen und Cellulose, und andererseits den Eiweißkörpern, Purinen und Alkaloiden als stickstoffhaltigen Verbindungen. Immerhin sammelten einzelne Forscher schon in jener Zeit bedeutende Kenntnisse über das Glucosamin und das sich 1914 hinzugesellende *Galaktosamin*. Der Entdecker des letzteren, P. A. LEVENE, der es als Bestandteil des Knorpels aufgefunden hat, besitzt an der Grundlegung der Aminosuckerchemie maßgeblichen Anteil (174).

In den letzten zwei bis drei Jahrzehnten haben die Aminosucker zunehmend an Bedeutung gewonnen. Es hat sich herausgestellt, daß sie in biologischen Strukturen außerordentlich weit verbreitet sind, allerdings meist nicht frei, sondern als Bausteine höher- und hochmolekularer Verbindungen und in der Regel mit Essigsäure oder Schwefelsäure verknüpft. Derartige Aminopolysaccharide, wie Chondroitinsulfat, Hyaluronsäure, Mucoitinsulfat und Keratosulfat, die als Gerüstsubstanzen, intercelluläre Bindesubstanzen oder als Gleitmittel in Gelenken und Schleimhäuten wichtige Rollen spielen, interessieren nicht nur den Morphologen, sondern ihr Stoffwechsel steht auch in engem Zusammenhang mit der Pathologie vieler Krankheitszustände. Das Aminopolysaccharid Heparin, das zuerst aus Leberextrakten gewonnen worden ist, aber auch in vielen anderen Geweben, vor allem in den Wandungen verschiedener Blutgefäße vorkommt, greift in den Mechanismus der Blutgerinnung ein und findet wegen seiner gerinnungshemmenden Wirkung therapeutische Verwendung. Die spezifischen Blutgruppen-Mucopolysaccharide enthalten Hexosamine; ihre Aufklärung verspricht wertvolle Einblicke in die Genetik zu geben. Am Aufbau verschiedener Hormone sowie des „Intrinsic Factors“, der bei der Blutbildung mitwirkt, sind ebenfalls Hexosamine beteiligt, was deren Bedeutung für die allgemeine Physiologie unterstreicht. Die in der Frauenmilch enthaltenen Stoffe, welche die Darmflora des Brustkindes regulieren, haben sich als stickstoffhaltige Oligo- bzw. Polysaccharide erwiesen. Aminosucker finden sich ferner in den Kapselsubstanzen vieler Bakterien und in immunspezifischen Antikörpern, in Bakterienendotoxinen, im Influenzavirus und in Mucinen, welche die durch dieses Virus hervorgerufene Hämagglutination zu hemmen vermögen. Als Bausteine verschiedener Antibiotica aus Aktinomyceten wurden Aminosucker von neuartiger Konstitution erkannt, die im Tierreich, wo bisher ausschließlich Glucosamin und Galaktosamin angetroffen wurden, offenbar nicht vorkommen. Aus den letztgenannten Beispielen, die sich noch vermehren lassen, geht hervor, daß die Chemie der Aminosucker auch weitverzweigt in Probleme der Immunologie und Allergieforschung, in

Fragen der Resistenz und der Infektionskrankheiten eingreift. Sie stellt daher ein Grenzgebiet dar, auf dem sich Chemie, Biologie und Medizin innig berühren und vielfach überschneiden und das sich zunehmend auszubreiten anschickt.

Die Grundlage für die Erforschung der hochmolekularen Bau- und Wirkstoffe, von denen die Rede war, ist die Kenntnis ihrer niedermolekularen Komponenten. Erfahrungen über Nachweis und chemische Eigenschaften, Synthese und Biosynthese der monosaccharidischen Amino-zucker und über ihre charakteristischen Derivate müssen zuerst gesammelt werden. Weiterhin wird das Studium der Amino-oligosaccharide, die teils als solche in der Natur vorkommen, teils durch Abbau aus Polysacchariden oder durch Synthese gewonnen werden können, zweifellos dem Verständnis auch der Hochmolekularen zugute kommen und mithin den Erkenntnissen in den biologischen Nachbardi-ziplinen förderlich sein. Der vorliegende Aufsatz behandelt im wesentlichen die chemische Entwicklung auf diesem engeren Gebiet der Mono- und Oligosaccharide, wie sie sich während der letzten drei bis fünf Jahre dargeboten hat.

Nomenklatur. Unter Amino-zuckern versteht man Kohlenhydrate, bei denen eine alkoholische Hydroxylgruppe durch eine Aminogruppe ersetzt ist. Dementsprechend sind diese Verbindungen strenggenommen als Desoxy-amino-zucker zu bezeichnen. So spricht man z.B. von Desoxy-amino-pentosen und Desoxy-amino-hexosen, und von deren Reduktionsprodukten, den Desoxy-amino-pentiten und Desoxy-amino-hexiten. Wir wollen uns dieser Nomenklatur, die in der chemischen Systematik heute eingeführt ist¹, in allen Fällen bedienen, wo eine genaue strukturelle Bezeichnung möglich ist und notwendig erscheint. Aber gerade die beiden wichtigsten Vertreter der Verbindungsklasse, die 2-Desoxy-2-amino-D-glucose und die 2-Desoxy-2-amino-D-galaktose, sind unter ihren historischen Namen *Glucosamin* und *Galaktosamin* so allgemein bekannt, daß ein Abgehen hiervon nur in seltenen Fällen erforderlich sein wird. In den überaus zahlreichen Arbeiten biochemischer Natur, die sich nicht mit dem Feinbau des Amino-zuckermoleküls selbst, sondern mit seinen Beziehungen zu anderen Stoffen innerhalb des organismischen Geschehens befassen, sind die kurzen Trivialnamen unentbehrlich. — Die allgemeine Bezeichnung *Hexosamin* hat sich eingebürgert für jene namentlich bei Untersuchungen über Naturstoffe recht häufigen Fälle, in denen zwischen Glucosamin und Galaktosamin oder weiteren, vielleicht anwesenden aber noch unbekanntem Amino-hexosen nicht unterschieden werden kann oder soll. — Weniger

¹ In der angelsächsischen Literatur wird die Schreibweise Amino-deoxy statt Desoxy-amino vorgezogen. Vgl. Editorial Report on Nomenclature, J. chem. Soc. [London] 1952, 5110.

gebräuchlich sind die Synonyme „Chitosamin“ für Glucosamin und „Chondrosamin“ für Galaktosamin.

Wenn in der Ringform (Pyranose- oder Furanoseform) eines Zuckers nicht wie bei den eigentlichen Aminozuckern ein alkoholisches Hydroxyl durch NH_2 ersetzt ist, sondern das Hydroxyl der reduzierenden Halb-acetalgruppierung (Lactolhydroxyl), so hat man ein *Glykosylamin* vor sich. In Analogie zu den Glykosiden werden diese stickstoffhaltigen Zuckerderivate häufig *N-Glykoside* genannt, besonders wenn der Stickstoff noch einen Substituenten trägt. Die Bezeichnungen 1-Amino-aldose und Glykosimin für derartige Verbindungen sollten vermieden werden.

Synonym sind z. B. folgende sechs Benennungen:

<i>N</i> -Phenyl-glucosylamin	1-Phenylamino-glucose
Anilin- <i>N</i> -glucosid.	1-Desoxy-1-phenylamino-glucose
Glucose-anilid	Phenyl-glucosimin.

Wie bei den Osazonen, Phenylhydrazonen, Oximen und anderen stickstoffhaltigen Zuckerderivaten liegt eine wesentliche Bedeutung der Glykosylamine seit langem auf dem Gebiet der Trennung und Identifizierung von gewöhnlichen Zuckern. Sie sind daher Gegenstand der allgemeinen Kohlenhydratchemie; im Rahmen dieses Aufsatzes können sie keine systematische Berücksichtigung finden. Nur insoweit sie bei der Synthese von Aminozuckern oder bei der Diskussion der Amadori-Umlagerung wichtig sind, werden sie betrachtet werden. Einen ausführlichen Überblick haben kürzlich G. P. ELLIS und J. HONEYMAN (57) gegeben.

Die gleiche Einschränkung muß für die *Glykamine* und für die *Aminocyclite* gelten. Glykamin (z. B. Ribamin, Mannamin) ist eine Sonderbezeichnung für solche Zuckeralkohole, die eine Aminogruppe in 1-Stellung tragen. Man trifft Glykaminderivate in der Natur an (Lactoflavin); synthetisch sind sie durch Hydrierung von 1-Desoxy-1-amino-*ketosen* (Isoglykosaminen) leicht zugänglich. Aminocyclite sind aminosubstituierte Polyhydroxy-cyclohexane (Desoxy-amino-inosite). Hierher gehören die als Bausteine von Antibiotica aufgefundenen Monoaminocyclite (Inosamine) und Diaminocyclite (Streptamin).

Die vom Glucosamin abgeleitete Glykonsäure nennt man *Glucosaminsäure* — sie ist nicht zu verwechseln mit den Kondensationsprodukten aus Glucose und Aminosäuren („Glucosaminsäuren“, vgl. S. 865/66) —, die dem Glucosamin entsprechende Uronsäure wird als *Glucosaminuronsäure* bezeichnet, sofern man nicht die rationellen Namen 2-Desoxy-2-amino-gluconsäure bzw. -glucuronsäure vorzieht.

Wie oben erwähnt, existieren die Aminozucker in der Natur kaum in freier Form, vielmehr findet man sie, abgesehen von einigen Vorkommen in niedrigmolekularer, oligosaccharidischer Verknüpfung mit

anderen Zuckern, überwiegend als Bestandteil makromolekularer Baustoffe im Tierreich, in Pilzen und Bakterien, weniger in höheren Pflanzen. Und zwar trifft man sie hauptsächlich, außer im Chitin, in jener Klasse von kompliziert zusammengesetzten Naturstoffen an, die man wegen der schleimigen Beschaffenheit vieler ihrer Vertreter *Mucosubstanzen* (Mucoide) nennt (lat. mucus, Schleim).

Mucoproteine sind Eiweißkörper, die einen geringen Kohlenhydratgehalt aufweisen. Umgekehrt sollen hochpolymere Kohlenhydrate, die wenig Protein, Peptide oder Aminosäuren chemisch gebunden enthalten, *Mucopolysaccharide* genannt werden. In gleicher Weise teilt man die Kohlenhydrat-Lipoid-Komplexe ein in *Mucolipide*, bei denen das Lipoid überwiegt, und in *Lipopolysaccharide*, bei denen der Zuckeranteil vorherrscht.

Der Gebrauch des Begriffs Mucopolysaccharid in der Literatur ist nicht einheitlich, denn es werden vielfach nicht nur solche Kohlenhydrate darunter verstanden, die wie die Blutgruppensubstanzen Protein chemisch gebunden enthalten, sondern auch einfache Polysaccharide, die lediglich mit Proteinen örtlich vergesellschaftet auftreten und von diesen durch physikalische Methoden abgetrennt werden können (Hyaluronsäure, Chondroitinsulfat, Heparin). Wir möchten, dem Vorschlag von P. W. KENT und M. W. WHITEHOUSE (130) folgend, stickstoffhaltige Produkte rein polysaccharidischen Charakters, deren Stickstoffgehalt nur auf Aminozucker-Bausteine zurückzuführen ist, als *Aminopolysaccharide* bezeichnen. Dabei wollen wir uns nicht verhehlen, daß es in manchen Fällen schwierig sein wird, proteinhaltige Mucosubstanzen in dieses Schema einzuordnen, solange nämlich die chemische Homogenität nicht gesichert ist und die Bindungsverhältnisse zwischen den Bestandteilen nicht geklärt sind.

II. Nachweis, Bestimmung und Isolierung der Aminozucker.

A. Die Morgan-Elson-Reaktion.

Aminozucker können entweder wie N-freie Zucker nachgewiesen werden auf Grund des Reduktionsvermögens, das der Aldehyd- bzw. Lactol-Gruppierung innewohnt, oder wie andere Amine und Aminosäuren auf Grund der Reaktionen, die die NH_2 -Gruppe gibt. Von beiden Möglichkeiten macht man in geeigneten Fällen zur qualitativen und quantitativen Bestimmung Gebrauch. Da die Aminozucker jedoch in Naturstoffen zumeist mit anderen Zuckern und häufig mit Aminosäuren vergesellschaftet auftreten, ist es nicht möglich, sie dort ohne weiteres auf einfache Weise zu erkennen. Eine allgemein anwendbare, spezifische Reaktion zu ihrem Nachweis existiert nicht.

Wenn man sich indessen auf 2-Desoxy-2-amino-zucker beschränkt — und die beiden weitest häufigsten unter den stickstoffhaltigen Kohlenhydraten gehören in diese Reihe —, dann hat man in der *Farb-*

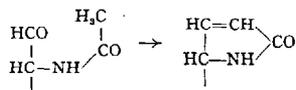
reaktion mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd ein wertvolles Hilfsmittel für Nachweis und Bestimmung in der Hand.

Im Jahre 1901 beobachtete F. MÜLLER, daß Pentaacetylglucosamin nach der Behandlung mit heißer, verdünnter Kalilauge auf Zusatz von salzsaurem *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (EHRlich's Reagens) eine intensive violettrote Färbung gibt. Glucosamin-hydrochlorid gibt diese Reaktion nicht. Wenn man jedoch zuvor mit Acetylaceton oder Acetessigester kondensiert, liefert auch das nichtacetylierte Glucosamin eine violettrote Farbreaktion mit EHRlich's Aldehyd (H. PAULY und E. LUDWIG 1922 (208)). Aufbauend auf diese Beobachtungen wurden colorimetrische Bestimmungsmethoden für *N*-acetylierte [MORGAN-ELSON-Reaktion (200)] und für freie, nichtacetylierte Hexosamine [ELSON-MORGAN-Reaktion (58)] entwickelt, welche große Bedeutung erlangt haben.

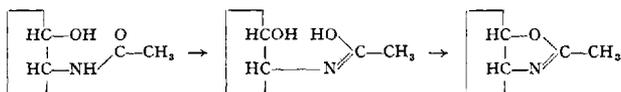
Der Mechanismus der MORGAN-ELSON-Reaktion war Gegenstand ausgiebiger Untersuchungen. Er interessiert nicht nur hinsichtlich der Farbstoffbildung als solcher und ihrer Beeinflussung durch Fremdstoffe, sondern vor allem auch im Hinblick auf die Strukturaufklärung von stickstoffhaltigen Oligo- und Polysacchariden. Denn die MORGAN-ELSON-Reaktion ist zweifellos eine der meistgebrauchten Proben auf dem Gebiet der hexosaminhaltigen, physiologisch bedeutsamen Kohlenhydrate, ähnlich wie dies für die Ninhydrin-Reaktion der Aminosäuren auf dem Eiweißgebiet gilt. Aus dem positiven oder negativen Ausfall der Probe bei natürlichen Materialien oder deren chemischen und enzymatischen Abbauprodukte werden nicht selten konstitutive Folgerungen gezogen.

Allen bisherigen Anschauungen über die Natur des Chromogens (λ_{\max} 220 bis 250 $m\mu$), das mit EHRlich's Aldehyd zum Farbstoff (λ_{\max} 550 und 590 $m\mu$) kuppelt, war gemeinsam, daß die Acylamino-Gruppe an der Bildung eines heterocyclischen Ringsystems beteiligt sein sollte. Sie stellten sich wie folgt dar (130):

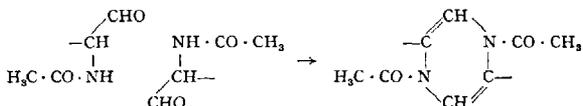
a) Bildung eines Pyrrolinderivates



b) Bildung eines Oxazolinderivates



c) Bildung eines Pyrazinderivates



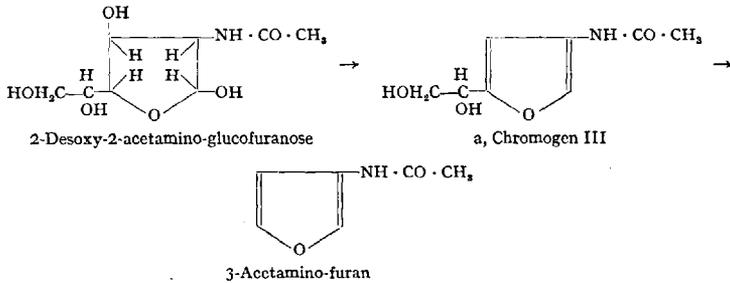
Gegen alle diese Formulierungen sind Einwände erhoben worden. Sie sind experimentell nicht hinlänglich begründet; insbesondere liegen ihnen keine Untersuchungen an einheitlichen Substanzen zugrunde.

R. KUHN und G. KRÜGER haben die MORGAN-ELSON-Reaktion erneut untersucht (161), (162). Während bereits P. G. STANLEY (237) die Bildung von *zwei* Chromogenen bemerkt hatte, stellten sie fest, daß bei der Einwirkung von heißer 0,05 *n* Na₂CO₃-Lösung auf *N*-Acetyl-glucosamin *drei* papierchromatographisch unterscheidbare Chromogene (I, II, III) entstehen, von denen das Chromogen I unter den angeführten Bedingungen stark überwiegt. Aber nicht nur mit wäßrigem Alkali oder mit basischem Ionenaustauscher, sondern auch durch bloßes Erhitzen auf 100 bis 160° in den verschiedensten Lösungsmitteln wie Pyridin, Collidin, Benzylalkohol, Dimethylformamid, Acetanhydrid, ja sogar in reinem Wasser, kann man die gleichen Chromogene, zum Teil in guter Ausbeute erhalten. Alkali scheint somit für die Reaktion nicht unbedingt nötig zu sein, sondern nur beschleunigend zu wirken. Durch längeres Kochen von *N*-Acetylglucosamin in Pyridin gewinnt man ein Gemisch, in dem Chromogen III den Hauptbestandteil ausmacht.

Mittels chromatographischer Methoden gelang die Isolierung und Reindarstellung aller drei Chromogene in präparativem Maßstab (Ausbeuten 20 bis 40% an den Chromogenen I und III, Chromogen II entsteht nur in geringer Menge). Sie sind optisch aktiv. Die Chromogene II und III wurden kristallisiert erhalten, I bisher nur als Sirup. Das IR-Spektrum aller drei Komponenten zeigt die charakteristischen Banden der unveränderten —NH—CO-Gruppe des Acetylglucosamins bei 6,0 und bei 6,45 μ . Die letztgenannte Bande sollte bei einer —NH—CO-Gruppe, die Bestandteil eines Fünfringes ist, fehlen. Die obigen Formulierungen eines Chromogens als Oxazolin-, Pyrrolin- oder Pyrazin-Derivat, die entweder überhaupt keine Acetamino-Gruppe oder nur eine im Ring gelegene aufweisen, sind somit wenig wahrscheinlich.

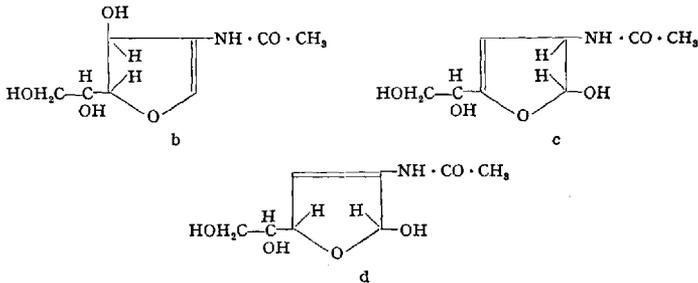
Die isolierten Chromogene geben mit EHRLICHS Reagens intensiv violettrote Färbungen. Chromogen I enthält eine, Chromogen III zwei hydrierbare Doppelbindungen. Nach der Hydrierung ist die EHRlich-Reaktion negativ. Zufolge der Analyse entsteht I aus *N*-Acetyl-glucosamin durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser, III durch Austritt von 2 Mol. Wasser. Durch Erhitzen im Vakuum oder in höhersiedenden Lösungsmitteln auf 100° geht I in III über, wobei der Weg offenbar nicht über II führt. Destillation des Chromogengemisches im Hochvakuum bei 140° liefert ein kristallisiertes, optisch inaktives, EHRlich-positives Abbauprodukt, das als 3-Acetamino-furan erkannt wurde. KUHN und KRÜGER haben diese bisher unbekannte Verbindung mit einem Präparat identifiziert, das sie ausgehend von Furan-carbonsäure-(3) synthetisierten (161). Sie kommen somit zur Anschauung, daß

sich die Chromogenbildung aus der *Furanoseform* des *N*-Acetyl-glucosamins vollzieht. Dem kristallisierten Chromogen III erteilen sie die Konstitution eines 3-Acetamino-5-(α, β -dihydroxyäthyl)-furans (a), die durch Vollsynthese bestätigt werden konnte (162).



Wie Formel a lehrt, ist das C-Atom 5 das einzige noch verbliebene optisch aktive Zentrum des Moleküls. Man mußte daher erwarten, daß sich aus *N*-Acetyl-*D*-galaktosamin das gleiche Chromogen III bilden wird. In der Tat hat sich diese Erwartung bestätigen lassen durch Gewinnung von kristallisiertem Chromogen III (20% d. Th.), das in jeder Hinsicht mit der aus Acetylglucosamin erhaltenen Verbindung identisch ist (162).

Für die Chromogene I und II können folgende Strukturen (b—d) in Betracht gezogen werden, zwischen denen eine Entscheidung noch weiterer Arbeit bedarf.



Diese neue Theorie erklärt zwanglos die teils länger bekannten, teils neu aufgefundenen Einflüsse, die Substituenten am Acetylglucosamin-Molekül ausüben. Die alkalistabilen, pyranosiden Alkyl- und Arylglykoside des *N*-Acetyl-glucosamins liefern kein Chromogen, da sie im Gegensatz zum freien Zucker nicht in die Furanoseform übergehen können. Das Unvermögen dieser Glykoside, die MORGAN-ELSON-Reaktion zu geben, hat lange Zeit eine irreführende Rolle nicht nur in bezug auf die Natur des Chromogens gespielt. Auch manche Schlüsse hinsichtlich der Konstitution von Oligo- und Polysacchariden, die man aus der Farbreaktion gezogen hat, beruhten darauf. Es sind neuerdings

zahlreiche Oligosaccharide bekannt geworden, die die Farbreaktion geben, obwohl der Acetylglucosamin-Baustein darin pyranosidisch verknüpft ist. Die Erklärung dafür liegt in der Alkalilabilität derartiger Glykoside und wird auf S. 891—895 näher besprochen werden.

Daß die Acetaminogruppe bei der Chromogenbildung unverändert bleibt, steht im Einklang mit bisher schwierig erklärbaren Beobachtungen: Es können sich statt Acetyl auch ganz andere, verschiedenartige Substituenten wie Benzoyl, Formyl, Carboäthoxy, Trimethylacetyl, *p*-Toluolsulfonyl, Methyl, Isopropyl und andere am Stickstoff befinden; an die Stelle der Acetaminogruppe kann der Ureido- oder ein Aminosäure-Rest treten.

In 3-Stellung substituiertes *N*-Acetylglucosamin unterliegt auffallenderweise der Chromogenbildung sehr viel leichter als *N*-Acetylglucosamin selbst (147). Das erste Beispiel hierfür war das von R. KUHN, A. GAUHE und H. H. BAER (146), (139) erhaltene Disaccharid 3- β -D-Galaktopyranosyl-*N*-acetyl-D-glucosamin, das mit 0,025 *n* Sodalösung schon in der Kälte innerhalb weniger Minuten in Galaktose und Chromogen I zerfällt (vgl. auch S. 893). Ähnlich, wenn auch etwas weniger leicht, bildet 3-*O*-Methyl-*N*-acetyl-D-glucosamin unter Abspaltung von Methanol Chromogen I (147). Unter Standardbedingungen (3) gibt es eine Farbstärke, die 1,6mal, die 3,6-Di-*O*-methyl-Verbindung eine solche, die 1,4mal so groß ist wie diejenige aus Acetylglucosamin (119). Pentaacetylglucosamin gibt in methanolischer Lösung mit Bariummethylat oder Bariumhydroxyd ebenfalls schon in wenigen Minuten in der Kälte reichlich Chromogen (überwiegend I neben II und III). Etwa die Hälfte des Pentaacetats wird jedoch in gewöhnlicher Weise zu Acetylglucosamin verseift, das dann nicht oder nur sehr langsam weiter reagiert. Diese Tatsachen sprechen dafür, daß bei der Chromogenbildung primär eine Doppelbindung zwischen C-3 und C-4 (Formel c) oder zwischen C-3 und C-2 (Formel d) entsteht. Gleichfalls zugunsten dieser beiden Cyclohalbacetalformeln läßt sich anführen, daß das Chromogen I FEHLINGSche Lösung reduziert (Chromogen III ist nicht reduzierend).

Während also die genannten Substituenten in 3-Stellung — offenbar weil Galaktose, Methylalkohol und Essigsäure leichter aus der Furanosemolekel eliminiert werden als Wasser — die Chromogenbildung begünstigen, blockiert sie ein alkalisch unverseifbarer Substituent in 4-Stellung völlig. 4- β -D-Galaktopyranosyl-*N*-acetyl-D-glucosamin, *N,N'*-Diacetyl-chitobiose, 3,4,6-Trimethyl-, 4,6- und 3,4-Dimethyl- sowie 4-Monomethyl-*N*-acetyl-D-glucosamin und die entsprechenden Methyläther des D-Galaktosamins sind MORGAN-ELSON-negativ (147), (119). Der erste Schritt der Chromogenbildung, der Übergang in die Furanoseform mit dem Lactolring vom C-1 zum C-4, ist ihnen verschlossen.

Das Hydroxyl am C-Atom 6 ist für die Chromogenbildung belanglos. Es kann substituiert sein (vgl. S. 893) oder auch gänzlich fehlen (147), (119). *N*-Acetyl-*L*-rhamnosamin (144a) und *N*-Acetyl-*D*-xylosamin (269) zeigen daher die Farbreaktion ebenfalls.

3-Desoxy-3-acetamino- und 6-Desoxy-6-acetamino-hexosen erwiesen sich als MORGAN-ELSON-negativ (267).

Ebenso wie die MORGAN-ELSON-Reaktion ist auch die ELSON-MORGAN-Reaktion, also die beim Zusatz von Acetylaceton stattfindende Chromogenbildung des freien, nicht acetylierten Glucosamins, von ziemlich komplexer Natur. Auch hier werden mehrere Chromogene gebildet (231). Lage und Höhe der Absorptionsbanden der Farbstoffe, die sich mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd bilden, variieren erheblich mit den Reaktionsbedingungen wie p_{H} , Dauer des Erhitzens, Anwesenheit von Fremdstoffen und dergleichen. Über den Reaktionsmechanismus und die Konstitution der Chromogene ist noch nichts bekannt geworden. Gleichwohl hat sich die Farbreaktion seit ihrer Entdeckung zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen colorimetrischen Bestimmung der Hexosamine außerordentlich bewährt, und bei Berücksichtigung der in der Folgezeit ausgearbeiteten Modifikationen und empfohlenen Vorichtsmaßregeln kann sie als sehr verlässliche Methode gelten.

B. Colorimetrische Bestimmungsmethoden.

G. BLIX (24), B. SCHLOSS (231), J. E. STANIER und Mitarbeiter (121), N. F. BOAS (25), R. BELCHER und Mitarbeiter (18) sowie zuletzt C. J. M. RONDLE und W. T. J. MORGAN (221) haben analytische Arbeitsvorschriften zur Colorimetrie der Hexosamine angegeben, die alle auf die ursprüngliche Methode von ELSON und MORGAN (58) zurückgehen. Die Bestimmung kann mit Hexosaminmengen von etwa 5 bis 150 μg pro cm^2 durchgeführt werden. Die Extinktionen werden bei 512 $\text{m}\mu$ (231) oder bei 530 $\text{m}\mu$ (221) gemessen. Glucosamin und Galaktosamin geben nahezu gleiche Farbintensitäten. Bei der Analyse biologischen Materials ist zu beachten, daß durch größere Mengen stickstofffreier Zucker, insbesondere in Gegenwart von Aminosäuren, merklich höhere Hexosaminwerte vorgetäuscht werden können (Aminosäuren allein stören nicht) (101), (103), (104), (76). BOAS weist darauf hin, daß sich die Absorptionsspektren der störenden Farbstoffe von dem durch Hexosamine bedingten in charakteristischer Weise unterscheiden, wenn die Reaktion nach der von ihm angegebenen Vorschrift ausgeführt wird. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, die Abtrennung der störenden chromogenbildenden Substanzen, die mit Hilfe von Dowex-50-Ionenaustauscher gelingt, messend zu verfolgen. — W. R. SMITHIES (235) umgeht die Schwierigkeiten, die durch Begleitsubstanzen verursacht

werden, indem er die Analysenprobe *N*-acetyliert und danach die quantitative MORGAN-ELSON-Bestimmung durchführt, die durch Zucker und Aminosäuren nicht beeinträchtigt wird. Des gleichen Verfahrens bedienen sich S. ROSEMAN und I. DAFFNER (226). Auf Grund der Tatsache, daß *N*-Acetyl-galaktosamin nur 23% der Farbstärke von *N*-Acetyl-glucosamin ergibt (3), (235) — im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den nichtacetylierten Hexosaminen —, können die beiden Aminozucker nebeneinander mittels einer Differenzmethode bestimmt werden (226). Eine sorgfältige Überprüfung seiner ursprünglichen *N*-Acetyl-hexosamin-Bestimmung (200) hat MORGAN mit AMINOFF und WATKINS (3) durchgeführt, und der schon von diesen Autoren beobachtete Effekt der Farbverstärkung durch Boratpuffer wurde von L. F. LELLOIR und Mitarbeitern (219) zu einer Modifikation der Methode benutzt.

Bei den nichtacetylierten Hexosaminen wird die Farbintensität durch Boratzusatz — in überraschendem Gegensatz zu den Acetaminohexosen — vermindert, und zwar beim Glucosamin um 75%, beim Galaktosamin um 50%. Auf diese Beobachtung aufbauend hat auch M. V. TRACEY (249) eine Differenzmethode zur Bestimmung der beiden Zucker angegeben.

Eine weitere Möglichkeit zur quantitativen Glucosaminanalyse besteht in alkalischer Desaminierung und colorimetrischer Messung des freigesetzten Ammoniaks mit NESSLERS Reagens. Da Glucosamin mit halbgesättigter Kaliumcarbonatlösung bei 5° innerhalb der Zeit, die zur Ammoniakfreisetzung aus Ammonsalzen benötigt wird, noch nicht reagiert, können letztere vor der Bestimmung eliminiert werden (248).

Z. DISCHE und E. BORENFREUND (50) bestimmen Hexosamine auf Grund der orangefarbenen Farbreaktion, die ihre mit salpetriger Säure entstandenen Desaminierungsprodukte mit Indol liefern. — Auch mit Ninhydrin lassen sich Aminozucker colorimetrisch bestimmen (56), (199). Schließlich wurden die *N*-2,4-Dinitrophenyl-hexosamine (5) sowie ihre mit Natriumborhydrid erhaltenen Reduktionsprodukte, die Dinitrophenylamino-hexite (171), zur Trennung und colorimetrischen Bestimmung herangezogen.

C. Chromatographie.

Der papierchromatische Nachweis von Aminozuckern ist mit den üblichen Lösungsmittelsystemen und Sprühreagenzien für Kohlenhydrate zwar in manchen Fällen möglich, birgt aber eine Reihe von Schwierigkeiten. Die Aminozucker-hydrochloride zeigen niedrige R_F -Werte, neigen zur Schwanzbildung und geben z. B. mit Anilinhydrogenphthalat nur blasse Flecke. Glucosamin und Galaktosamin werden durch die meisten Lösungsmittelgemische nicht oder nur unvollständig voneinander getrennt. Für die häufig angewandte Indizierung mit

EHRLICHs Aldehyd (nach Vorbehandlung mit Alkali, bzw. Alkali und Acetylaceton), die auf reinen Zuckerchromatogrammen ausgezeichnete Dienste leistet, gelten die gleichen Einschränkungen wie bei der Colorimetrie, sobald etwa Pyrrol- oder Indolderivate oder Aminosäuren zugegen sind. Man hat daher alsbald nach spezifischen chromatographischen Methoden gesucht.

Ein erster Fortschritt war die Anwendung von Hexosamin-2,4-dinitrophenyl-Derivaten, die Trennungen auf Papier (129) sowie auf Kieselsäure-Säulen (5), (171) ermöglichte. Als SCHIFFSche Base mit 2-Hydroxynaphthaldehyd konnte Glucosamin ebenfalls an Kieselsäure-Säulen chromatographiert werden; hydrolytische Zerlegung der Hydroxynaphthyliden-Verbindung lieferte sehr reines Glucosamin.

Die interessante Methode von S. GARDELL (75) beruht auf der Oxydation der Hexosamine mit Ninhydrin. Dabei werden das C-Atom 1 und der Stickstoff des 2-Desoxy-2-amino-zuckers gleichzeitig abgespalten und die resultierenden Pentosen — Arabinose aus Glucosamin und Lyxose aus Galaktosamin — chromatographisch identifiziert. Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens erhellt daraus, daß Mengen bis herab zu 10 µg des einen Aminosuckers (allein oder im Gemisch mit der 10fachen Menge des anderen) selbst in Gegenwart von 17 verschiedenen Zuckern und Aminosäuren (je 20 µg) sicher nachgewiesen werden konnten (241). Da aus Glucosamin auf dem Wege seines Abbaus zu Arabinose ein Zwischenprodukt gebildet wird, das gleichfalls chromatographisch erfaßbar ist, so läßt sich der Aminosucker auch dann identifizieren, wenn er von vornherein von Arabinose begleitet wird [Entsprechendes gilt für Galaktosamin (241)]. Auch auf Amino-oligosaccharide ist die Methode schon angewandt worden (279).

Die bisher genannten Verfahren bedienen sich chemischer Abwandlungen der Hexosamine, wobei diese in für die Chromatographie geeignete Verbindungen überführt werden. Oft wird es aber erwünscht sein, die Aminosucker ohne derartige Veränderungen chromatographisch zu trennen. Falls dies gelingt, bietet sich die Möglichkeit direkter quantitativer Untersuchungen etwa von kompliziert zusammengesetzten Naturstoffhydrolysaten, ohne daß man die Unsicherheiten vorheriger chemischer Maßnahmen in Kauf nehmen muß. Zur Isolierung und Konstitutionsaufklärung nativer Amino-oligosaccharide sind chromatographische Methoden unentbehrlich, die dem Chemiker diese Naturstoffe in ihrer ursprünglichen Gestalt in die Hand geben. Mannigfache Erfolge in diesen Richtungen wurden in letzter Zeit erzielt und sollen im folgenden besprochen werden.

Die papierchromatographische Trennung und Identifizierung der Hexosamine gestaltet sich besonders schwierig, wenn Urnsäuren zugegen sind, weil dadurch die verschiedenartigsten gegenseitigen

Störungen auftreten können. Da nun gerade Kombinationen dieser beiden Verbindungstypen in der Natur außerordentlich verbreitet sind, vor allem in den Gerüst- und Schleimsubstanzen des Tierkörpers und in Bakterien, ist die Lösung dieses Problems von großem Interesse. H. MASAMUNE (183) hat sich mehrfach damit befaßt und Trenngemische angegeben, mit denen der qualitative Nachweis von Glucosamin und Galaktosamin nebeneinander und in Gegenwart von Uronsäuren möglich ist (z. B. Butylacetat/Essigsäure/Äthanol/Wasser = 3:2:1:1). — W. J. PAYNE und R. J. KIEBER (209) chromatographieren Glucosamin neben Galakturonsäure, Glucosaminsäure und anderen Zuckern. Sie verwenden das System Butanol/Pyridin/Wasser = 3:2:1,5; die Indizierung erfolgt mit Ninhydrin. — Kombinierte Papierchromatographie und Papierelektrophorese von Hexosamin- und Aminosäure-haltigen Hydrolysaten führten R. CONSDEN, L. E. GLYNN und W. M. STANIER durch (42).

F. G. FISCHER und H. DÖRFEL (64) haben zur Trennung von Uronsäuren ein Lösungsmittelgemisch entwickelt (Pyridin/Äthylacetat/Wasser/Essigsäure = 5:3:3:1), das sich auch für Hexosamine (65) und für methylierte Zucker (143) hervorragend bewährt hat. Die Trennung von Glucosamin und Galaktosamin gelingt so gut, daß quantitative Bestimmungen auf dem Papier möglich sind. F. G. FISCHER und H. J. NEBEL (65) bedienen sich hierzu der Formazan- und der Ninhydrinmethode (63), (62), die sich in ihrer Brauchbarkeit gegenseitig ergänzen. Bei Hexosaminmengen von 5 bis 20 µg beträgt die mittlere Streuung der gefundenen Werte 1 bis 4%.

Zur Papierchromatographie *acetylglucosaminhaltiger* Oligosaccharide erwiesen sich die Lösungsmittelsysteme von S. M. PARTRIDGE (207) (Butanol/Essigsäure/Wasser = 5:1,5:3,5) und von M. A. JERMYN und F. A. ISHERWOOD (120) (Äthylacetat/Pyridin/Wasser = 2:1:2) als sehr geeignet (177), (261), (146), (143).

Schließlich sei noch ein Nachweisverfahren für nichtreduzierende, *N*-acetylierte Aminozucker-Derivate, wie z. B. Methyl-*N*-acetylglucosaminid und Acetamino-sorbit erwähnt, die auf Ninhydrin oder Anilinthalal nicht ansprechen. Die Chromatogramme werden in eine Chloratmosphäre gebracht, wodurch die Acetamino-Verbindungen am Stickstoff chloriert werden. Die gebildeten Chloramine liefern mit Benzidin (in Gegenwart von etwas Kaliumjodid) intensiv blaue Flecke (135), (163). Natürlich werden auch Aminosäuren, Peptide und Proteine von dieser Färbemethode erfaßt (230), (217).

Die präparative Trennung und Reinigung von Aminozuckern geschieht heute vielfach an Ionenaustauscher-Säulen. Mit ihrer Hilfe ist es leicht, die basischen Kohlenhydrate von den neutralen quantitativ abzuscheiden. Aber auch verschiedene Hexosamine lassen sich auf

Grund ihrer abgestuften Adsorbierbarkeit und Eluierbarkeit voneinander sowie von Salzen, Aminosäuren und Uronsäuren trennen.

Die Anwendung dieser Technik geht auf K. FREUDENBERG (72) zurück, der schon vor 15 Jahren bei seinen klassischen Arbeiten über Blutgruppensubstanzen die Auftrennung von Glucosamin-Aminosäure-Gemischen an Wofatit beschrieb. — S. GARDELL (74) und J. E. EASTOE (56) fraktionierten Glucosamin und Galaktosamin am Kationenaustauscher Dowex-50, W. T. J. MORGAN (222) empfiehlt Zeocarb 225, K. HEYNS (92) benützt Lewatit S 100 zur Isolierung von Glucosamin, und S. ROSEMAN (227) gibt eine Darstellungsvorschrift für Galaktosamin aus Chondroitinsulfat an, die die Anwendung von Dowex-1 und Dowex-50 umschließt. R. KUHN und Mitarbeiter (156), (144) verwenden Amberlite IR-120, um das bei ihren Hexosamin-Synthesen (vgl. S. 837) als Nebenprodukt anfallende Ammoniumchlorid vom Aminozuckerhydrochlorid abzutrennen. N. HIYAMA (97) konnte am gleichen Harz ein Pseudomucin-Präparat fraktionieren und so Galaktosamin neben Glucosamin kristallisiert erhalten. — Die von K. MEYER (261) durch enzymatischen Abbau aus Hyaluronsäure erhaltenen Oligosaccharide, die aus Acetylglucosamin und Glucuronsäure bestehen, wurden an Dowex-1-Säulen durch abgestufte Elution mit Ameisensäure getrennt.

Die *N-Acetyl*-aminozucker gleichen in ihren chromatographischen Eigenschaften weitgehend den neutralen Kohlenhydraten, und daher lassen sich die für diese geeigneten Methoden unschwer auf jene übertragen. So wurden von R. KUHN und Mitarbeitern die Oligosaccharid-Gemische der Frauenmilch, Partialhydrolysate verschiedener Herkunft sowie synthetische Präparate an Kohle-Celite-Säulen und an Cellulose-Säulen in ihre Komponenten zerlegt, was zur Reindarstellung zahlreicher Acetamino-oligosaccharide führte (vgl. Abschnitt IV)

Zum Abschluß der Ausführungen über die analytische Methodik auf dem Hexosamingebiet soll auf die besondere Reaktivität hingewiesen werden, durch welche die freien Aminozucker, wie sie etwa in Naturstoff-Hydrolysaten vorliegen, ausgezeichnet sind im Vergleich zu den stickstofffreien Zuckern oder zu den Acetamino-Zuckern.

Während *reines* Glucosamin in salzsaurer Lösung sehr beständig ist — vierstündiges Erhitzen in 7 *n* HCl auf 100° führt zu einem Verlust von 5% — ist das Eindampfen solcher Lösungen zur Trockne in Gegenwart anderer Zucker mit viel erheblicheren Verlusten verbunden, selbst wenn man bei niedriger Temperatur arbeitet. F. G. FISCHER und H. J. NEBEL (65), die diese Verhältnisse eingehend untersucht haben, geben genaue Vorschriften für die Hydrolyse aminozuckerhaltigen Materials und für die Vorbereitung der Hydrolysate zur Analyse.

Besondere Vorsicht ist mit freien Aminozuckern in neutralem oder alkalischem Bereich geboten. Glucosamin ist in derartiger Lösung,

wie K. HEYNS ausführlich gezeigt hat, autoxydabel und unterliegt mannigfachen Abbaureaktionen, die durch Anwesenheit von Phosphat noch begünstigt werden. Dies ist namentlich zu beachten bei der Beurteilung biochemischer Versuche über die Verwertung von Glucosamin durch Mikroorganismen oder bei ähnlichen Versuchsanordnungen unter physiologischen Bedingungen (91).

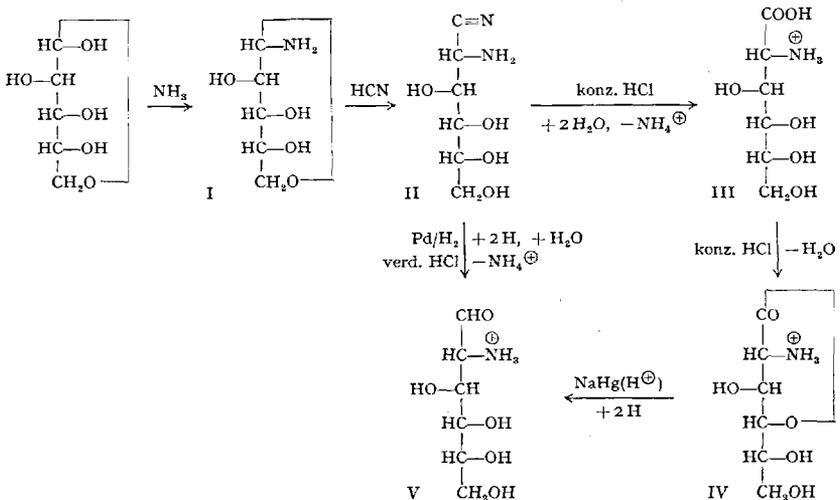
Proteine nehmen in schwach alkalischer Lösung Glucosamin auf (191); ferner reagieren sie mit diesem beim Eintrocknen und Aufbewahren an feuchter Luft, selbst wenn die Ausgangslösung schwach sauer (p_H 6,3) war (166).

III. Monosaccharide.

A. Glucosamin und Galaktosamin.

1. Aminosucker-Synthesen.

Seit EMIL FISCHERS Glucosaminsynthese (60), (61) hat es bis in die jüngste Zeit keine grundsätzlichen Fortschritte auf dem Gebiet der Synthese von Hexosaminen gegeben. FISCHER hat damals D-Arabinose durch Umsetzung mit Ammoniak in D-Arabinosylamin („Arabinosimin“, I) verwandelt. Aus diesem erhielt er in etwa 1-proz. Ausbeute das Glucosamin (als „Phenylcyanatglucosamin“ isoliert), indem er Cyanwasserstoff addierte, das α -Amino-nitril II mit konzentrierter Salzsäure zur α -Amino-carbonsäure III verseifte und weiterhin in das entsprechende α -Amino-lacton IV überführte, das er mit Natriumamalgam in saurer Lösung zum Aminosucker V reduzierte.

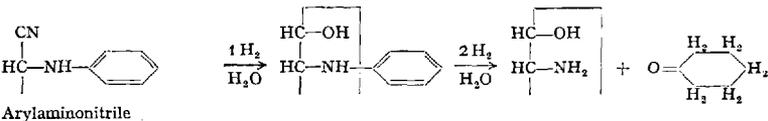
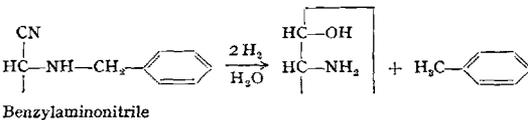
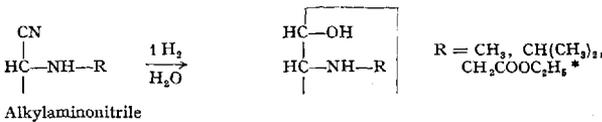
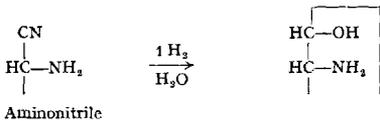


Nach diesem Vorbild hat P. A. LEVENE (173) das D-Galaktosamin aus D-Xylose aufgebaut. Die Ausbeute dürfte ebenfalls nur sehr gering

gewesen sein, zumal eine mühevollere Trennung der beiden epimeren Aminosäuren, die aus der Xylose erhalten wurden, vonnöten war. Auf dem gleichen Wege erhielt K. FOLKERS (132), ausgehend von L-Arabinose und Methylamin, das N-Methyl-L-glucosamin, welches er zur Identifizierung des Aminozuckers aus Streptomycin benötigte, in einer Ausbeute von 0,3% der Theorie.

Einen interessanten Weg zur Synthese des D-Galaktosamins beschritten S. P. JAMES, F. SMITH, M. STACY und L. F. WIGGINS (111), indem sie Ammoniak auf 1.6:2.3-Dianhydro-β-D-talose einwirken ließen. Sie haben mit ihrer Arbeit die Konfiguration des natürlichen Chondrosamins, die bis dahin noch nicht endgültig gesichert war, eindeutig geklärt. Der präparative Wert der Synthese ist aber beschränkt wegen der schwierigen Zugänglichkeit der Ausgangsprodukte.

R. KUHN und W. KIRSCHENLOHR (155), (156), (157) haben in neuester Zeit die FISCHERSche Synthese zu einem präparativ leicht gangbaren, allgemeinen Verfahren ausgearbeitet, das es gestattet, zahlreiche Aminozucker in vorzüglichen Ausbeuten darzustellen. Das Verfahren beruht auf der katalytischen Halbhydrierung des Aminonitrils II, die unmittelbar zum Aminozucker-hydrochlorid V führt. Die Hydrierung erfolgt bei Zimmertemperatur unter Normaldruck in schwach saurer Lösung. An Stelle von drei Schritten ist nur noch einer nötig, um V aus II zu erhalten; an Stelle von konzentrierter Salzsäure genügt verdünnte, und zwar 1 Mol zur Überführung des Nitril-Stickstoffs in Ammoniumchlorid und 1 Mol zur Bildung des Aminozucker-hydrochlorids. Die Vermeidung konzentrierter Säure hat es ermöglicht, die Methode auf Derivate mit glykosidischen Bindungen zu übertragen (vgl. S. 888).



* Wird bei der Reaktion zu CH₂COOH verseift.

Besondere Bedeutung kommt der Wahl des Amins zu, das zum Aufbau des α -Amino-nitrils angewandt wird. An die Stelle von Ammoniak können aliphatische Amine treten. Auf diese Weise wurden *N*-Methyl-L-glucosamin, *N*-Isopropyl-L-glucosamin und *N*-Carboxymethyl-D-glucosamin dargestellt (144). Aber auch Benzylamino- und Arylamino-nitrile werden durch Halbhhydrierung in die Aminozucker umgewandelt. Bei ersteren wird mittels eines zusätzlichen Mols Wasserstoff die Benzylgruppe als Toluol abgespalten. Die Arylamino-nitrile nehmen unter den angewandten Bedingungen zwei zusätzliche Mole Wasserstoff auf, wobei die Aryl-Reste als Cyclohexanone abgespalten werden. Das als Zwischenprodukt auftretende *N*-Aryl-hexosamin läßt sich isolieren, wenn man die Hydrierung nach Aufnahme von 1 H₂ abbricht.

Tabelle 1. Halbhhydrierung verschiedener Aminonitrile (156).

Aminonitril aus L-Arabinose	Ausbeute an L-Glucosamin · HCl
Amino-	65–74 % d. Th.
Benzylamino-	70–75 % d. Th.
Phenylamino-	68 % d. Th.
<i>p</i> -Tolylamino-	65–71 % d. Th.

Die Ausbeuten an Aminozucker sind in einigen Fällen ziemlich unabhängig davon, ob man Amino-, Benzylamino- oder Arylamino-nitrile hydriert (Tabelle 1), und auch die Hydrierungsgeschwindigkeiten variieren nicht allzu stark. Andererseits gibt es Fälle, bei denen ein

bestimmtes Amin den Vorzug zum Aufbau des zu hydrierenden Aminonitrils verdient, weil das entsprechende Glykosylamin des Ausgangszuckers besonders kristallisationsfreudig ist. Dann erübrigt sich die Isolierung dieses Zuckers als solchen, den man z.B. durch RUFFSchen oder WOHLschen Abbau aus einem Homologen darstellen muß. Man scheidet vielmehr aus dem Rohprodukt eines solchen Abbaus durch Zufügen der geeigneten Base das kristallisierte Glykosylamin ab, an das ohne weiteres Blausäure addiert werden kann.

Bei der Synthese des *D*-Galaktosamins (157) führt die Anwendung des Benzylaminonitrils aus *D*-Lyxose nicht zum Ziel. Statt der erwarteten 2 Mole H₂ wird nur eines aufgenommen, und man erhält statt des Aminozuckers in der Hauptsache *D*-Galaktosaminsäure. Das abweichende Verhalten wird auf Grund des IR-Spektrums des Nitrils darauf zurückgeführt, daß dieses, im Gegensatz zum Analogen aus der Glucosaminreihe, als cyclisches Iminolacton (VI) vorliegt. Die

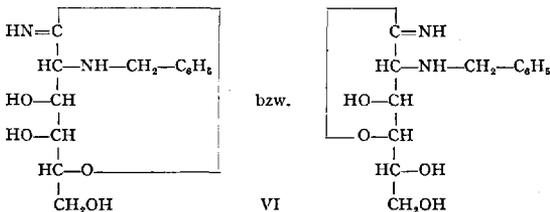


Tabelle 2. Aminonitrile und durch Halbhydrierung dargestellte Aminozucker.
R. KUHN u. Mitarbeiter (144), (155), (156), (157).

Aminonitril	Schmp.	$[\alpha]_D^{20}$ ^{a)}	Ausbeute ^{b)}	Aminozucker	$[\alpha]_D^{20}$ ^{c)}	Ausbeute ^{d)}
L-Glucosaminsäure-nitril	101–103°		54	L-Glucosaminhydrochlorid	– 72,3°	65–74
N-Phenyl-L-glucosaminsäure-nitril	150–152°	– 155°	84–90	L-Glucosaminhydrochlorid		68
				N-Phenyl-L-glucosaminhydrochlorid	– 71°	33
N-p-Tolyl-L-glucosaminsäure-nitril	155–156°	– 148°	85–90	L-Glucosaminhydrochlorid	– 70,5°	65–71
N-Benzyl-L-glucosaminsäure-nitril	130–132°	– 16,3°	79–85	L-Glucosaminhydrochlorid	– 70,3°	70–75
				L-Mannosaminhydrochlorid	+ 4,7° (5-proz. HCl)	6,5
N-Benzyl-D-glucosaminsäure-nitril	130–131°		81–86	D-Glucosaminhydrochlorid	+ 72°	61–64
				D-Mannosaminhydrochlorid	– 5° (5-proz. HCl)	0,9
N-Benzyl-D-galaheptosaminsäure-nitril	131–133°	– 13°	70	D-Galaheptosaminhydrochlorid	– 66,7°	56–61
D-Galaktosaminsäure-nitril	107–109°	0° → neg.	~ 50	D-Galaktosaminhydrochlorid	+ 93,3°	64–70
N-Phenyl-D-galaktosaminsäure-nitril	117–119°	+ 180°	60–67	D-Galaktosaminhydrochlorid	+ 91,5°	30–35
N-Phenyl-D-talosaminsäure-nitril (?)	125–128°	linksdrehend	22–24	D-Talosaminhydrochlorid (?)		
N-Benzyl-D-galaktosaminsäure-nitril		– 80° → – 12°		kein D-Galaktosaminhydrochlorid; D-Galaktosaminsäure	– 32,7°	38–41
N-Methyl-L-glucosaminsäure-nitril	102° (96°)	e)	46–50	N-Methyl-L-glucosaminhydrochlorid	– 90°	75
N-Isopropyl-L-glucosaminsäure-nitril	110–112°	e)	59–62	N-Isopropyl-L-glucosaminhydrochlorid	– 83°	59
N-Carboxymethyl-D-glucosaminsäure-nitril	111–112°	+ 36°	55–60	N-Carboxymethyl-D-glucosamin	+ 80°	33

a) In Pyridin.

b) % d. Th., bezogen auf Zucker.

c) Enddrehung in Wasser.

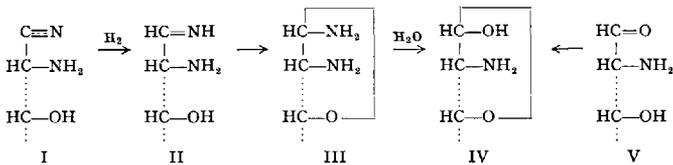
d) % d. Th., bezogen auf Aminonitril.

e) Diese Verbindung zeigt eine eigentümliche Drehungsänderung. Die Drehung durchläuft ein Maximum, dann ein Minimum, um schließlich wieder anzusteigen.

Iminogruppe fällt schon durch verdünnte Säuren der Hydrolyse anheim, noch bevor Hydrierung eintritt. Dagegen eignet sich das Phenylaminonitril, oder, noch besser, das gewöhnliche Aminonitril, gut zur Darstellung des Galaktosamins (Ausbeuten 30 bis 35 bzw. 64 bis 70% der Theorie).

Die in Tabelle 2 aufgeführten Aminozucker sind von R. KUHN und Mitarbeitern nach dem Verfahren der Halbhydrierung dargestellt worden.

Der Reaktionsmechanismus der Bildung von Aminozuckern aus den Aminonitrilen ist noch nicht in allen Einzelheiten geklärt, jedoch wird folgender Weg für wahrscheinlich gehalten und von einigen experimentellen Befunden gestützt (156), (157), (164), (164a). Das nach Aufnahme von 1 Mol H_2 aus den α -Amino-nitril I gebildete α -Aminoaldehyd II stabilisiert sich entweder durch Cyclisierung zum 1-Amino-1-desoxy-2-amino-2-desoxy-zucker III, dessen 1-ständige Aminogruppe rasch der Verseifung anheimfällt (III \rightarrow IV). Oder, weniger wahrscheinlich, das Aldehyd II erleidet schneller Hydrolyse (II \rightarrow V) als Weiterhydrierung, und die Stabilisierung durch Ringbildung erfolgt erst am fertigen Aminozucker (V \rightarrow IV).



Die α -ständige Aminogruppe ist ohne grundsätzliche Bedeutung für die Halbhydrierung; auch einfache Aldosen lassen sich über ihre Cyanhydrine in die um 1 C-Atom reicheren Zucker überführen.

Im Rahmen seiner Untersuchungen (88), (89), (92), (94) über Glykosalamine und deren Umlagerungen (vgl. S. 865) hat K. HEYNS gefunden, daß sich D-Fructose mit Ammoniak oder Ammoniumsalz zu D-Glucosamin umsetzt. In wäßriger Lösung erfolgt die Glucosaminbildung bei neutraler Reaktion (p_H 6,6 bis 7,2) in Gegenwart von Phosphat, bei höherem p_H auch ohne Phosphat. In beiden Fällen erreichen jedoch die gebildeten Mengen nur einige Prozente der Theorie; die Instabilität der entstehenden freien Glucosaminbase in wäßriger Lösung (91) ist zweifellos hierfür mitverantwortlich zu machen.

Viel besser gelingt der Umsatz von Fructose in flüssigem Ammoniak. Bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von gleichen molaren Teilen Ammoniumchlorid oder bei 100° im Autoklaven ohne Zusatz bilden sich 30 bis 35% der Theorie an Glucosamin, von denen sich etwa zwei Drittel durch Ionenaustauschchromatographie isolieren lassen. Auch über seine schwerlösliche N-Carbobenzoxy-Verbindung (6 g aus 18 g Fructose) und deren quantitativ verlaufende hydrogenolytische

Spaltung läßt sich das Glucosamin aus der Reaktionsmischung ab-scheiden (92).

N-Alkylierte Glucosamine haben K. HEYNS (88), J. F. CARSON (36), (37), (38) und J. G. ERICKSON (59) durch Einwirkung von Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Cyclohexyl-, Dodecyl- und Benzyl-amin auf D-Fructose erhalten. Unter geeigneten Bedingungen konnte das Primärprodukt der Reaktion, das Fructosylalkylamin, isoliert werden (37), (38). Daß die Umwandlungsprodukte am C-2 die Konfiguration der Glucose aufweisen, wurde aus Betrachtungen über die optische Drehung erschlossen (37) und im Falle der Benzylaminoverbindung durch katalytische Hydrierung zu D-Glucosamin bewiesen (88), (38). Unter Umständen reagiert das N-Alkylglucosamin weiter zu seinem N-Glykosid, d. h. zur 1.2-Didesoxy-1.2-dialkylamino-glucose (88).

2. Synthetische Derivate von Glucosamin und Galaktosamin.

O-Glykoside. Für das schon vor längerer Zeit auf unabhängigen Wegen gewonnene α -Methylglykosid des N-Acetyl-D-glucosamins haben die verschiedenen Bearbeiter (198), (204), (71) übereinstimmend spezifische Drehungen von $+103$ bis $+105^\circ$ angegeben. Präparate des gleichen Drehungsvermögens erhielten R. KUHN, F. ZILLIKEN und A. GAUHE (165) durch Glykosidierung von N-Acetylglucosamin in siedendem Methanol mit Kationenaustauscher (34). Indessen stellte es sich durch Papierchromatographie heraus, daß ein α, β -Isomerengemisch vorlag. Durch Überführung in das Tri-O-acetat und ammonolytische Wiederabspaltung der O-Acetylene ließ sich das α -Methyl-N-acetyl-D-glucosaminid rein gewinnen. Seine spezifische Drehung liegt bei $+131^\circ$, die molare Drehung von $[M]_D = +30800^\circ$ stimmt mit derjenigen des α -Methyl-D-glucopyranosids von $[M]_D = +30700^\circ$ nahezu überein. Es ist bemerkenswert, daß unter den verschiedensten Bedingungen immer wieder das gleiche Gemisch von etwa 85% α - und 15% β -Glykosid erhalten worden war.

Auch die Darstellung weiterer Alkyl-N-acetyl-glucosaminide durch Erhitzen des Acetaminozuckers in den entsprechenden Alkoholen mit Austauschern ist beschrieben worden (276). Die α -Benzylglykoside des N-Acetyl- (151) und des N-Carbobenzoxy-glucosamins (93) entstehen durch Erhitzen des Zuckers in chlorwasserstoffhaltigem Benzylalkohol.

Eine neue Bildungsweise des β -Methyl-N-acetyl-D-glucosaminids, dessen spezifische Drehung -44° beträgt, fanden R. KUHN und H. H. BAER (135), indem sie einen großen Überschuß an Diazomethan in wasserhaltiger, methanolisch-ätherischer Lösung auf N-Acetyl-D-glucosamin einwirken ließen. Sie konnten 40% der Theorie an β -Glykosid isolieren. Auch aus N-Formyl- und N-Carbobenzoxy-D-glucosamin

wurden die entsprechenden β -Methylglykoside gewonnen. Das Verfahren erscheint besonders interessant im Hinblick auf die Möglichkeit, Disaccharide schonend zu glykosidieren, die bei der üblichen Behandlung mit methanolischem Chlorwasserstoff oder anderen sauren Acetalisierungskatalysatoren gespalten würden. In der Tat hat sich die Methode beim *N*-Acetyl-lactosamin bewährt (158) (vgl. 888).

R. KUHN und W. KIRSCHENLOHR (151) bedienen sich der Kondensation von Tetraacetyl-glucosaminyl-bromid mit Alkoholen (Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, Benzylalkohol), die unter der katalytischen Wirkung von Quecksilber(II)-cyanid verläuft, um β -Alkyl-glykoside des Acetylglucosamins darzustellen. Die zunächst erhaltenen Tri-*O*-acetyl-Derivate lassen sich mit methanolischem Ammoniak leicht in die entsprechenden β -Alkyl-*N*-acetyl-glucosaminide überführen.

Tetraacetyl-glucosaminylbromid („Acetobromglucosamin“) haben R. C. G. MOGGRIDGE und A. NEUBERGER (198) durch Einwirkung von Bromwasserstoff/Eisessig auf Pentaacetylglucosamin erhalten und als kristallisierte Verbindung beschrieben. Nur das rohe, sirupöse, chloroformlösliche Reaktionsprodukt eignet sich aber zur anschließenden Glykosidgewinnung; die Synthese mißlingt, wenn man die kristallisierte Verbindung NEUBERGERs verwendet. Denn diese hat nicht die ihr zugeschriebene Konstitution, sondern ist ein polares, chloroformunlösliches Umlagerungsprodukt, das sich bei der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes mit großer Leichtigkeit bildet (167). (Zur Konstitution vgl. S. 852.) Hieraus dürfte sich das Versagen der Methode erklären, von dem in einigen Fällen (192), (9), (169) berichtet wurde.

Besser geeignet zur Glykosiddarstellung als die unbeständige Acetobromverbindung scheint die beständigere Acetochlorverbindung, das Tetraacetyl-glucosaminylchlorid, zu sein. Es wurden damit nicht nur aliphatische *N*-Acetyl- β -glucosaminide erhalten, sondern auch aromatische (mit *o*- und *p*-Nitrophenol, *p*-Acetylphenol, α -Naphthol) (167) sowie das Puringlykosid (9) und das α -1-Phosphat (169) des Acetylglucosamins. S. FUJISE und K. YOKOYAMA (72a) bereiteten aromatische Glucosaminide durch Zusammenschmelzen von Pentaacetylglucosamin mit Phenolen und Zinkchlorid oder *p*-Toluolsulfonsäure. — Über eine Glykosidbildung aus einem 1-Fluor-glucosamin-Derivat s. S. 854.

Ein *Furanosid* des *D*-Glucosamins hat P. W. KENT (128) beschrieben. Äthylmercaptan liefert mit Glucosamin in konzentrierter Salzsäure dessen Diäthylmercaptal. Nach *N*-Acetylierung mit Acetanhydrid/Methanol wird mit HgCl_2 in Methanol behandelt, wobei das 2-Desoxy-2-acetamino- β -methyl-*D*-glucofuranosid entsteht ($[\alpha]_D^{22} = -25^\circ$). Ferner wurde mitgeteilt, daß die *N*-Carbobenzoxyverbindung auf gleiche Weise erhältlich sei (130).

Tabelle 3.

*Methyläther der 2-Desoxy-2-amino-D-glucopyranose und -D-galaktopyranose*¹.

Methyläther	Schmp.	Spezifische Drehung	Zitate
A. Aminosucker-hydrochloride.			
		[α] _D in Wasser	
3-Methyl-D-glucosamin	215	+ 123 → + 91	(203)
4-Methyl-D-glucosamin	Sirup	+ 108 ± 2	(116)
6-Methyl-D-glucosamin	185—195 (Z.)	+ 92 → + 68 ± 2	(114)
3.4-Dimethyl-D-glucosamin . . .	215—225 (Z.)	+ 121 → + 105 ± 2	(112)
3.6-Dimethyl-D-glucosamin . . .	Sirup	+ 84 ± 1	(115)
4.6-Dimethyl-D-glucosamin . . .	Sirup	+ 88 ± 1	(113)
3.4.6-Trimethyl-D-glucosamin . .	210 (Z.)	+ 49 → + 99,5	(46), (175)
3-Methyl-D-galaktosamin	Sirup	+ 119 ± 2	(239)
4-Methyl-D-galaktosamin	178 (Z.)	+ 125 → + 100 ± 1	(118)
6-Methyl-D-galaktosamin			
3.4-Dimethyl-D-galaktosamin . . .	Sirup	+ 108 ± 2	(117)
3.6-Dimethyl-D-galaktosamin			
4.6-Dimethyl-D-galaktosamin . . .	190 (Z.)	+ 107 → + 91 ± 2	(240)
3.4.6-Trimethyl-D-galaktosamin	178	+ 114	(236), (175)
B. N-Acetyl-aminosucker.			
3-Methyl-D-glucosamin	183—185	+ 33 ± 3	(147), (115)
4-Methyl-D-glucosamin	211—215	+ 79 → + 69 ± 2	(116)
6-Methyl-D-glucosamin	224—225	+ 74 → + 48 ± 2	(115)
3.4-Dimethyl-D-glucosamin	173—175	+ 64 → + 48 ± 5	(112)
3.6-Dimethyl-D-glucosamin	232—233	+ 90 → + 37 ± 3	(115)
4.6-Dimethyl-D-glucosamin	227—228	+ 88 → + 68 ± 2	(115)
3.4.6-Trimethyl-D-glucosamin . . .	224	+ 79 → + 48,5	(147), (266)
3-Methyl-D-galaktosamin			
4-Methyl-D-galaktosamin	197—199	+ 102 → + 82 ± 2	(115)
6-Methyl-D-galaktosamin			
3.4-Dimethyl-D-galaktosamin . . .	199—200	+ 114 → + 92 ± 2	(117)
3.6-Dimethyl-D-galaktosamin			
4.6-Dimethyl-D-galaktosamin . . .	221—223	+ 116 → + 90 ± 3	(115)
3.4.6-Trimethyl-D-galaktosamin	197—199	+ 121 → + 97 ± 2	(115)
C. N-(2'-Hydroxynaphthyliden)-aminosucker.			
		[α] ₅₈₀₀ in Methanol	
3-Methyl-D-glucosamin	203—204	+ 270 ± 5	(115)
4-Methyl-D-glucosamin	218—219	+ 305 ± 10	(116)
6-Methyl-D-glucosamin	205—207	+ 222 ± 3	(114)
3.4-Dimethyl-D-glucosamin	198—200	+ 348 ± 5	(112)
3.6-Dimethyl-D-glucosamin	215—218	+ 305 ± 5	(115)
4.6-Dimethyl-D-glucosamin	192—194	+ 296 ± 3	(113)
3.4.6-Trimethyl-D-glucosamin . . .	170—172	+ 400 ± 5	(115)
3-Methyl-D-galaktosamin	205—207	+ 132 ± 5	(239)
4-Methyl-D-galaktosamin	207—209	+ 187 → + 168 ± 2	(118)
6-Methyl-D-galaktosamin			
3.4-Dimethyl-D-galaktosamin . . .	203—204	+ 107 → + 332 ± 5	(117)
3.6-Dimethyl-D-galaktosamin			
4.6-Dimethyl-D-galaktosamin . . .	183—186	+ 223 ± 3	(240)
3.4.6-Trimethyl-D-galaktosamin	194—197	+ 188 → + 294 ± 5	(115)

¹ Herrn Dr. JEANLOZ, Boston, danke ich sehr für die freundliche Übermittlung zahlreicher noch unveröffentlichter Daten.

Tabelle 3. (Fortsetzung.)

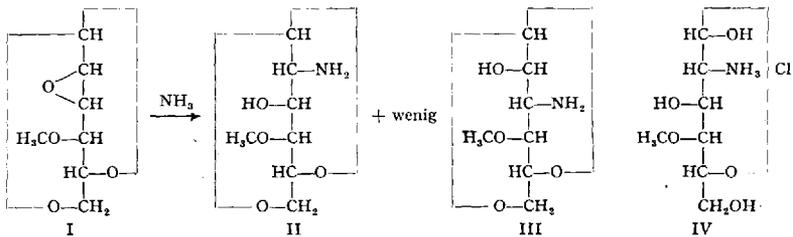
Methyläther	Schmp.	Spezifische Drehung	Zitate
D. <i>N</i> -Acetyl-aminozucker- α -methylglykoside.			
		$[\alpha]_D$ in Methanol	
3-Methyl-D-glucosamin	211	+ 116 (in H ₂ O)	(203)
4-Methyl-D-glucosamin	232—233	+ 157 \pm 2	(116)
6-Methyl-D-glucosamin	189—191	+ 143 \pm 1	(114)
3.4-Dimethyl-D-glucosamin . .	192—193	+ 152 \pm 3	(112)
3.6-Dimethyl-D-glucosamin . .	161—162	+ 129 \pm 2	(115)
4.6-Dimethyl-D-glucosamin . .	199—200	+ 150 \pm 4	(113)
3.4.6-Trimethyl-D-glucosamin .	154; 166—167	+ 102 (in H ₂ O)	(46), (203)
3-Methyl-D-galaktosamin . . .	194—196	+ 183 \pm 2	(239), (115)
4-Methyl-D-galaktosamin . . .	241—242	+ 147 \pm 6	(118)
6-Methyl-D-galaktosamin . . .	207—208	+ 164 \pm 2	(115)
3.4-Dimethyl-D-galaktosamin .	219—220	+ 146 \pm 1	(117)
3.6-Dimethyl-D-galaktosamin .			
4.6-Dimethyl-D-galaktosamin .	227—229	+ 141 \pm 2	(240)
3.4.6-Trimethyl-D-galaktosamin	185	+ 121 (in CHCl ₃)	(236), (175)
E. <i>N</i> -Acetyl- <i>O</i> -acetyl-aminozucker- α -methylglykoside.			
		$[\alpha]_D$ in Chloroform	
3-Methyl-D-glucosamin	167—168	+ 82 \pm 3	(115)
4-Methyl-D-glucosamin	Sirup	+ 79 \pm 2	(116)
6-Methyl-D-glucosamin	126—127	+ 97 \pm 2	(114)
3.4-Dimethyl-D-glucosamin . .	171	+ 123 \pm 3	(112)
3.6-Dimethyl-D-glucosamin . .	163—164	+ 116 \pm 2	(115)
4.6-Dimethyl-D-glucosamin . .	109—110	+ 102 \pm 3	(113)
3-Methyl-D-galaktosamin . . .	137—139	+ 136 \pm 2	(239)
4-Methyl-D-galaktosamin . . .	114—115	+ 82 \pm 2	(118)
6-Methyl-D-galaktosamin . . .			
3.4-Dimethyl-D-galaktosamin .	203—204	+ 123 \pm 2	(117)
3.6-Dimethyl-D-galaktosamin .			
4.6-Dimethyl-D-galaktosamin .	111—112	+ 106 \pm 2	(240)

Äther. Die Methylierungsmethode, das klassische Verfahren zur Konstitutionsaufklärung von Oligo- und Polysacchariden, beruht darauf, nach Permethylierung und Säurehydrolyse die methylierten monosaccharidischen Spaltstücke zu identifizieren und aus der Stellung ihrer Methylgruppen die Bindungsverhältnisse im Gesamtmolekül zu erschließen. Die Methode war in der Chemie der Aminozucker bisher nur von beschränktem Wert, weil die partiell methylierten Hexosamine, die man als Vergleichssubstanzen benötigt, größtenteils noch unbekannt waren. Von den je sieben *O*-Methylzuckern der *D*-Glucosamin- und *D*-Galaktosamin-Reihe, die möglich sind, wenn man nur die Pyranoseformen betrachtet, waren bis in die letzten Jahre lediglich drei, nämlich das 3-Monomethyl-*D*-glucosamin (203), das 3.4.6-Trimethyl-*D*-glucosamin (46) und das 3.4.6-Trimethyl-*D*-galaktosamin (236) beschrieben.

In einer Reihe schöner Arbeiten haben neuerdings R. W. JEANLOZ, P. J. STOFFYN und Mitarbeiter die meisten noch fehlenden Methyläther

dargestellt und durch zahlreiche kristallisierte Derivate charakterisiert (Tabelle 3, S. 843/44).

Das 4-Methyl-D-galaktosaminhydrochlorid (IV) wurde aus der in 4-Stellung methylierten 1.6,2,3-Dianhydro-D-talose (I) durch Einwirkung von Ammoniak dargestellt. Hierbei entsteht das 2-Desoxy-2-amino-D-galaktose-Derivat II in überwiegender Menge, während nur ein untergeordneter Teil des Stickstoffs an das C-3 addiert wird unter Bildung des 3-Desoxy-3-amino-D-idose-Derivats III.



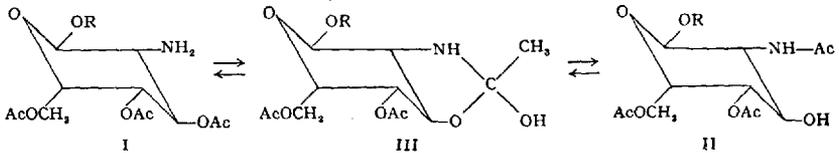
Die Trennung der beiden Produkte erfolgte durch Chromatographie der Acetylverbindungen. Hydrolyse des Acetats von II mit heißer verdünnter Salzsäure führte unter gleichzeitiger Desacetylierung und Öffnung des 1.6-Ringes unmittelbar zum kristallisierten Aminozuckerhydrochlorid IV.

Die übrigen Methyläther der Tabelle 3 wurden meist nach bekannten Prinzipien der Zuckerchemie aus den zugrunde liegenden Aminozuckern gewonnen. Die Synthesen umschließen Glykosidierung zur Festlegung des Pyranoserings, vorübergehende Abdeckung von Hydroxygruppen mit Benzyliden-, Trityl-, Mesyl-, Tosyl- und Benzoylresten, Schutz der Aminogruppen durch Acetylierung, und schließlich Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali bzw. Methyljodid und Silberoxyd. Zahlreiche Zwischenprodukte wurden kristallisiert erhalten; die methylierten Aminozuckerhydrochloride selbst kristallisieren manchmal schlecht und haben keine scharfen Schmelzpunkte. Sie wurden daher zumeist als SCHIFFSche Basen mit 2-Hydroxynaphthaldehyd charakterisiert.

Die 3.5.6-Trimethyl-2-desoxy-2-amino-glucufuranose haben P. W. KENT und M. W. WHITEHOUSE (130) ausgehend vom β -Methyl-2-desoxy-2-carbobenzoxyamino-D-glucufuranosid erhalten. Über den 6-Trityl-äther des 1.N.3.4-Tetraacetyl-glucosamins s. S. 888.

Ester und Amide. Die Aminozucker lassen sich bekanntlich wie die gewöhnlichen Zucker mit Säurehalogeniden oder Säureanhydriden acylieren. Dabei werden, je nach den angewandten Bedingungen, die Hydroxylgruppen oder die primäre Aminogruppe oder beide acyliert, d.h. es entstehen Ester oder Amide oder peracylierte Verbindungen, die

Eine weitere Acetylwanderung haben G. FODOR und L. ÖTVÖS (69) beschrieben. β -Äthyl-3.4.6-triacetyl-D-glucosaminid (I) zeigt in *wasserfreier, acetonischer* Lösung eine starke Drehungsänderung von $+3,8^\circ$ nach -31° (Endwert nach 12 Std). Wird die Lösung nun unter Zusatz von überschüssigem *Toluol* eingedampft, so läßt sich etwa die Hälfte der eingesetzten Substanzmenge als kristallisiertes β -Äthyl-N-acetyl-4.6-di-O-acetyl-D-glucosaminid isolieren (II; $[\alpha]_D = -43^\circ$ in Aceton). Wird hingegen *ohne* Toluol, aber in Gegenwart einer ausreichenden Menge Chlorwasserstoffs eingedampft, dann erhält man das Hydrochlorid der Ausgangssubstanz. Daraus wird gefolgert, daß sich in Acetonlösung ein Gleichgewicht zwischen O³-Ester und Amid einstellt, das über die Zwischenstufe III in der einen oder anderen Richtung verschoben werden kann.



Die Bildung des Orthosäure-ester-amid-Ringes der Zwischenstufe, welcher die *trans*-ständigen Gruppen C²-NH₂ und C³-OH verbindet, ist nur aus vier Konstellationen des Glucopyranosidmoleküls (1 C, C 1, B 2, 3 B) möglich, von denen der hier abgebildeten C1-Konstellations der Vorzug gegeben wird.

Wird I in *Alkohol* gelöst, so beobachtet man ebenfalls Linksverschiebung der Drehung. In diesem Falle wird jedoch Umlagerung zu II nur zu einem geringen Teil dafür verantwortlich gemacht; in stärkerem Maße tritt Alkoholyse zu β -Äthyl-4.6-di-O-acetyl-D-glucosaminid ein. Es wird erwogen, daß bei dieser alkoholytischen Abspaltung des C³-O-Acetyls die Struktur III gleichfalls eine Rolle als Intermediärprodukt spielt.

Untersuchungen von M. STACEY (83a) und von E. LEDERER (8) über Inhaltsstoffe der Tuberkelbakterien sowie die besonders von O. WESTPHAL und O. LÜDERITZ (263) geförderte Erforschung der Lipopolysaccharide gramnegativer Bakterien haben das Interesse an Verbindungen von D-Glucosamin mit höheren Fettsäuren geweckt. So wurden Ester und Amide der *Mycolsäure* mit D-Glucosamin synthetisiert (6), (7). Y. INOUE u. a. haben die N-Acyl- und Pentaacyl-Verbindungen des D-Glucosamins mit geradzahigen Fettsäuren (C₂ bis C₁₈) dargestellt, ferner einige gemischte Säurederivate (106), vgl. (122). Die Acylglucosamine der höheren und mittleren Fettsäuren bilden wachsartige Kristalle; einige der niedrigeren Pentaacylverbindungen sind sirupös. Die N-Acyl-Derivate zeigen Schmelzpunkte um 200° und geben alle die gleichen

MORGAN-ELSON-Absorptionsmaxima wie *N*-Acetylglucosamin (510, 545, 585 μ). Die Pentaacylderivate schmelzen, soweit sie kristallisiert erhalten worden sind, zwischen 50 und 100°.

Im Hinblick auf die weite Verbreitung von gebundener *Schwefelsäure* in Mucosubstanzen, wie Heparin, Chondroitinsulfat, Mucoitinsulfat und Keratosulfat, ist die Darstellung sulfatierter Hexosamine von erheblicher Bedeutung. D-Glucosamin-*N*-sulfat (186) und β -Methylglucosaminid-*N*-sulfat-tri-*O*-sulfat (272) wurden synthetisiert, und die Hydrolysebeständigkeit der *N*-Sulfat-Bindung im Vergleich zur *N*-Acetyl-Bindung und zur Schwefelsäureester-Bindung wurde untersucht.

Im Zusammenhang mit der Erforschung der Biosynthese der Hexosamine wurden verschiedene *Phosphorsäureester* derselben teils durch enzymatische Phosphorylierung erhalten, teils synthetisch dargestellt.

Ausgehend von der Beobachtung, daß D-Glucosamin ebenso wie Glucose als Substrat für die Phosphatübertragung von Adenosinriphosphat dienen kann (84), hat D. H. BROWN (30), (31) D-Glucosamin-6-phosphat dargestellt. Er verwendete als Enzym eine kristallisierte Hefe-Hexokinase und stellte fest, daß Glucosamin in Gegenwart von Magnesiumionen annähernd ebenso schnell wie Glucose phosphoryliert wird. [Vgl. hierzu auch (77).] Der 6-Ester ist relativ säurestabil, erleidet jedoch in wäßriger Lösung bei p_H 8 Veränderungen, die vielleicht durch Kondensation zu Pyrazin-Derivaten erklärt werden können. — *N*-Acetylglucosamin, das selbst nicht phosphoryliert wird, hemmt die Phosphorylierung des Glucosamins (84).

Mit aus Kaninchenmuskel-Extrakt hergestellter Phosphoglucomutase gelang es, das Glucosamin-6-phosphat bis zu einem Gleichgewicht in Glucosamin-1-phosphat umzuwandeln (31). Die beiden Ester wurden aus dem Gemisch mit Hilfe von Dowex-1-Säulen getrennt. Das Glucosamin-1-phosphat ist, ähnlich wie Alkylglucosaminide im Verhältnis zu Alkylglucosiden, viel beständiger gegen Säurehydrolyse als andere Aldose-1-phosphate.

N-Acetylglucosamin-6-phosphat, das durch chemische Acetylierung des Glucosamin-6-phosphats erhalten worden ist (225), (169), bildet sich auch bei dessen enzymatischer Acetylierung. Während rohe Extrakte aus *Neurospora crassa* die *N*-Acetylierung von Glucosamin-6-phosphat und von Glucosamin katalysieren (168), wurde aus Bäckerhefe ein Enzym gewonnen, welches nur das 6-Phosphat, aber nicht Glucosamin oder sein 1-Phosphat acetyliert (32). Das Enzym überträgt die Acetylgruppe von Acetyl-Coenzym A auf das Substrat; es benötigt hierzu weder Mg^{++} -Ionen noch anorganisches Phosphat und wird durch Fluorid nicht gehemmt.

Aus *Neurospora* konnte außerdem ein Enzym (Phosphoacetylglucosaminmutase) angereichert werden, welches die Gleichgewichtseinstellung

zwischen *N*-Acetylglucosamin-1-phosphat und -6-phosphat zu katalysieren vermag. Mit Glucose-1.6-diphosphat und Acetylglucosamin inkubiert, bildet die Mutase Acetylglucosamin-1.6-diphosphat (218). Ähnliche Umwandlungen wurden mit Enzympräparaten tierischer Herkunft beobachtet (169).

Zur chemischen Synthese des Glucosamin-6-phosphats wurde *N*-Anisylidenglucosamin in Pyridin mit Phosphorsäurediphenylester-monochlorid acyliert. Im weiteren Verlauf der Synthese, die auch das *N*-Acetylderivat zugänglich machte, erfolgte Hydrolyse der Anisylidengruppierung und hydrogenolytische Abspaltung der phosphatgebundenen Phenylreste (181). — Auch durch Einwirkung von Metaphosphorsäure auf Glucosamin-hydrochlorid in Gegenwart von Acetonitril wurde das 6-Phosphat erhalten (4).

Die chemische Darstellung von Glucosamin- α -1-phosphat und seiner *N*-Acetyl-Verbindung ist in allerletzter Zeit gelungen. Die Synthese geht vom 3.4.6-Triacetylglucosaminylbromid-hydrobromid und dem Triäthylaminsalz des Phosphorsäure-diphenylesters aus (181a).

N-Acetylglucosamin- α -1-phosphat wurde weiterhin (169) durch Kondensation von Acetochloroglucosamin mit Trisilberphosphat synthetisiert. Es ist etwas stabiler gegen Säure als Glucose-1-phosphat, jedoch bedeutend instabiler als Glucosamin- oder Galaktosamin-1-phosphat. Im MORGAN-ELSON-Test ist die Verbindung negativ.

Galaktosamin-1-phosphat, wie die entsprechende Glucosaminverbindung ELSON-MORGAN-negativ, wurde durch Phosphatübertragung von Adenosintriphosphat auf Galaktosamin erhalten (35). Die Reaktion wurde von Enzymen katalysiert, die vermutlich mit Galaktokinase identisch waren und Leber- sowie Gehirngewebeextrakten entstammten; am besten verlief die Phosphorylierung jedoch mit einem Enzym aus an Lactose adaptierter Hefe (*Saccharomyces fragilis*).

N-Acylierung. Enzymatische *N*-Acetylierung ist nicht nur bei Hexosamin-phosphorsäureestern möglich, sondern, wie oben beiläufig erwähnt, auch beim Glucosamin selbst. In Taubenlebern (39), (246) und in *Clostridium Kluyveri* (126) wurden Enzymsysteme nachgewiesen, die imstande sind, in vitro Acetylgruppen von Acetyl-Coenzym A bzw. Acetylphosphat als Spender auf D-Glucosamin (und D-Galaktosamin) zu übertragen.

Zur selektiven chemischen Acylierung der Aminogruppen wird das ältere Verfahren (46), (266), das in der Einwirkung eines Säureanhydrids auf das Hexosaminhydrochlorid in absolut-methanolischer Suspension bei Gegenwart des entsprechenden Silbersalzes besteht, noch gelegentlich angewandt, z. B. (112). So wurde das *N*-Propionyl- und das *N*-Butyryl-D-glucosamin in Ausbeuten von 62 bzw. 45% der Theorie synthetisiert (83).

Die Anwendung von Silbersalzen und der Ausschluß von Wasser sind jedoch für die selektive *N*-Acylierung keineswegs erforderlich. Lactosamin-hydrochlorid wurde in wäßrig-methanolischer Lösung mit Acetanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat oder Triäthylamin *N*-acetyliert (158). Aus Glucosamin-hydrochlorid, Benzoylchlorid und Natriumhydrogencarbonat wurde in wäßrig-acetonischer Suspension 50% der Theorie an *N*-Benzoyl- α -D-glucosamin dargestellt (83). S. ROSEMAN und J. LUDOWIEG (227) acetylieren die Hexosamin-hydrochloride sogar in überwiegend wäßriger Lösung mit Acetanhydrid und basischem Ionenaustauscher (Dowex 1). Sie berichten über eine Ausbeute von 85 bis 95% der Theorie an *N*-Acetyl-D-galaktosamin, das reiner ist als das nach der Silberacetat-Methode gewonnene. — Y. INOUE (107) bereitet Acetylglucosamin, indem er eine übersättigte methanolische Lösung von Glucosamin-Base mit Acetanhydrid versetzt. — B. R. BAKER und Mitarbeiter (10), (15) acetylierten Methyl-3-desoxy-3-amino-pentoside (freie Basen) mit Acetanhydrid in Wasser ohne irgendeinen Zusatz und erhielten nahezu quantitative Ausbeuten an Acetaminoverbindungen.

Schon früher wurde *Keten* zur *N*-Acetylierung von Methylglucosaminidhydrochlorid benutzt (204). Auch freie Aminozucker sowie deren Hydrochloride lassen sich in wäßrig-methanolischer Lösung auf diese Weise schonend am Stickstoff acetylieren; bei letzteren ist zur Bindung des Chlorwasserstoffs der Zusatz einer geeigneten Base, mit Vorteil Triäthylamin, notwendig. Nach der Methode können größere Mengen Acetylglucosamin bequem dargestellt werden (214). Auch 3-Methyl- und 3,4,6-Trimethyl-D-glucosamin-hydrochlorid (147) sowie 1-Aminolactose (160) wurden so in die Acetaminoverbindungen überführt.

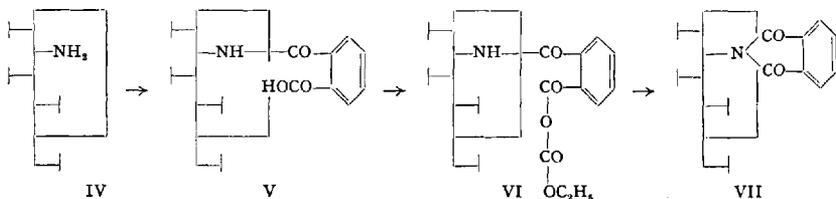
N-Formyl- α -D-glucosamin (83) schied sich aus einer konzentrierten wäßrigen Glucosaminlösung beim Übersichten und Stehenlassen mit Ameisensäureäthylester, ferner beim Umkristallisieren der β -Form aus Methanol ab.

In allen aufgeführten Fällen wurde stets die α -Form des *N*-Acylhexosamins kristallisiert erhalten. Die β -Form des *N*-Acetyl-D-glucosamins stellten R. KUHN und F. HABER (149) dar, indem sie β -D-Glucosamin, das in Dimethylformamid 70mal langsamer mutarotiert als in Wasser, in jenem Lösungsmittel bei -15° mit Acetanhydrid acetylierten. Das Produkt kristallisierte in einer Ausbeute von 83% der Theorie. Es ist leichter löslich als die α -Form. Analog wurden die β -Formen von *N*-Propionyl-, *N*-Butyryl- und, mit Benzoylchlorid, *N*-Benzoyl-D-glucosamin in Ausbeuten bis über 90% der Theorie gewonnen (83), (149). Das *N*-Formyl- β -D-glucosamin entsteht bei der Einwirkung des gemischten Anhydrids aus Ameisensäure und Essigsäure auf β -D-Glucosamin in Methanol (83).

Tabelle 4. Vergleich einiger anomerer *N*-Acyl-D-glucosamine.

<i>N</i> -Acyl	α -Form		β -Form	
	Schmp.	$[\alpha]_D$ in Wasser	Schmp.	$[\alpha]_D$ in Wasser
Formyl . . .	147–151°	+ 62,5° → + 34,8°	159–160°	– 23,3° → + 34,3°
Acetyl . . .	202–204°	+ 82° → + 40,4°	182–183°	– 21,5° → + 40,4°
Propionyl . .	188–190°	+ 56° → + 39,1°	177–178°	– 20,0° → + 39,0°
Butyryl . . .	203–205°	+ 44,7° → + 36,5°	195–198°	– 16,3° → + 35,5°
Benzoyl . . .	206–208°	+ 67,6° → + 43,6°	204–205°	+ 6° → + 44,5°

B. R. BAKER und Mitarbeiter (9) haben die Phthalyl-Gruppe zur reversiblen Blockierung des Aminozucker-Stickstoffs verwendet. 1,3,4,6-Tetraacetyl- β -D-glucosamin (IV) bildet mit Phthalsäureanhydrid in siedendem Chloroform die kristallisierte Phthalamidsäure V. Zum Ringschluß wurde diese mit Chlorkohlensäureäthylester unter Zusatz von Triäthylamin bei 0° behandelt. Das nicht isolierte Zwischenprodukt VI, ein gemischtes Anhydrid von V mit Kohlensäuremonoäthylester, geht bei Zimmertemperatur innerhalb kurzer Zeit unter Kohlendioxydentwicklung in das 2-Desoxy-2-phthalimido-glucose-tetraacetat (VII) über. Mit Hydrazin läßt sich aus derartigen Phthalimidoverbindungen der Aminozucker zurückgewinnen¹.



Über einige neue Aminosäurederivate des Glucosamins vgl. S. 858.

Halogenverbindungen. Hier sollen nur die in 1-Stellung halogenierten Glucosamin-Derivate („Acetohalogenosen“) behandelt werden. Halogenfettsäure-ester des Glucosamins, wie sie in zahlreichen Fällen dargestellt wurden, müssen außerhalb der Betrachtung bleiben. — Galaktosaminylhalogenide sind unseres Wissens noch nicht beschrieben worden.

Glucosaminylbromide. Folgende Acetobromverbindungen des Glucosamins finden sich in der Literatur:

- (I) α -1-Brom-3,4,6-triacetyl-*N*-*p*-toluolsulfonyl-D-glucosamin (205), (197);
- (II) α -1-Brom-3,4,6-triacetyl-*N*-salicyliden-D-glucosamin (108), (109);
- (III) α -1-Brom-3,4,6-triacetyl-D-glucosamin-hydrobromid (110), (46), (69);

¹ In den Formeln auf S. 851–860 und S. 881–883 bedeutet ein freier waagrechtlicher Strich OH, ein solcher mit senkrechtem Querstrich OCOCH₃; vgl. (192).

- (IV) α -1-Brom-3,4,6-triacetyl-D-glucosamin (68);
 (V) α -1-Brom-3,4,6-triacetyl-N-acetyl-D-glucosamin (68), (198).

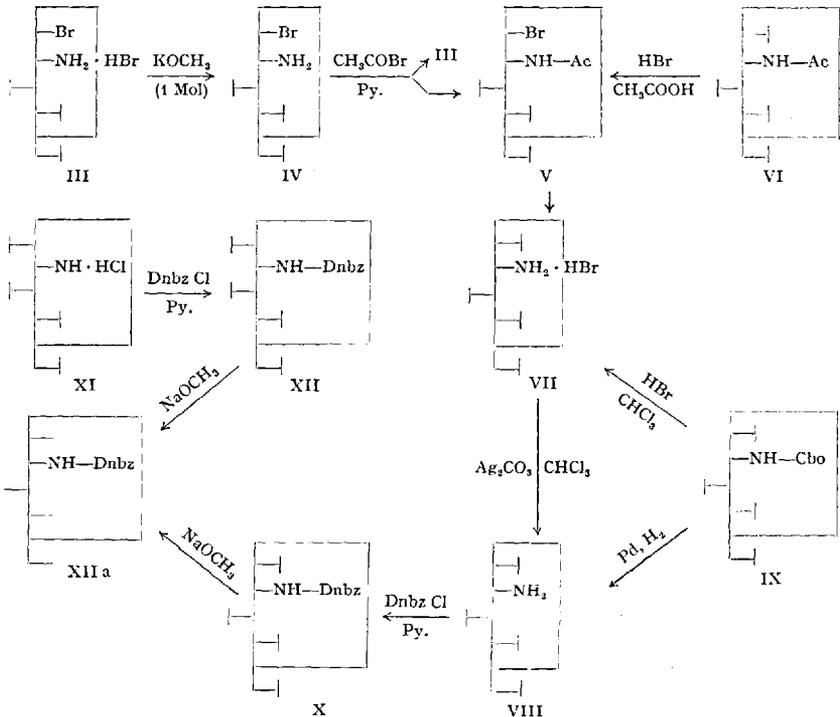
Bis vor kurzem waren nur die Verbindungen I, II und III in kristallisierter, wohldefinierter Form bekannt. In neuester Zeit haben G. FODOR und L. GERES aus III durch vorsichtigen Umsatz mit 1 Mol Kaliummethylat die Acetobromglucosamin-Base IV in Freiheit gesetzt. Sie bildet ätherlösliche Kristalle vom Schmp. 82° und $[\alpha]_D = +75^\circ$ (CHCl₃) und ist erwartungsgemäß nicht sehr beständig; beim Aufbewahren erleidet sie Zersetzung. Die freie Base IV läßt sich, ebenso wie das Hydrobromid III, mit Alkoholen zu β -Alkyl-3,4,6-triacetyl-glucosaminiden umsetzen, wobei auch aus der Base — dank dem bei der Reaktion entstehenden Bromwasserstoff — die Glucosaminid-hydrobromide erhalten werden. Acetylierung der Base mit Acetylbromid in Pyridin liefert ein Gemisch aus III und V, das auf Grund von Löslichkeitsunterschieden aufgetrennt werden konnte. So gelang es erstmalig, das Tetraacetyl-1-brom-glucosamin (V) kristallisiert zu fassen. Seine Eigenschaften — es hat den niedrigen Schmp. 116°, ist unlöslich in Wasser, löslich in absolutem Chloroform ($[\alpha]_D +86^\circ$) und Äther und recht unbeständig — stimmen mit der angenommenen Struktur überein.

MOGGRIDGE und NEUBERGER (198) erteilten die Struktur V einem kristallisierten Produkt, das sie nach der Umsetzung von Pentaacetylglucosamin (VI) mit Bromwasserstoff/Eisessig aus den Reaktionsansätzen isoliert haben, das die spezifische Drehung $+118^\circ$ zeigt und sich bei 180° zersetzt. F. MICHEEL und Mitarbeiter (192), (195) konnten jedoch nachweisen, daß es sich bei diesem Produkt um α -1,3,4,6-Tetraacetyl-D-glucosaminhydrobromid (VII) handelt: als polares Ammoniumsalz ist es wasserlöslich und sehr beständig, zeigt nahezu die gleiche Leitfähigkeit wie Glucosaminhydrochlorid und läßt im IR-Spektrum die Amidbanden vermissen. Mehrere Umsetzungen erwiesen seine Struktur, von denen die folgenden hervorgehoben seien (192).

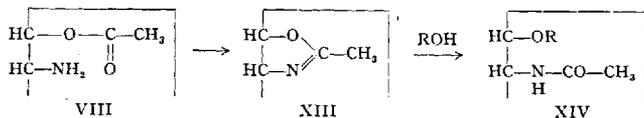
Ausgehend von VII wurde mit Silbercarbonat in Chloroform die entsprechende Base, das α -1,3,4,6-Tetraacetyl-D-glucosamin (VIII) freigesetzt. Beide Verbindungen, Salz und Base, lassen sich auch aus dem länger bekannten (29) α -1,3,4,6-Tetraacetyl-N-carbobenzoxy-D-glucosamin (IX) darstellen, je nachdem, ob man den Carbobenzoxyrest mittels Bromwasserstoffs in Chloroform oder durch katalytisch erregten Wasserstoff abspaltet. Das Amin VIII wurde in sein 3,5-Dinitrobenzoat X übergeführt, welches sich als anomer erwies mit dem aus β -1,3,4,6-Tetraacetyl-D-glucosamin-hydrochlorid (XI) (19) gewonnenen 3,5-Dinitrobenzoat XII: beide Dinitrobenzoate lieferten bei Entacetylierung das gleiche N-[3,5-Dinitrobenzoyl]-D-glucosamin (XIIa), das auch direkt aus Glucosaminhydrochlorid zugänglich ist.

Ungeachtet der großen Bildungstendenz des Hydrobromids VII dürfte bei der Einwirkung von Bromwasserstoff/Eisessig auf Pentaacetyl-glucosamin zunächst das 1-Brom-*N*-acetyl-3.4.6-triacetyl-glucosamin (V) entstehen, das sich dann, schon im Verlaufe der Aufarbeitung, zum kristallisierten VII isomerisiert. Dies um so mehr, als das rohe, noch sirupöse und chloroform-lösliche Reaktionsprodukt schon wiederholt zu Glykosidsynthesen herangezogen werden konnte (151), (167), (22) (vgl. auch S. 842).

Es ist die Auffassung vertreten worden (192), daß sich aus VIII auf dem Wege über ein von T. WHITE (266) beschriebenes Oxazolin XIII Derivate des *N*-Acetyl-glucosamins bilden könnten, die einen neu-eingetretenen Substituenten am C-1 tragen (XIV). Soweit sich diese Ansicht auf die von WHITE für das MORGAN-ELSON-Chromogen aus



Acetylglucosamin und dessen Derivaten vorgeschlagene Konstitution stützt, vermögen wir ihr nicht zu folgen (vgl. hierzu S. 827).

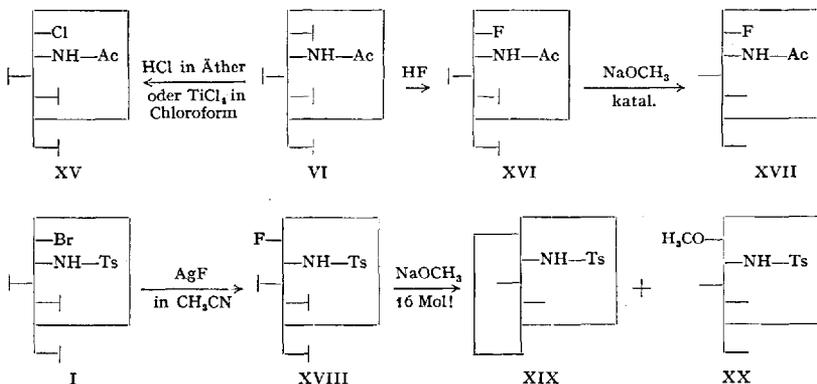


Das α (?)-Tetraacetyl-glucosaminyl-chlorid (XV, Schmp. 125 bis 126°) erhielten B. R. BAKER und Mitarbeiter (9) aus Pentaacetylglucosamin (VI) mit chlorwasserstoffgesättigtem Äther unter Zusatz von Acetanhydrid, oder mit Titan-tetrachlorid in siedendem Chloroform, jeweils in guten Ausbeuten. Über seine Verwendung zu Synthesen vgl. S.842.

Glucosaminyl-fluoride (und ein Glucosamin-anhydrid). Eine Reihe von 1-Fluor-Derivaten des D-Glucosamins wurden von F. MICHEEL und H. WULFF (197) dargestellt mit dem Ziel, zu Ausgangsprodukten (194) für Glucosamin-anhydride zu gelangen.

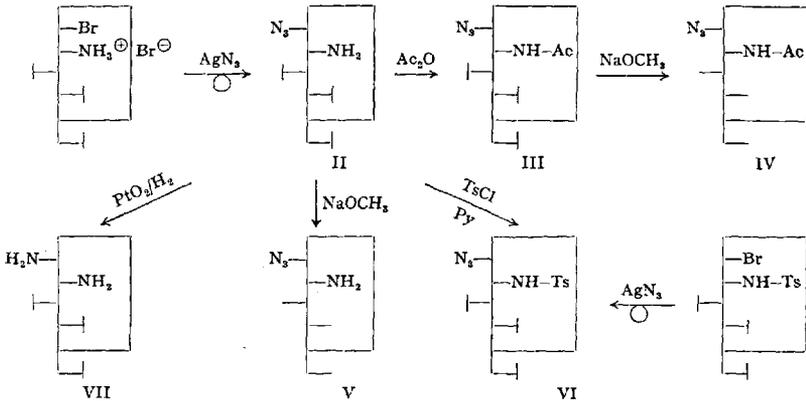
Einwirkung von flüssigem Fluorwasserstoff auf α (oder β)-Pentaacetylglucosamin gibt α -1-Fluor-2.3.4.6-tetraacetyl-D-glucosamin (XVI), aus dem sich durch Abspaltung der O-Acetylgruppen (nach ZEMPLÉN) α -1-Fluor-N-acetyl-D-glucosamin (XVII) bereiten läßt.

α -1-Brom-N-tosyl-3.4.6-triacetyl-D-glucosamin (I) tauscht mit Silberfluorid in Acetonitril sein Brom mit Leichtigkeit gegen Fluor aus, wobei die β -1-Fluor-Verbindung XVIII entsteht. Diese läßt sich mit katalytischen Mengen Natriummethylat bemerkenswerterweise nicht entacetylieren. Mit größeren Mengen Methylat (16facher molarer Überschuß) entsteht aus ihr — dann allerdings unter Entacetylierung — 2-Desoxy-2-tosylamino-glucosan- α (1.5) β (1.6) (XIX, Schmp. 195°, $[\alpha]_D = -43,5^\circ$; Diacetat Schmp. 94°, $[\alpha]_D = -75,6^\circ$) in nahezu 70%iger Ausbeute, sowie, als Nebenprodukt, β -Methyl-N-tosyl-D-glucosaminid (XX). Die Glykosidbildung, die bei etwas geringerer Methylatkonzentration noch stärker in den Vordergrund tritt, vollzieht sich ohne Konfigurationsumkehrung am C-1.



Hexosamine mit stickstoffhaltigen Substituenten. *Glucosaminyl-azide* (1-Azido-glucosamin-Derivate). A. BERTHO und A. RÉVÉSZ (23) haben α -1-Brom-3.4.6-triacetyl-D-glucosamin-hydrobromid mit Silberazid umgesetzt. Das (als freie Base erhaltene) 1- β -Azido-3.4.6-triacetyl-

D-glucosamin (II) wurde von F. MICHEEL (197) zur Darstellung weiterer Glucosaminyl-azide benutzt (III—VI).



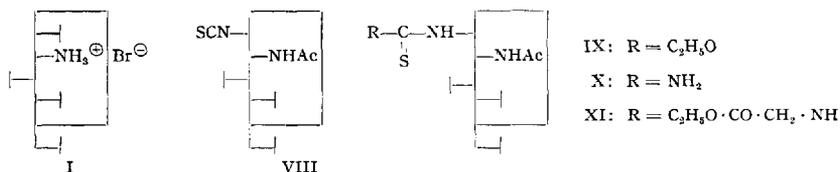
Glucosaminyl-amine (1.2-Didesoxy-1.2-diamino-glucose-Derivate, Glucosamin-*N*-glykoside). Durch katalytische Hydrierung des Triacetylglucosaminyl-azids (II) stellte BERTHO (23) das Tri-*O*-acetat VII des β -Glucosaminyl-amins dar. Die 1-ständige Aminogruppe unterliegt leicht der Hydrolyse. Daher reduziert die Substanz FEHLINGSche Lösung und bildet mit verdünnter Salzsäure rasch Ammoniumchlorid. — Ein anderer Weg, der in die Reihe des 1-Amino-glucosamins führt, beruht auf der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Acetylglucosamin (83). Diese Umsetzung verläuft weniger glatt als bei Glucose. Immerhin können aus dem amorphen Reaktionsprodukt durch Acetylierung kristallisierte Derivate der 1.2-Didesoxy-1.2-diamino-glucose gewonnen werden: mit *Keten* ein *N,N'*-Diacetat vom Schmp. 269° ($[\alpha]_D = +28^\circ$), mit *Acetanhydrid* und *Pyridin* ein Pentaacetat vom Schmp. 241° ($[\alpha]_D = +12^\circ$). Beide reduzieren FEHLINGSche Lösung nicht und zeigen weder Farbreaktion mit EHRlich's Reagens noch Mutarotation. Die *Acetylierung* verleiht also der 1-ständigen Aminogruppe erhebliche Beständigkeit, wie es auch von anderen Glykosylaminen bekannt ist.

Im Gegensatz hierzu bewirkt Substitution der Aminogruppe am C-1 mit *Aryl*resten keine Stabilisierung. Die Arylamin-*N*-glykoside des Acetylglucosamins, die bisher dargestellt wurden, mutarotieren in Wasser und reduzieren FEHLINGSche Lösung. Sie werden mit Säuren überaus leicht gespalten — schon mit CO_2 unter Druck — und geben bei der MORGAN-ELSON-Reaktion kirschrote Färbungen. Im einzelnen wurden von BERTHO und KOZIOLLEK (22) sowie von KUHN und HABER (83) das Anilid, das *p*-Toluidid [s. a. (105)] und das *p*-Anisidid des *N*-Acetyl-D-glucosamins synthetisiert. Hierzu erwiesen sich bekannte

Darstellungsmethoden für *N*-Glykoside (57) als geeignet: 1. Erhitzen der Komponenten, Acetaminozucker und aromatisches Amin, in Alkohol mit etwas Ammoniumchlorid als Katalysator; 2. Erhitzen in wäßrigem Medium unter Zusatz von etwas Essigsäure; 3. Umsetzung desamins mit Acetobromglucosamin und anschließende Entacetylierung. In allen Fällen entsteht überwiegend die β -Form der Glucosaminylamine. — Über die Bildung di-alkylsubstituierter Glucosaminylamine aus Fructose vgl. S. 841.

Glucosaminyl-isothiocyanate und *Glucosamin-thioharnstoff-, -isothioharnstoff-,* und *-harnstoff-Verbindungen*. Im Rahmen ihrer Untersuchungen über Kohlenhydrat-Aminosäure-Verbindungen (187), (188), (190), (191), (193), (131) haben F. MICHEEL und Mitarbeiter die Umsetzung von 1.3.4.6-Tetraacetyl- α -D-glucosamin-hydrobromid (I) mit Silberthiocyanat einerseits und mit Silbercyanat sowie Phenylisocyanat andererseits studiert (195).

Mit Thiocyanat geht I in 2.3.4.6-Tetraacetyl- β -glucosaminyl-isothiocyanat (VIII) über.



Experimentelle Angaben zum Reaktionsmechanismus liegen noch nicht vor. Es wird allerdings ein Oxazolin-Zwischenprodukt diskutiert, das den ungesättigten heterocyclischen Fünfring bei unveränderter Pyranosestruktur des Zuckers enthält. Ob sich ein solches Produkt nachweisen oder isolieren lassen wird, halten wir für fraglich. Auf Grund von Modellbetrachtungen (147) ist eine derartige Anordnung nicht spannungsfrei möglich. Die nach ZEMPLÉN aus Glucose und KCNS erhaltlichen μ -Thiol- und μ -Hydroxy-glucosazoline haben nach neueren Untersuchungen (233) furanoide Struktur.

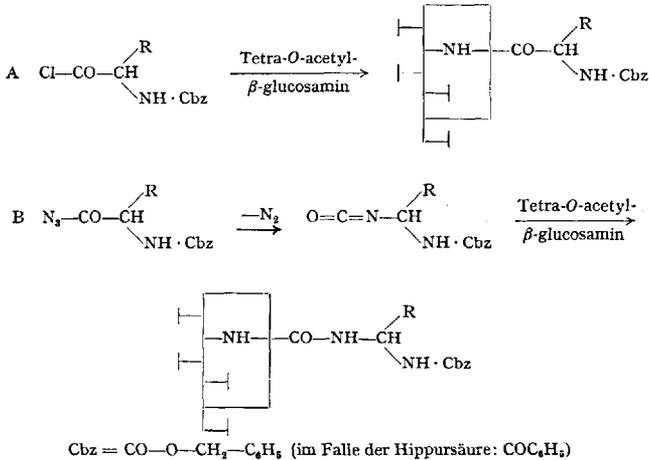
Die Isothiocyanatgruppe von VIII ist zu mannigfachen Additionsreaktionen befähigt. Äthanol wird zu [*N*.3.4.6-Tetraacetyl- β -glucosaminyl]-thioäthylurethan (IX), Ammoniak zum Thioharnstoff X addiert. Ebenso können die primären Aminogruppen von Aminosäure-estern angelagert werden, wobei die betreffenden Thioureido-Derivate entstehen. So wurden mit Glykokoll-äthylester der *N*-[Tetraacetyl- β -D-glucosaminyl]-*N'*-[carbäthoxymethyl]-thioharnstoff (XI), mit L-Glutaminsäurediäthylester, *p*-Amino-benzoesäureäthylester und *p*-Aminosalicylsäureäthylester die entsprechenden substituierten Thioharnstoffe dargestellt.

Die Verbindung X wurde nach *O*-Entacetylierung durch Umsatz mit Äthylbromid in das Isothioharnstoff-Derivat XII verwandelt, welches mit Glykokoll unter Entbindung von Äthylmercaptan ein

Synthese zur Identifizierung des ersten synthetischen Aminozuckers. C. NEUBERG (202) erhielt α -Naphthylureido-glucose aus Glucosamin und α -Naphthylisocyanat.

Auf einem einfachen Wege ist das *N*-[Aminoformyl]-*D*-glucosamin (XVI) von KUHN und HABER (33) gewonnen worden. *D*-Glucosamin wurde in Dimethylformamid bei 25° mit 1 Mol Nitroharnstoff umgesetzt, wobei unter Entbindung von Distickstoffmonoxyd XVI in einer Ausbeute von 40% der Theorie entstand; Schmp. 163 bis 164°, $[\alpha]_D^{20} = +76^\circ \rightarrow +1,2^\circ$ (Wasser). Die Verbindung ist MORGAN-ELSON-positiv.

Um nach der Methode von BERGMANN und ZERVAS (19) zu neuen Aminosäurederivaten des Glucosamins zu gelangen, haben K. P. LINK und Mitarbeiter verschiedene Acylaminosäure-chloride (52) und -azide (213) in wasserfreiem Medium auf Tetra-*O*-acetyl- β -*D*-glucosamin einwirken lassen. Mit Hilfe der *Chloride* erhielten sie auch leicht die gewünschten Glucopeptide des Lysins, Cystins, der Glutaminsäure und der Hippursäure (Schema A). Überraschenderweise verlief die Reaktion mit den sonst zu Peptidsynthesen sehr gut geeigneten *Aziden* ganz andersartig. Offenbar katalysiert durch das Tetraacetylglucosamin, erfuhren die Säureazide schon unter milden Bedingungen CURTIUSSche Umlagerung, und der Aminozucker addierte sich an die entstandenen Isocyanate zu Harnstoffderivaten (Schema B).



Oxydationsprodukte. *D*-Glucosamin läßt sich nach K. HEYNS (90) durch Luftsauerstoff in Gegenwart eines Platinkatalysators bei p_{H} 7 bis 8 und 30° zu *D*-Glucosaminsäure oxydieren, die dabei in guter Ausbeute und Reinheit direkt aus dem Reaktionsansatz kristallisiert erhalten wird.

Nach der gleichen Methode wurde die *D*-Glucosaminuronsäure dargestellt (93). *N*-Carbobenzoxy- α -benzylglucosaminid lieferte durch

katalytische Oxydation bei 95° in 40-proz. Ausbeute *N*-Carbobenzoxy- α -benzylglucosaminuronid, dessen Pyranosestruktur durch Perjodat-spaltung bewiesen wurde. Gleichzeitige Abhydrierung des Benzyl- und des Carbobenzoxyrestes ergab die freie Säure, die als Dihydrat kristallisiert ($[\alpha]_D = +55^\circ$). Sie ist in Wasser recht schwer mit neutraler Reaktion löslich, löst sich dagegen leicht in Säuren und Alkalien. Erhitzen in 1 *n* HCl auf 70° (1 Std) ist ohne Einfluß, bei 100° findet Huminabscheidung statt. Gegen Alkali ist die Substanz sehr empfindlich. EHRLICH-, BIAL- und TOLLENS-Proben verlaufen negativ, dagegen wird bei der ELSON-MORGAN-Reaktion fast ebensoviel Farbstoff gebildet wie mit Glucosamin; das Absorptionsmaximum in diesem Test ist bei der Säure (532 m μ) gegenüber dem des Glucosamins (512 m μ) bathochrom verschoben.

In penicillinbehandelten Staphylokokken wurde, an Uridindiphosphat glykosidisch gebunden, eine MORGAN-ELSON-positive Säure gefunden, bei der es sich möglicherweise um eine *N*-Acetyl-hexosaminuronsäure handelt (206).

D. B. HOPE und P. W. KENT (100) untersuchten die Lactonbildung von *D*-Glucosaminsäure und einigen ihrer Derivate, s. a. (21). Das Unvermögen der freien Säure, in rein wäßriger Lösung zu lactonisieren, wird ihrer Zwitterionenstruktur zugeschrieben. In saurer Lösung, oder wenn die Aminogruppe substituiert ist (Acetyl, Benzoyl, Tosyl, Dinitrophenyl), verläuft die Lactonbildung wie bei anderen Hexonsäuren. Das durch Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN erhaltene kristallisierte *N*-Benzoyl-*D*-glucosaminsäure- δ -lacton mutarotiert rasch ($[\alpha]_D = +118^\circ \rightarrow +42^\circ$ in 36 Std), das über mehrere Stufen synthetisierte *N*-Benzoyl-3,5-di-*O*-methyl-glucosaminsäure- γ -lacton dagegen langsam ($[\alpha]_D = +77^\circ \rightarrow +70^\circ$ in 10 Tagen), den bekannten Verhältnissen bei Säure-Lacton-Gleichgewichten entsprechend.

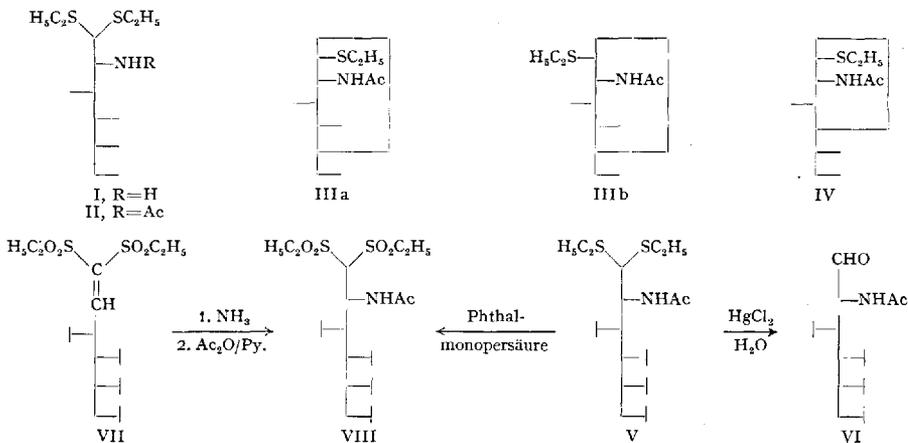
Thioglykoside und acyclische Derivate. Untersuchungen über die Umsetzungsprodukte von Glucosamin und Galaktosamin mit Äthylmercaptan wurden in letzter Zeit von den beiden Arbeitsgruppen um M. L. WOLFROM und um P. W. KENT sowie von L. HOUGH durchgeführt.

Glucosamin bildet mit Äthylmercaptan in konzentrierter Salzsäure Glucosamin-diäthylmercaptal (I) (267), (268). Analog wurde aus *N*-Acetyl-glucosamin dessen Thioacetal II in einer Ausbeute von 81% der Theorie erhalten, als man bei 0° arbeitete (268). Bei Zimmertemperatur betrug die Ausbeute 24%, und als weitere Reaktionsprodukte fand man daneben α - und β -Thioäthyl-2-desoxy-2-acetamino-*glucopyranosid* (IIIa und IIIb) (102). Ein entsprechendes *Thiofuranosid*, das α -Thioäthyl-2-desoxy-2-acetamino-*glucofuranosid* (IV), wurde aus II durch Umsetzung mit Quecksilberchlorid/Quecksilberoxyd dargestellt (271).

Die Ergebnisse der Perjodatoxydation von III und IV stimmen mit den angenommenen Strukturen überein. Das Thiofuranosid IV hat als Ausgangssubstanz für die erste Synthese des *Streptidins* (271) und für die Darstellung des *D-Xylosamins* (269) gedient.

Aus Glucosamin-diäthylmercaptal-pentaacetat (V) wurde *aldehydo*-Pentaacetyl-D-glucosamin (VI) hergestellt (267). Diese Verbindung liefert erwartungsgemäß (vgl. S. 830) eine positive MORGAN-ELSON-Reaktion, im Gegensatz zu den alkalibeständigen Mercaptalen des Glucosamins und Galaktosamins.

Die erste Stufe des Zuckerabbaus von D. L. MACDONALD und H. O. L. FISCHER besteht in der Oxydation von Diäthylmercaptal-pentaacetaten zu Disulfonen (180). Ausgehend von Glucose erhielten FISCHER und MACDONALD dabei das ungesättigte Disulfon VII, aus dem analogen Glucosamin-thioacetal V dagegen das gesättigte Disulfon VIII. Diese Verbindung entsteht auch aus VII durch Ammoniak-anlagerung und anschließende Acetylierung. Somit hat H. O. L. FISCHER 50 Jahre nach E. FISCHER einen weiteren Weg von der Glucose in die Glucosamin-Reihe gefunden.



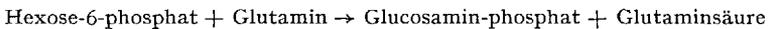
3. Biosynthese.

Wenn man die Frage aufwirft, auf welchem Wege die Natur die Hexosamine bildet, so kann man zunächst weiterfragen, ob diese aus kleineren Bausteinen — z. B. $\text{C}_3 + \text{C}_3$ oder $\text{C}_4 + \text{C}_2$. —, von denen einer stickstoffhaltig ist, zusammengesetzt werden, oder ob ein C_6 -Vorläufer im Organismus aminiert wird. Man hat versucht, hierauf mit Hilfe von Isotopen eine Antwort zu geben. Das *D*-Glucosamin des Serum-Mucoproteins von Ratten, die mit *D*-Glucose-1- ^{14}C gefüttert worden waren, enthielt das Isotop in 1-Stellung (17). Das gleiche Ergebnis zeitigte die

Untersuchung des Ovomucoids aus Eiern, die von Hennen gelegt worden waren, denen man am C-1 markierte D-Glucose verabreicht hatte (220). Auch im kapsulären Aminopolysaccharid von Streptokokken, deren Kulturmedium D-Glucose-1-¹⁴C enthielt, fand sich D-Glucosamin-1-¹⁴C (251), (228), (53); entsprechend führte C-6-markierte D-Glucose als Substrat zu D-Glucosamin-6-¹⁴C (229). Diese Versuche beweisen, daß, zumindest in den untersuchten Organismen, Glucose in Glucosamin verwandelt wird, ohne vorher zu kleineren Bruchstücken abgebaut zu werden. Hinzu kommt, daß sich der erste der oben genannten Wege zur Hexosaminsynthese in Fütterungsversuchen mit Triosephosphat und Glycin-1-¹⁴C-¹⁵N (als Vorläufer von Serin) nicht hat verifizieren lassen. Jedoch mögen in anderen Organismen andere Aufbauprinzipien vorliegen. *Aspergillus niger* bildet aus D-Glucose-1-¹⁴C ein D-Glucosamin, das in 1- und in 6-Stellung Isotope trägt (54).

Verschiedene Untersuchungen befaßten sich mit dem Problem, wie die Aminierung der Hexose stattfindet. In Fütterungsversuchen wurde der Stickstoff von ¹⁵NH₄Cl rasch im Aminosucker wiedergefunden (220).

Aus *Neurospora crassa* (168) und aus Rattenlebern (210) wurden Extrakte erhalten, die folgende Reaktion katalysieren:



Ebenso vermag Glutamin die Hyaluronsäurebildung von Streptokokken anzuregen, während 24 weitere geprüfte Aminosäuren keine oder nur eine sehr geringe Fähigkeit entfalteten, als Aminogruppen-Donatoren zu wirken (178). Da das NH₂-übertragende Enzym noch nicht frei von Hexose-isomerase, die Glucose-6-phosphat in Fructose-6-phosphat umwandelt, erhalten worden ist, konnte zunächst die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, daß es letzteres ist, an dem die Aminierung einsetzt (168). Da Fructose unter physiologischen Bedingungen viel leichter als Glucose mit Ammoniak Glucosamin bildet (92), wäre dieser Weg sogar besonders plausibel. Durch neueste Arbeiten scheint er bewiesen worden zu sein (169).

Glucoson wird im Rattenfütterungsversuch erheblich leichter in Glucosamin verwandelt als Glucose (17). Ob es im normalen Aminosuckerstoffwechsel als Intermediärprodukt eine Rolle spielt, bedarf der Aufklärung. Seine Bedeutung für die bakterielle Hyaluronsäurebildung ist umstritten (251), (53), (92).

Über die biochemische Hexosamin-Acetylierung und -Phosphorylierung vgl. S. 848/49.

D-Galaktose entsteht nach L. F. LELOIR in der Natur aus D-Glucose durch enzymatische Konfigurationsumkehr des C-4 auf der Stufe der α -1-Phosphate. Die Enzyme, die diese Inversion vollbringen, benötigen als Cofaktor Uridin-diphosphat-glucose (UDPG). Nun konnte aus

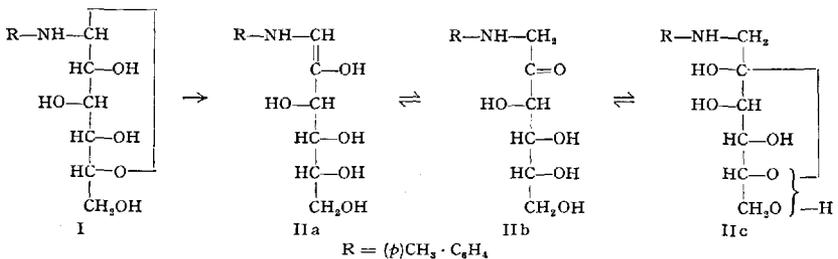
Hefe (33) und aus Säugetier-Leber (234) Uridin-diphosphat-*N*-acetyl-D-glucosamin (UDPAG), aus Leber (212) außerdem ein Gemisch von letzterem mit etwa 25% Uridindiphosphat-*N*-acetyl-galaktosamin (UDPAGA) isoliert werden. Überdies ließ sich mit Leberextrakten die Umwandlung von UDPAG in UDPAGA katalysieren (212). Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß das D-Galaktosamin aus D-Glucosamin entsteht und seine Bildung dem gleichen Mechanismus verdankt wie die D-Galaktose.

Einen weiteren interessanten Ausblick eröffnet die Auffindung von UDPAGA-Sulfat neben UDPAG-Phosphat in Hühner-Eileitern (245).

B. Amadori-Umlagerung und Heyns-Umlagerung.

(Isoglucosamine. Fructosaminosäuren. Glucosaminosäuren.)

M. AMADORI untersuchte vor etwa 30 Jahren die Kondensation von D-Glucose mit aromatischen Aminen. Er fand, daß dabei zwei isomere Reaktionsprodukte auftreten, die sich durch unterschiedliche Beständigkeit gegen Hydrolyse auszeichnen. Die labilen Isomeren sprach er richtig als *N*-Glucoside an, die stabileren Isomeren hielt er irrlicherweise für SCHIFFSche Basen. R. KUHN und F. WEYGAND konnten etwa 10 Jahre später zeigen, daß diese stabileren Produkte, aus denen sich durch Säuren der Zucker nicht regenerieren läßt, ihre Entstehung einer Umlagerung verdanken, die daraufhin nach AMADORI benannt wurde: Das *N*-substituierte Aldosylamin geht unter dem katalytischen Einfluß von H^+ -Ionen, vermutlich über eine 1.2-enolische Zwischenstufe, in eine *N*-substituierte 1-Desoxy-1-amino-ketose über. So erhält man aus D-Glucose und *p*-Toluidin zunächst das *N*-*p*-Tolyl-D-glucosylamin (I), das sich zur 1-Desoxy-1-*p*-toluidino-D-fructose (II, *p*-Tolyl-D-isoglucosamin) isomerisiert.



Zweifellos besteht auch bei den 1-Desoxy-1-amino-ketosen ein Gleichgewicht zwischen Kettenform IIb und Cyclohalbacetalform IIc; die Ringspannweite in letzterer ist jedoch in den allermeisten Fällen noch unbekannt. Eine charakteristische Eigenschaft der AMADORI-Produkte ist ihr außerordentliches Reduktionsvermögen in alkalischer Lösung, wofür die aminoanaloge Endiolform IIa verantwortlich gemacht

wird. Sie reagieren mit Metylenblau, 2,6-Dichlorphenol-indophenol, *o*-Dinitrobenzol und Kaliumferricyanid schon bei 25°.

Die AMADORI-Umlagerung findet nicht nur bei *N*-Glykosiden von Aldosen mit aromatischen Aminen statt. Auch Aldosylderivate primärer und sekundärer aliphatischer und araliphatischer Amine, sekundärer gemischt aromatisch-aliphatischer Amine sowie isocyclischer und heterocyclischer Alkylamine und endlich *N*-Glykoside mit Aminosäuren können umgelagert werden. Die *N*-Glykoside epimerer Aldosen liefern naturgemäß identische Ketosederivate.

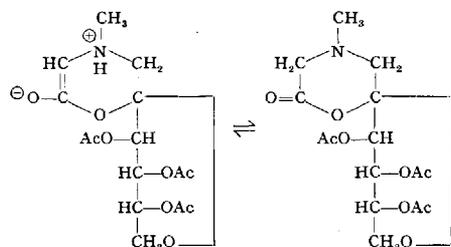
Die AMADORI-Umlagerung hatte bisher in dreierlei Hinsicht besondere Bedeutung erlangt. Erstens, durch Hydrierung *N*-substituierter 1-Aminoketosen sind *N*-substituierte ω -Amino-polyglykole präparativ leicht zugänglich geworden; zweitens, infolge der Leichtigkeit, mit der die AMADORI-Produkte mittels Phenylhydrazins in Osazone übergeführt werden, hat die Bildung derselben in praktischer wie theoretischer Beziehung große Förderung erfahren; und drittens schließlich hat das in letzter Zeit besonders von J. E. HODGE geförderte Studium der Umlagerung sowie der in ihrem Gefolge ablaufenden Nebenreaktionen mancherlei Licht in die Bräunungsreaktionen, z. B. bei Nahrungsmitteln, geworfen, an welchen Zucker und Amine bzw. Proteine beteiligt sind.

Einen ausgezeichneten Überblick, der die Literatur bis 1955 umfaßt, hat J. E. HODGE gegeben (99). Im folgenden sollen die daran anschließenden Ergebnisse besprochen werden.

H. BORSOOK, A. ABRAMS und P. H. LOWY (26) haben entdeckt, daß in Schweinelebern Aminosäurederivate (IV, S. 866) der Fructose vorkommen, die aus Glucose und Aminosäure auf dem Wege einer AMADORI-Umlagerung entstanden sein können. Die chromatographisch isolierten Substanzen, als deren Aminosäurekomponenten Glycin, L-Alanin und L-Glutaminsäure nachgewiesen wurden, zeigen interessante biochemische Wirkungen (vgl. S. 896). Zum Zwecke der Identifizierung wurde eine große Zahl derartiger AMADORI-Produkte synthetisiert, indem die Aldosen (D-Glucose, sowie, in je zwei Beispielen, D-Mannose und D-Galaktose) mit Glycin, L-Alanin, L-Phenylalanin, L-Serin, L-Threonin, L-Valin, L-Leucin, L-Asparaginsäure und L-Glutaminsäure (I) sowie mit L-Arginin, L-Histidin und L-Lysin (179) in alkoholischer Lösung gekocht wurden. Nach der primären Kondensation zur Aldosylaminosäure (III) hatte die durch die freie Carboxylgruppe bewirkte Acidität bei den neutralen und basischen Aminosäuren offenbar gerade das richtige Ausmaß, um die AMADORI-Umlagerung zu veranlassen. Die freien Aminodicarbonsäuren waren zur *N*-Glykosidbildung zu sauer; sie lieferten nur in Gegenwart von 1 Mol Kaliumhydroxyd gute Ausbeuten. Bisher ist es nicht gelungen, die Präparate kristallisiert zu erhalten. — Ein gleichfalls amorphes AMADORI-Produkt erhielt A. KLEMER (131) aus D-Glucose oder D-Mannose

durch Erhitzen mit Sarkosin in Dimethylformamid. Nach Vergären der überschüssigen Hexosen mit Hefe lieferte Acetylierung ein kristallisiertes Triacetyl-lacton, dem die untenstehende Formel zugesprochen wird.

Untersuchungen MICHEELS (196) über den Substituenteneinfluß bei der Umlagerung von Glucosyl-arylaminen haben ergeben, daß *o*- und

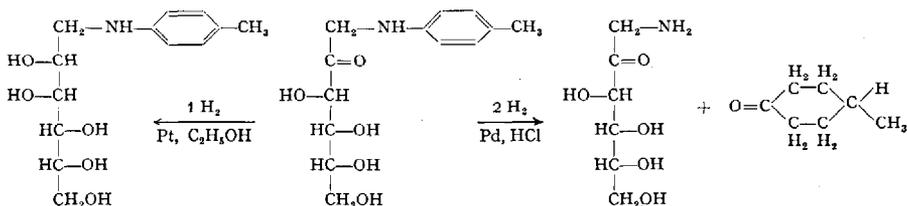


p-Substitution mit Substituenten 1. Ordnung (CH_3 , C_2H_5 , OCH_3 , OC_2H_5) die Umlagerung begünstigt, *m*-Substitution dagegen dieselbe erschwert oder verhindert. Für Substituenten 2. Ordnung (NO_2 , COOH) gelten genau die umgekehrten Verhältnisse. Die Erklärung hier-

für steht im Einklang mit der Theorie, welche als Primärakt die Anlagerung eines Protons (vom Katalysator) an das glykosidische N-Atom ansieht. Diese wird erleichtert, wenn durch Substituenteneinfluß die Elektronendichte am benachbarten Ring-C-Atom erhöht ist, und erschwert, wenn sie erniedrigt ist. Chlor erschwert die Reaktion sowohl in *p*- wie in *m*-Stellung, weil es eine Verarmung des Ringes an Elektronen hervorruft.

S. BAYNE und W. H. HOLMS (16) behaupten, daß die *o*-Isomeren von Toly-, Chlorphenyl- und Carboxyphenyl-glucosylamin in schwach saurer Lösung weniger leicht als die *m*- und *p*-Isomeren die AMADORI-Umlagerung erleiden.

Die *katalytische Hydrierung* von *N*-Aryl-D-fructosaminen mit *Platin*- oder *Nickel*katalysatoren in *Alkohol* führt zu *N*-Aryl-D-mannaminen, es wird also die Keto- bzw. Halbketalgruppierung hydriert, während der Arylrest erhalten bleibt (99). Einen völlig anderen Verlauf nimmt die Hydrierung nach R. KUHN und H. J. HAAS (150), wenn man frisch-reduziertes *Palladiumoxydhydrat*/Bariumsulfat als Kontakt und *Salzsäure* als Lösungsmittel verwendet. Unter diesen Bedingungen wird die *N*-Aryl-Bindung glatt gespalten und die reduzierende Gruppe bleibt unangegriffen. Man erhält somit aus der AMADORI-Verbindung in hoher Ausbeute und Reinheit D-Isoglucosamin. Dabei nehmen die *N*-Tolyl-Verbindungen 2 Mol H_2 auf, und die Tolyl-Reste werden als Methylcyclohexanone abgespalten.



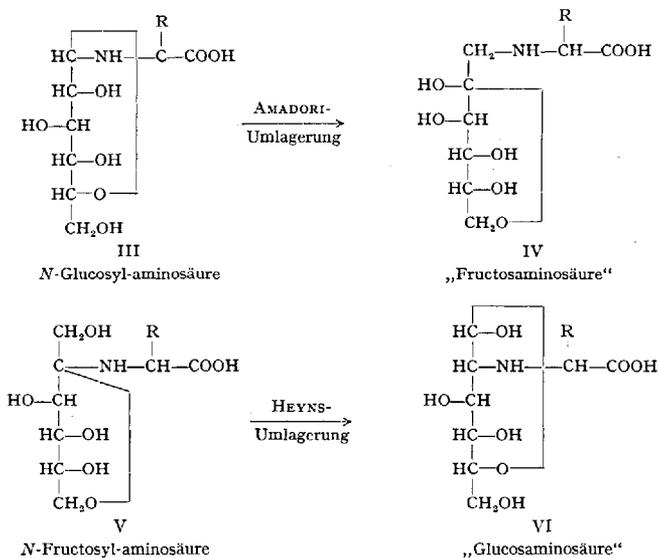
Während eine echte *Umkehrung* der AMADORI-Reaktion, also die Rückverwandlung einer N-substituierten 1-Desoxy-1-amino-ketose zum Aldosylamin noch niemals beobachtet wurde, stellt die neuerdings von K. HEYNS (88), (95), (96) und von J. F. CARSON (36), (37), (38) eingehend untersuchte Umlagerung von Fructosylaminen zu N-substituierten Glucosaminen ein interessantes *Analogon* dar. Da hierbei im Vergleich zur AMADORI-Umlagerung Ketose- und Aldose-Derivat vertauschte Rollen spielen, ist die HEYNS-CARSONsche Umlagerung hinsichtlich der beteiligten Zuckerstrukturen in der Tat einer „Retro-AMADORI-Umlagerung“ formal gleichzusetzen. Jedoch bestehen auffallende Unterschiede zwischen beiden Reaktionen bezüglich der Umlagerungstendenz der verschiedenen N-Glykoside. Wie Tabelle 5 zeigt, ist eine ausgesprochene Gegenläufigkeit zu erkennen (96):

Tabelle 5

Amin	Fructose (HEYNS)	Glucose (AMADORI)
aromatisch aliphatisch Ammoniak	keine Umlagerung Umlagerung leichte Umlagerung	besonders leichte Umlagerung Umlagerung unter besonderen Bedingungen keine Umlagerung

Allerdings ist die Umlagerung nicht nur vom Amin, sondern auch von den sterischen Verhältnissen im Zuckermolekül abhängig. So lagern sich aliphatische Tagatosylamine noch leichter um als Fructosylamine, während Sorbosylamine unter den üblichen Bedingungen nicht umgelagert werden können.

Die Reaktion, die zuerst bei der Fructose mit Ammoniak (89), (92), dann mit aliphatischen Aminen (88), (36), (37), (38), (59) durchgeführt wurde, bietet einen neuen synthetischen Weg zum Glucosamin und seinen N-Alkyl-Derivaten (vgl. S. 840). Besonderes Interesse aber verdienen die Kondensationsprodukte der Fructose (und anderer Ketosen) mit *Aminosäuren* (94). Die Komponenten reagieren miteinander beim Erhitzen in Methanol auf Zusatz von Ammoniumchlorid. Die gebildeten N-Fructosyl-aminosäuren (V) lagern sich unter dem Einfluß von Oxalensäure oder Malonsäure als Umlagerungskatalysatoren zu „Glucosaminosäuren“ (VI, z. B. 2-Desoxy-2-alanino-D-glucose, N-[1'-Carboxy-äthyl]-D-glucosamin) um. Die vom DL-Alanin abgeleitete Verbindung ($[\alpha]_D^{20} = +32^\circ$) stellt ein diastereomeres Gemisch dar, das in die D- und L-Komponenten zerlegt werden kann. Weitere Glucosaminosäuren wurden mit Glycin, β -Alanin, DL-Phenylalanin, DL-Leucin und L-Glutaminsäure erhalten. Es bleibt abzuwarten, ob derartige Verbindungen ähnlich wie die analogen „Fructosaminosäuren“ (IV) von BORSOOK eine Rolle in der Natur spielen.



K. HEYNS und W. STUMME (95), (96) haben die Umlagerungsreaktionen, die Aldosen und Ketosen mit Aminen eingehen, mit gleichartigen Umsetzungen an einfacher gebauten Modellsstoffen verglichen. α -Hydroxyaldehyde (bzw. endständige Ketole als ihre tautomeren Formen) bilden mit aromatischen Aminen Aldimine, die sich zu α -Arylamino-ketonen umlagern. Mit aliphatischen Aminen entstehen gleichfalls Aldimine, die sich aber nur unter besonderen Bedingungen umlagern, z. B. unter dem Einfluß von Oxalsäure, oder wenn ein Phenylrest sich in Konjugation zu der entstehenden Ketogruppe befindet. Insoweit besteht eine gute Übereinstimmung zwischen Aldosen und den Modellsstoffen. Als Modellsstoffen für Ketosen wurden mittelständige Ketole herangezogen. Sie reagieren mit aromatischen und mit aliphatischen Aminen unter Umlagerung des primär gebildeten Ketamins zu α -Aminoketonen. Das in manchen Fällen abweichende Verhalten der Ketosen wird mit den Stabilitätsverhältnissen ihrer Ringformen in Zusammenhang gebracht.

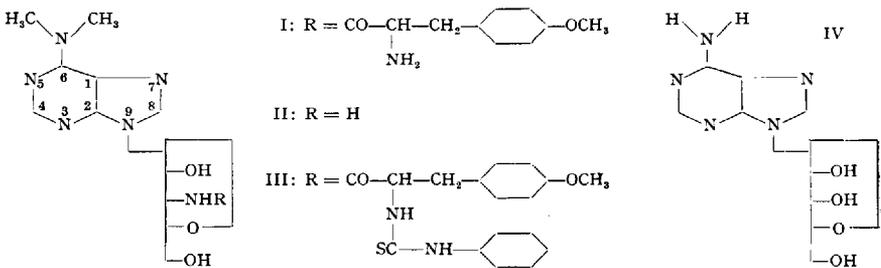
C. Andere natürlich vorkommende Aminosucker.

Während am Aufbau der außerordentlichen stofflichen Mannigfaltigkeit des Tierreiches nach unserer heutigen Kenntnis D-Glucosamin und D-Galaktosamin als die einzigen Aminosucker beteiligt sind, bietet sich bei niederen Pilzen und Bakterien ein anderes Bild. Zwar findet man auch hier die beiden Hexosamine weit verbreitet. Aber in letzter Zeit wurden daneben in wachsender Zahl andere, bislang unbekannte Aminosucker aufgefunden, teilweise in Polysacchariden, haupt-

sächlich jedoch als Bestandteile von löslichen Stoffwechselprodukten. Die Entdeckung der meisten dieser neuen Naturstoffe steht daher im Zusammenhang mit der Chemie der Antibiotica.

Das bekannteste Beispiel für die neue Gruppe seltener Aminozucker ist das *N*-Methyl-L-glucosamin (132) aus Streptomycin. An ihm ist besonders bemerkenswert, daß es der L-Konfigurationsreihe angehört, aus welcher man bisher noch keine natürlichen Glucosederivate kannte. Über die Chemie des *N*-Methyl-L-glucosamins ist schon ausführlich berichtet worden (170); über seine Synthese vgl. auch S. 837, 839.

In dem aus *Streptomyces alboniger* isolierten, gegen Trypanosomen wirksamen Antibioticum Puromycin (I, Handelsname Achromycin), dessen eingehende chemische und pharmakologische Bearbeitung man einer Gruppe amerikanischer Forscher aus den Lederle Laboratories verdankt, wurde 3-Desoxy-3-amino-D-ribose als Aminozuckerkomponente aufgefunden (256). Sie ist als Furanose β -N-glykosidisch mit der 9-Stellung von 6-Dimethylamino-purin verknüpft (13) und trägt an ihrer Aminogruppe säureamidartig ein Molekül *O*-Methyl-L-tyrosin.

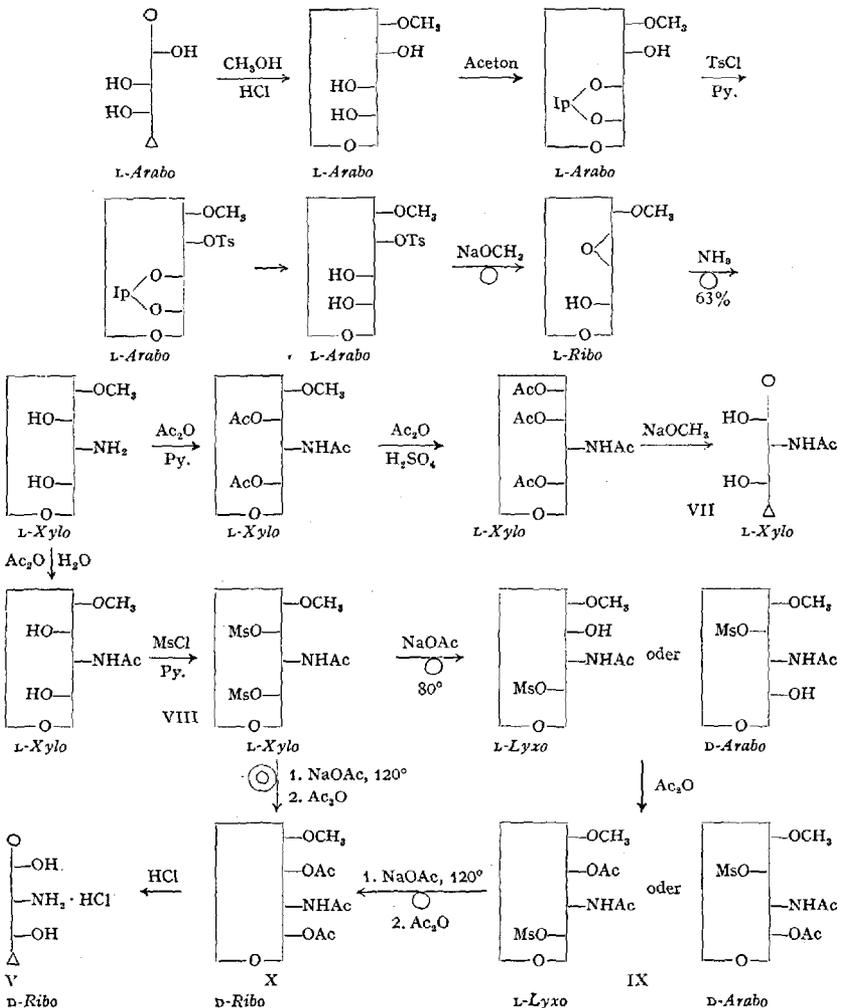


Das *N*-Glykosid II, das durch alkalische Spaltung des Phenylthioharnstoffderivates III von Puromycin (9a) und durch Synthese (14) erhalten wurde, entspricht in seinem Bau völlig den Purinnucleosiden vom Typ des Adenosins (IV); es kann daher als Aminonucleosid bezeichnet werden. Der Vergleich seiner antibiotischen Eigenschaften mit denen des intakten Puromycins ist interessant. Während es dessen Wirkungsspektrum weitgehend eingebüßt hat, ist es gegen *Trypanosoma equiperdum* und gegen transplantiertes Adenocarcinom bei Mäusen erheblich wirksamer als die Stammsubstanz (9a). Das gleichfalls synthetisierte α -Anomere ist unwirksam (11).

Durch *N*-Acylierung des Aminonucleosids II mit Aminosäurechloriden wurden zahlreiche Puromycin-Analoga mit mehr oder weniger ausgeprägter antibiotischer Wirksamkeit dargestellt (I, $R =$ L-Glycyl, L-Phenylalanyl, L-Leucyl, L-Tyrosinyl u. a.). Hierzu wurden die Säurechloride, deren Aminogruppen durch Carbobenzylierung geschützt waren, in Dimethylformamid-Lösung unter Zusatz von Triäthylamin mit II umgesetzt (9a).

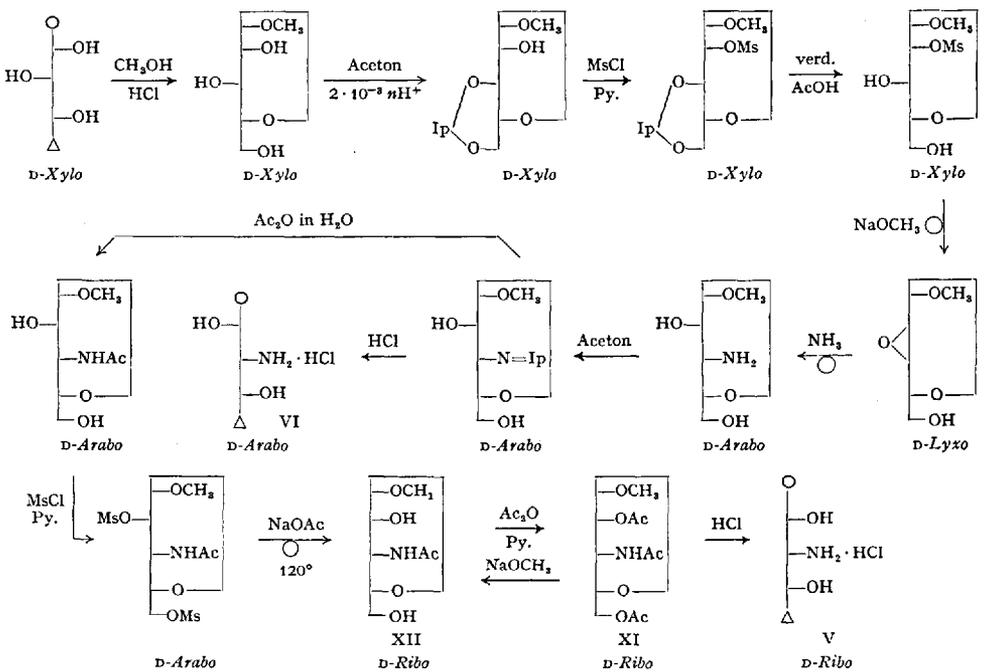
Das 3-Desoxy-3-amino-D-ribose-hydrochlorid (V) schmilzt bei 159° (Zers.) und dreht $[\alpha]_D = -25^\circ$ (in Wasser). Seine Synthese gelang auf zwei unabhängigen Wegen, die wegen der mannigfachen konfigurativen Umkehrungen, die sie umschließen, beispielhaft für die präparative Stereochemie sind. Bei beiden beruht die Einführung der Aminogruppe auf der Öffnung des Epoxydrings eines geeigneten Anhydrozuckers mit Ammoniak (vgl. S. 837, 845). Die Synthesen sind im folgenden schematisch dargestellt. In ihrem Verlauf wurden auch 3-Desoxy-3-amino-D-arabinose-hydrochlorid (VI, $[\alpha]_D = -112^\circ$) und 3-Desoxy-3-acetamino-L-xylose (VII, $[\alpha]_D = \pm 0,0^\circ$) erhalten.

1. Synthese, ausgehend von L-Arabinose (10).



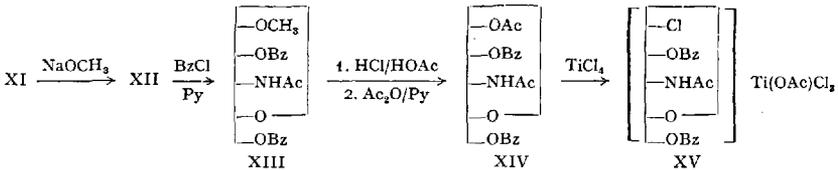
Sterische Umkehrung tritt ein bei der Enttosylierung mit Natrium-methylat (*L-Arabo* → *L-Ribo*), bei der Epoxyd-Öffnung mit Ammoniak (*L-Ribo* → *L-Xylo*) und bei der Entmesylierung mit Natriumacetat. Wird letztere in siedendem 95-proz. Alkohol vorgenommen, so wird aus dem 2.4-Dimesyl-*L*-xylopyranose-Derivat VIII nur eine Mesylgruppe abgespalten, wahrscheinlich die in 2-Stellung (*L-Xylo* → *L-Lyxo*). Weniger wahrscheinlich ist, daß die Mesylgruppe in 4-Stellung eliminiert wird (*L-Xylo* → *D-Arabo*). In jedem Falle aber bildet sich aus dem Monomesyl-Derivat IX durch energischere Behandlung mit Natriumacetat — in 95-proz. Methylcellosolve bei 120° — das gleiche *D*-Ribose-Derivat X (*L-Lyxo* bzw. *D-Arabo* → *D-Ribo*), das man unter den letztgenannten Bedingungen auch direkt aus VIII (*L-Xylo* → *D-Ribo*) erhalten kann.

2. Synthese, ausgehend von *D*-Xylose (15).



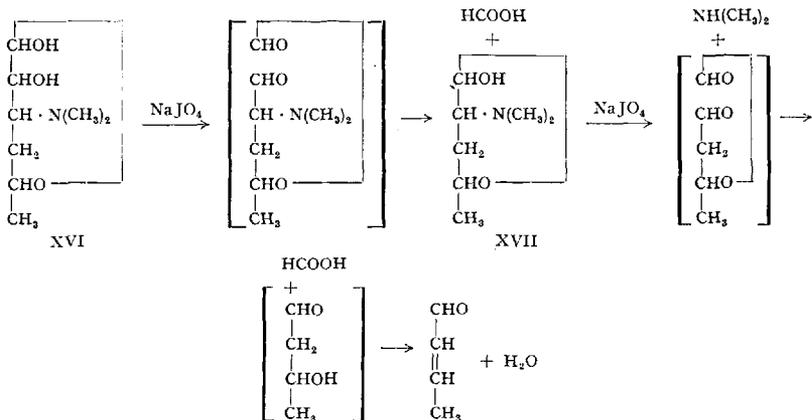
Das kristallisierte 3-Desoxy-3-acetamino-2.5-diacetyl-methyl-ribofuranosid XI diente als Ausgangsmaterial zur Synthese des Aminonucleosids II und mithin zur Totalsynthese des Puromycins (14). Hierzu wurde XI über das amorphe XII in das Dibenzoat XIII umgewandelt, in welchem die glykosidische Methoxygruppe nach vorsichtiger Verseifung durch eine Acetoxygruppe ersetzt wurde. Die resultierende

Verbindung XIV gab mit Titan-tetrachlorid einen Komplex des Ribofuranosylchlorids (XV), der sich zu direkter Kondensation mit der Purinkomponente eignete.



Außer dem Aminonucleosid II wurden Verbindungen mit analoger Struktur synthetisiert, die an Stelle der 3-Amino-D-ribose 3-Amino-D-arabinose (12) oder N-Acetyl-D-glucosamin (9) enthalten.

Dem *Desosamin* (Schmp. des Hydrochlorids: 183 bis 184°, 191 bis 193°; $[\alpha]_D^{20}$: +54,5°) aus Erythromycin kommt nach R. K. CLARK (40), (41) sowie nach P. F. WILEY und Mitarbeitern (67) die Struktur XVI zu. Es reduziert FEHLINGSche Lösung, bildet Glykoside und spaltet mit Alkali leicht Dimethylamin ab. Rascher Verbrauch eines Mols Perjodat zeigt eine Glykolgruppierung an. Im weiteren Verlauf der Perjodat-oxidation wird Dimethylamin freigesetzt und schließlich Crotonaldehyd erhalten. Das Produkt XVII der partiellen Oxydation konnte isoliert werden.



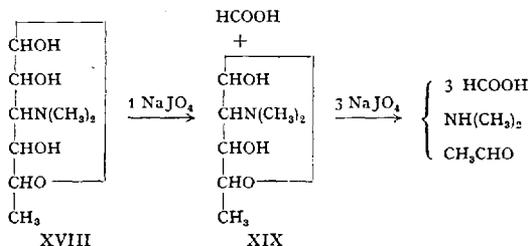
Desosamin ist identisch mit *Pikrocin* (vgl. unten) und kommt außerdem in den Antibiotica Narbomycin (43) und Methymycin (51) vor.

Die *Mycaminose* (XVIII) aus Magnamycin und Magnamycin B wurde von F. A. HOCHSTEIN (98) gefunden und aufgeklärt. Sie unterscheidet sich in ihrer Struktur vom Desosamin (Pikrocin) nur dadurch, daß sich in 4-Stellung eine Hydroxylgruppe befindet. Der Dimethylaminozucker, dessen Hydrochlorid bei 115 bis 116° schmilzt und +31°

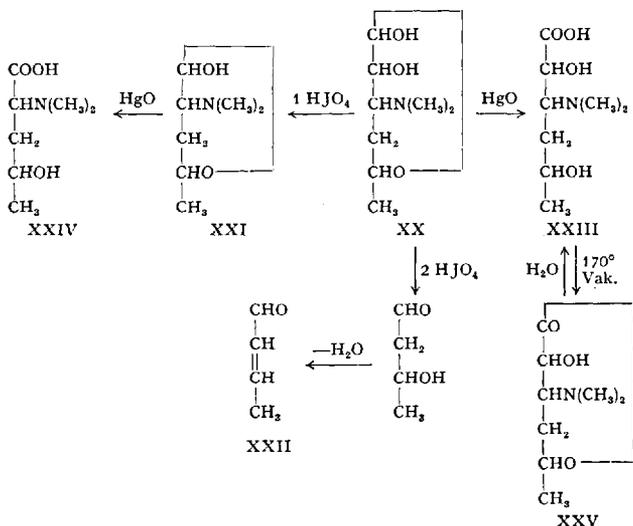
dreht (in Wasser, nach 24 Std), reduziert FEHLINGSche Lösung schnell und entbindet mit Alkali rasch Dimethylamin. Mit 1 Mol Perjodat oxydiert, liefert er unter Abspaltung von Ameisensäure einen neuen isolierbaren Aminosucker XIX, welcher gegen Alkali und FEHLINGSche Lösung viel beständiger ist.

Mit $3n$ NaOH bei 50° wird XVIII in 30 min zur Hälfte desaminiert, während die entsprechende Zeit für XIX (wie auch für Glucosamin) etwa 20 Std beträgt. Die Alkaliempfindlichkeit der β -Amino-carbonylverbindung XVIII erinnert an die ähnlichen Verhältnisse bei β -Alkoxy-carbonylverbindungen (vgl. S. 894).

Mit überschüssigem Perjodat geben beide Zucker Ameisensäure, Dimethylamin und Acetaldehyd.



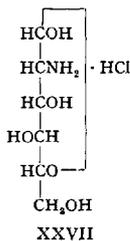
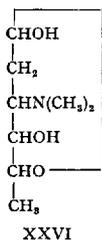
Aus Pikromycin, einem bitter schmeckenden Antibioticum aus Actinomyceten, wurde von H. BROCKMANN und Mitarbeitern (27) der Dimethylaminosucker *Pikrocin* (XX) gewonnen (Hydrochlorid: Schmp. 189 bis 191° , $[\alpha]_D = +49,5^\circ$ in Wasser). Von den Reaktionen, die zu seiner Konstitutionsaufklärung führten, seien die folgenden wiedergegeben.



Partieller Perjodatabbau von XX ergab durch Abspaltung des C-1 einen neuen Dimethylaminozucker XXI, der *Pikrocinin* genannt wurde; vollständiger Abbau führte zu Crotonaldehyd (XXII). Pikrocin und Pikrocinin ließen sich mit Quecksilberoxyd zu Pikrocinsäure (XXIII) bzw. Pikrocininsäure (XXIV) oxydieren. XXIII konnte reversibel in das δ -Lacton XXV übergeführt werden.

Auch aus Pikrocin wird durch Alkali leicht Dimethylamin abgespalten; die Abspaltung beginnt mit $4n$ NaOH bei 20° schon innerhalb weniger Minuten.

Ein weiterer Dimethylamino-desoxyzucker, *Rhodosamin*, ist nach H. BROCKMANN (28) am Aufbau der Rhodomycine aus *Streptomyces purpurascens* beteiligt (kristallisiertes Hydrochlorid: Schmp. 152 bis 153° , $[\alpha]_D = -48,2^\circ$ in Wasser). Rhodosamin ist mit Pikrocin isomer, unterscheidet sich jedoch von diesem durch sein Verhalten gegen Perjodat, von dem es nur langsam, und zwar unter Bildung von Acetaldehyd, angegriffen wird. Auf Grund dessen sowie



wegen der gleichfalls alkalilabilen Dimethylaminogruppe wird die nebenstehende Struktur (XXVI) für wahrscheinlich gehalten.

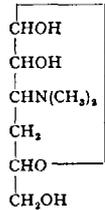
Als Spaltstücke der *Streptomyces*-Antibiotica *Streptothricin* und *Streptolin B* wurde ein ELSON-MORGAN-positiver Aminozucker isoliert, den H. E. CARTER, E. E. VAN TAMELEN und Mitarbeiter (247) als α -D-Gulosamin-hydrochlorid (XXVII) erkannt haben. Die Struktur ergab sich aus Ninhydrin-Abbau zu Xylose, aus Bildung von D-Gulosephenyl-osazon und, zur Unterscheidung vom gleichfalls noch unbekanntem D-Idosamin, aus Betrachtungen über das Drehungsvermögen des 1,6-Anhydro-D-gulosamins, welches aus XXVII erhältlich ist. Somit wurde erstmalig ein Derivat der Gulose in der Natur aufgefunden.

Die Synthese des α -D-Gulosamins wurde von R. KUHN, W. KIRSCHENLOHR und W. BISTER (159) beschrieben. D-Xylose liefert mit Anilin und Cyanwasserstoff in quantitativer Ausbeute ein Gemisch aus 15% *N*-Phenyl-D-gulosaminsäurenitril (Schmp. 109 bis 111° , $[\alpha]_D = +167^\circ$ in Äthanol) und 85% *N*-Phenyl-D-idosaminsäurenitril (Schmp. 118° , $[\alpha]_D = -168^\circ$ in Äthanol). Trennung der Isomeren durch fraktionierte Kristallisation und Hydrierung (vgl. S. 837) gab in guter Ausbeute das α -D-Gulosamin-hydrochlorid, dessen Gleichgewichtsdrehung von $[\alpha]_D = -19^\circ$ in Wasser mit der des Zuckers aus Streptothricin übereinstimmt.

Das Antibioticum Amicetin aus *Streptomyces vinaceus-drappus* enthält einen Dimethylaminozucker (*Amosamin*), dem auf Grund von

Abbauversuchen mit Perjodat untenstehende Konstitution zugeschrieben wird (238). Das kristallisierte Hydrochlorid schmilzt bei 192 bis 193° und dreht $[\alpha]_D = +45,5^\circ$ (in Wasser). Die Konfiguration ist noch unbekannt.

Ein Aminosucker, der von Glucosamin und Galaktosamin verschieden ist, jedoch bei der ELSON-MORGAN-Reaktion einen Farbstoff mit gleichem Absorptionsspektrum wie Glucosamin bildet, ist im spezifischen Lipopolysaccharid einiger Stämme von *Chromobacterium violaceum* enthalten. Wenn das Lipopolysaccharid in seinen Lipoidanteil und seinen Polysaccharidanteil zerlegt wird, so findet sich der neue Zucker als einziger Aminosucker in letzterem, während ersterer noch mit Glucosamin verknüpft ist (45).



In Bakterien-Zellwänden und in Peptiden, die aus Sporen verschiedener Bakterien (*B. megatherium*, *B. subtilis*, *B. cereus*) isoliert wurden, kommt ein reduzierender Aminosucker vor, der gleichfalls von Glucosamin verschieden ist (244). Aus Säurehydrolysaten konnte er mittels Ionenaustauscherchromatographie isoliert und kristallisiert werden (243). Er ist ELSON-MORGAN-positiv. Auf Grund der Anzahl der acetylierbaren Gruppen, des Ninhydrinabbaus, der Perjodatoxydation und der Spaltung mit Jodwasserstoffsäure, durch welche Propionsäure freigesetzt wird, zieht R. E. STRANGE die Struktur eines 3-O-[α -Carboxyäthyl]-hexosamins in Betracht (242).

IV. Oligosaccharide.

A. Natürlich vorkommende Amino-oligosaccharide.

Im Jahre 1933 gewannen M. POLONOVSKI und A. LESPAGNOL aus Frauenmilch einen amorphen, reduzierenden Zucker, der linksdrehend und stickstoffhaltig war, und den die Autoren „Gynolactose“ nannten. Es gelang ihnen jedoch damals nicht, die Gynolactose in einheitlicher Form zu erhalten, durch kristallisierte Derivate zu charakterisieren oder ihre Zusammensetzung zu ermitteln. Zwei Jahrzehnte später haben R. KUHN in Heidelberg und P. GYÖRGY in Philadelphia bei ihren gemeinsamen Arbeiten über den Bifidus-Faktor die Kohlenhydrate der Frauenmilch erneut untersucht (133), (134). Dabei konnten sie mit Hilfe der inzwischen entwickelten papierchromatographischen Methodik zahlreiche verschiedene Oligosaccharide neben der Lactose auffinden. Einige davon sind MORGAN-ELSON-positiv, andere geben die Farb-reaktion nicht, obwohl sie *N*-Acetyl-glucosamin gebunden enthalten; die chromatographisch am schnellsten wandernde Komponente, ein Trisaccharid, ist stickstofffrei.

Zweifellos hat POLONOVSKI ein derartiges Oligosaccharid-Gemisch in der Hand gehabt. Kurz vor seinem Tode konnte er, zusammen mit J. MONTREUIL (198a),

(211), chromatographisch bestätigen, daß in der Gynolactose mehrere zum Teil glucosaminhaltige Komponenten vorlagen.

Durch Absorption an Kohle und fraktionierte Elution sowie durch anschließende präparative Chromatographie an Kohle-Celite-Säulen und an Cellulose-Säulen lassen sich die neuen Oligosaccharide von der Lactose abtrennen, die auch in Frauenmilch den Hauptbestandteil der Zucker ausmacht. Ein Liter Milch enthält neben 70 g Milchzucker 3,0 bis 3,3 g Oligosaccharide. Das lactosefreie Gemisch derselben liefert bei saurer Totalhydrolyse vergleichbare Mengen an D-Glucose, D-Galaktose, L-Fucose und D-Glucosamin, die alle in Form kristallisierter Derivate identifiziert wurden (73).

Im einzelnen wurden von R. KUHN, H. H. BAER und A. GAUHE aus dem Oligosaccharid-Gemisch fünf Komponenten in reiner Form isoliert. Es handelt sich um ein Trisaccharid, ein Tetrasaccharid, zwei isomere Pentasaccharide und ein Hexasaccharid (140), (143), (145), (146).

Tabelle 6

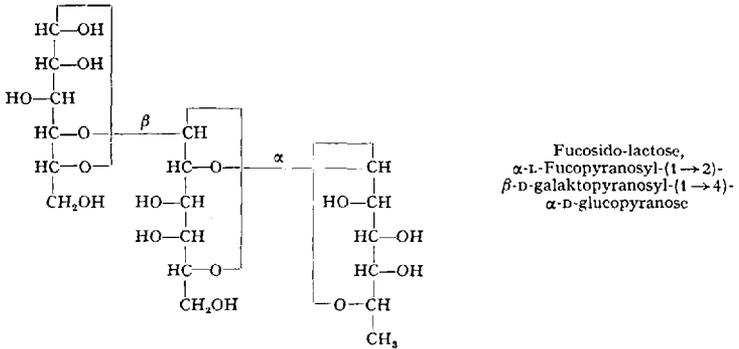
% im Oligo- saccharid-Gemisch	Zucker	$[\alpha]_D$	MORGAN-ELSON	$R_{Lactose}^1$
10	Fucosido-lactose	- 57,5°	—	0,73
15	Lacto-N-tetraose	+ 25,5°	+	0,36
8	Lacto-N-fucopentaose I	- 16°	+	0,27
4	Lacto-N-fucopentaose II	- 28°	—	0,19
7	Lacto-N-difucohexaose	?	—	0,11
Summe 47		- 66°		

Gewichtsmäßig stellen diese fünf Zucker die niedermolekulare Hälfte des Oligosaccharid-Gemisches dar. Daneben kommen in sehr geringer Menge nur noch einige stickstofffreie Saccharide vor, deren chromatographische Wanderungsgeschwindigkeit zwischen 0,66 und 0,43 liegt und die fucosehaltig sind (140), (143). Die höhermolekulare Hälfte ($R_{Lactose} < 0,4$) konnte bisher nicht in die reinen Komponenten, deren genaue Zahl überdies noch unbekannt ist, zerlegt werden. Jedoch ist Hexosamin in diesem Saccharidanteil auf Grund des Stickstoffgehalts und der positiven MORGAN-ELSON-Reaktion mit Sicherheit anzunehmen (143), (78).

Fucosido-lactose (140), (142). Dieses Trisaccharid kristallisiert als α -Form in dreieckigen Plättchen vom Schmelzpunkt 230 bis 231°. Es ist aus D-Glucose, D-Galaktose und L-Fucose aufgebaut. Die Hypoditoxydation lehrte, daß Glucose der reduzierende Baustein ist. Untersuchungen über das Verhalten bei partieller und totaler saurer Hydrolyse ergaben, daß ein α -L-Fucopyranosid der Lactose vorliegt. Die

¹ In Pyridin/Äthylacetat/Wasser = 1:2:2, obere Schicht.

genaue Konstitution folgte aus der Permethylierung und Identifizierung der methylierten Spaltstücke: 2,3,6-Trimethyl-D-glucose, 3,4,6-Tri-methyl-D-galaktose (137) und 2,3,4-Trimethyl-L-fucose wurden kristallisiert erhalten. Somit ist die Fucosido-lactose α -L-Fucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-galaktopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- α -D-glucopyranose.

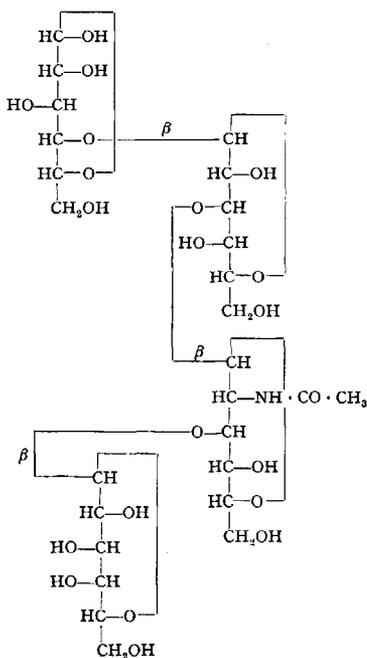


Die *Lacto-N-tetraose* war das erste Oligosaccharid, das aus Frauenmilch kristallisiert erhalten wurde (145). Sie bildet feine, kristallwasserhaltige, schwach süß schmeckende Nadeln. Mit Phenylhydrazin läßt sie sich zu einem Osazon umsetzen, welches neben den vier Stickstoffatomen der Osazon-Gruppierung ein weiteres N-Atom enthält, das einem Glucosaminrest zugehört. Aus den Infrarotspektren des Zuckers folgt, daß das Glucosamin *N*-acetyliert ist, aus dem Hypojoditverbrauch sowie aus der molaren Extinktion des Osazons, daß ein Tetrasaccharid vorliegt. An Nicht-Aminozuckern wurden Galaktose und Glucose im Verhältnis 2:1 gefunden.

Die in guter Ausbeute erfolgende Bildung des die Acetaminogruppe noch enthaltenden Osazons sowie vor allem dessen Säurehydrolyse, welche ebenso wie die Hydrolyse der durch Hypojoditoxydation des freien Zuckers erhaltenen Tetraonsäure Glucosamin (und Galaktose) lieferte, gaben zu erkennen, daß der Aminozucker *nicht* der reduzierende Baustein sein konnte. Die Partialhydrolyse des Tetrasaccharides, bei der unter anderem zwei N-haltige Trisaccharide gebildet wurden, was nur mit einer Mittelständigkeit des Hexosamins vereinbar war, bestätigte diese Erkenntnis (146).

Das war ein insofern überraschendes Ergebnis, als man hätte geneigt sein können, dem Acetylglucosamin auf Grund der positiven MORGAN-ELSON-Reaktion „Kopfständigkeit“ im Tetrasaccharid zuzuschreiben. Es bedeutete dies den ersten Fall, in dem erkannt wurde, daß der positive Ausfall der Farbreaktion als Beweis einer reduzierenden *N*-Acetylhexosamin-Gruppierung versagen kann; weitere gleichartige Fälle sollten ihm rasch folgen. Auf S. 891 wird darauf zurückzukommen sein.

Die schon durch kurze Einwirkung von verdünnter warmer Soda-lösung erfolgende Chromogenbildung (vgl. S. 827) bedeutete eine erhebliche Alkaliempfindlichkeit des Tetrasaccharids und ließ befürchten, daß die Anwendung der klassischen Methylierungsmethoden zum Zwecke der Konstitutionsermittlung auf Schwierigkeiten stoßen würde. Diese Sorge erschien um so berechtigter, als durch partielle Säurehydrolyse neben kristallisierter Lactose ein kristallisiertes, acetylglucosamin-haltiges Disaccharid (Lacto-*N*-biose I) erhalten wurde, das sich durch eine überaus hohe Alkalilabilität auszeichnete. Das Tetrasaccharid wurde daher (138) zuerst in neutraler Lösung katalytisch zum Lacto-*N*-tetrait hydriert, welcher MORGAN-ELSON-negativ und nicht

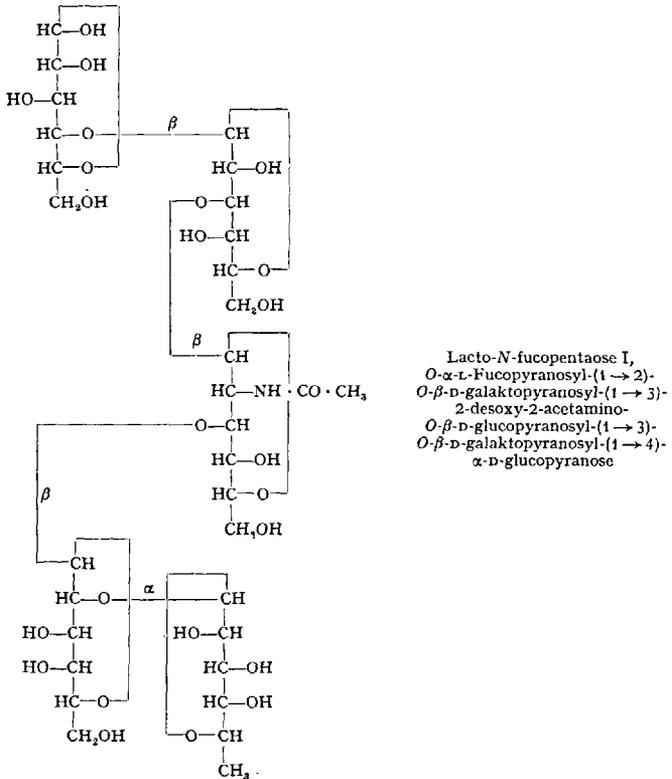


Lacto-*N*-tetraose,
O- β -D-Galaktopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-2-desoxy-
 2-acetamino-*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-
O- β -D-galaktopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-
 α -D-glucopyranose

mehr alkaliempfindlich ist. Darauf folgten Permethylierung mit Methyljodid und Silberoxyd in Dimethylformamid, Hydrolyse und Identifizierung der methylierten Spaltstücke (1.2.3.5.6-Pentamethyl-D-sorbit, 2.4.6-Trimethyl-D-galaktose, 2.3.4.6-Tetramethyl-D-galaktose und 4.6-Dimethyl-D-glucosamin). Hieraus und aus den Ergebnissen der Partialhydrolyse folgte die obenstehende Struktur der Lacto-*N*-tetraose. Bemerkenswert ist, daß hiermit erstmalig in einem nativen niedermolekularen Oligosaccharid β -(1 \rightarrow 3)-glykosidische Bindungen aufgefunden wurden, die bisher nur in Polysacchariden bekannt waren (Laminarin, Hyaluronsäure u. a.). — Die Lacto-*N*-tetraose kommt nicht nur frei in der Frauen-

milch vor, sondern sie bildet auch das Grundgerüst der beiden Penta-
saccharide und des Hexasaccharids. Denn diese lassen sich durch
milde Säurebehandlung unter Abspaltung von L-Fucose zur Tetraose
abbauen (143), (146).

Die *Lacto-N-fucopentaose I* konnte ebenfalls kristallisiert erhalten
und durch Permethylierung (nach vorhergehender Hydrierung) in ihrer
Konstitution aufgeklärt werden (143). Ihr kommt die untenstehende
Formel zu.



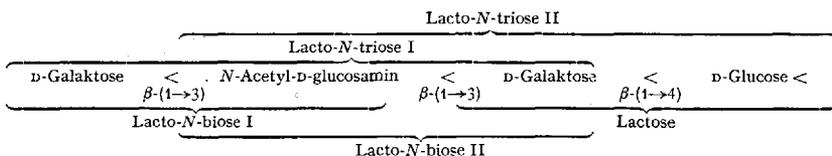
In der *Lacto-N-fucopentaose II* ist die α -L-Fucose mit dem *N*-Acetyl-
glucosamin-Rest in 4-Stellung verknüpft (143 a).

B. Durch Abbau aus Naturstoffen erhaltene Amino-oligosaccharide.

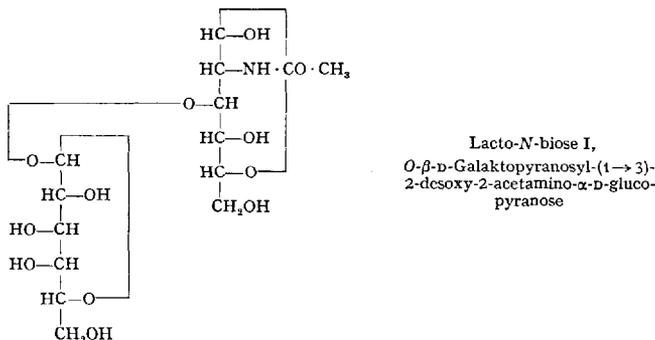
1. Di- und Trisaccharide aus *Lacto-N-tetraose*.

Wie ein Blick auf das Aufbauschema der *Lacto-N-tetraose* lehrt,
sind bei ihrer partiellen Säurehydrolyse drei Disaccharide und zwei
Trisaccharide zu erwarten. Tatsächlich konnten alle fünf Zucker von

R. KUHN, A. GAUHE und H. H. BAER isoliert werden, davon vier in kristallisierter Form.



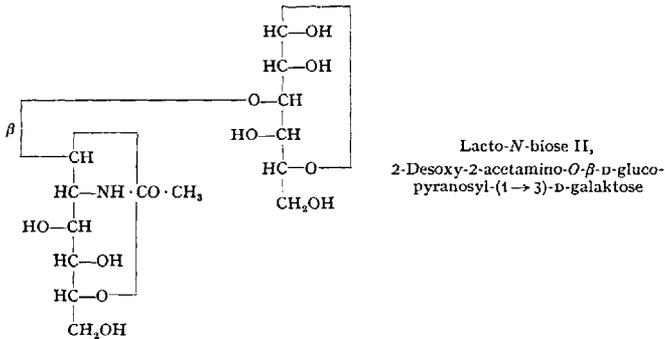
Die *Lacto-N-biose I* (146) kristallisiert als Dihydrat der α -Form in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 166 bis 167° und der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^{20} = +32^\circ \rightarrow +14^\circ$. Sie besteht aus *N*-Acetyl-D-glucosamin und D-Galaktose. Ihre Konstitution (139) ergab sich daraus, daß sie mit Phenylhydrazin unter *Eliminierung* der Acetaminogruppe ein Galaktosido-glucosazon liefert, das von Lactosazon und von Allostosazon verschieden, hingegen identisch ist mit dem Phenylsazon aus 3- β -D-Galaktopyranosyl-D-glucose bzw. aus 3- β -D-Galaktopyranosyl-D-fructose. Die beiden genannten, bisher unbekanntenen Disaccharide



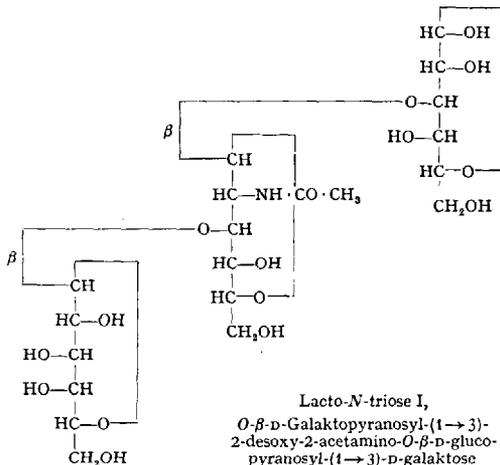
wurden aus diesem Anlaß von R. KUHN und H. H. BAER (136) synthetisiert. — Die auffallendste Eigenschaft der *Lacto-N-biose I* (*O*- β -D-Galaktopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-2-desoxy-2-acetamino- α -D-glucose) ist ihre außergewöhnliche Alkalilabilität (vgl. S. 893). — Ein aus *Escherichia coli* gewonnenes β -Galaktosidase-Präparat (141), das Lactose und 3- β -D-Galaktopyranosyl-D-glucose sowie -fructose zu hydrolysieren vermag, läßt die *Lacto-N-biose I* unangegriffen. — Zur Synthese vgl. S. 891.

Die *Lacto-N-biose II* entsteht bei der Partialhydrolyse der Tetraose nur in geringer Menge. Sie konnte chromatographisch isoliert, aber noch nicht kristallisiert erhalten werden. Da sie den zentralen Baustein der Tetraose darstellt, kann man ihr die Konstitution einer 2-Desoxy-2-acetamino-*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-D-galaktose zuerteilen (138). Dies steht in Einklang mit ihrem Verhalten gegen Enzyme (163), (148). Sie wird von β -*N*-Acetylglucosaminidase aus *Aspergillus oryzae* in *N*-Acetylglucosamin und Galaktose gespalten. Auch mit Mandelemulsin, das

eine β -*N*-Acetylglucosaminidase in geringer Menge enthält, findet langsam Spaltung statt, während β -Galaktosidasen nicht spalten.

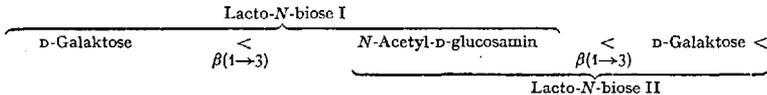


Die *Lacto-N-triose I* besteht aus zwei Molekülen *D*-Galaktose und einem Molekül *N*-Acetyl-*D*-glucosamin und kristallisiert in kristallwasserhaltigen Nadelchen vom Schmelzpunkt 183 bis 185° (Zers.) und der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^{23} = +21,5 \rightarrow +19,3^\circ$. Sie bildet ein Phenylsazon vom Zers.-P. 267 bis 268°, das die Acetaminogruppe noch enthält. Das Verhalten des Trisaccharids gegen verdünntes Alkali (vgl. S. 894) und gegen Enzyme entspricht der untenstehenden Formel (148).

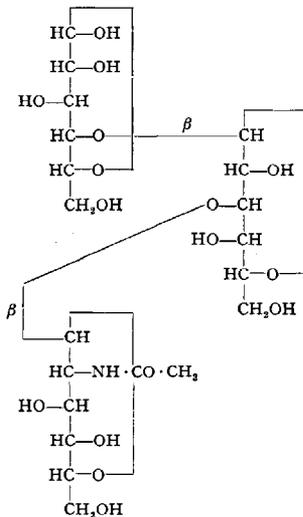


Während die Triose I gegen kalte 0,05 *n*-Sodalösung weitgehend beständig ist — die im Molekül enthaltene hoch alkalilabile Gruppierung der Lacto-*N*-biose I ist durch Glykosidbildung mit einem weiteren Galaktoserest geschützt — erfolgt in der Hitze (5 min bei 98°) nahezu vollständiger Abbau zum MORGAN-ELSON-Chromogen unter Abspaltung von Galaktose sowie deren teilweisen Umlagerung zu Tagatose.

Ein aus Schweinemilchdrüsen gewonnenes β -Galaktosidase-Präparat zerlegt das Trisaccharid in Galaktose und Lacto-*N*-biose II. Die gleiche Spaltung erfolgt mit Mandelemulsin (Merck), wobei anschließend allerdings dank dessen Gehalt an β -*N*-Acetylglucosaminidase die gebildete Biose II weiter gespalten wird (vgl. oben). — Coli-Galaktosidase läßt das Trisaccharid ebenso unangegriffen wie Lacto-*N*-biose I, desgleichen ist *reine* Acetylglucosaminidase (aus *Aspergillus oryzae*) wirkungslos.



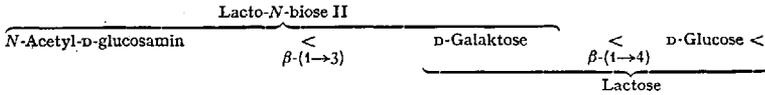
Die *Lacto-N-triose II* besteht aus je einem Molekül D-Glucose, D-Galaktose und *N*-Acetyl-D-glucosamin. Sie kristallisiert ebenfalls in wasserhaltigen Nadelchen (Schmelzpunkt 201 bis 202° unter Zers., $[\alpha]_D^{21} = +40,7^\circ$). Ihr Phenylsazon schmilzt bei 230° (Zers.) und enthält eine Acetaminogruppe. Auch bei der Triose II steht das Verhalten gegen Alkali und Enzyme im Einklang mit der angegebenen Konstitutionsformel (148).



Lacto-*N*-triose II,
2-Desoxy-2-acetamino-*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-*O*- β -D-galaktopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-*D*-glucopyranose

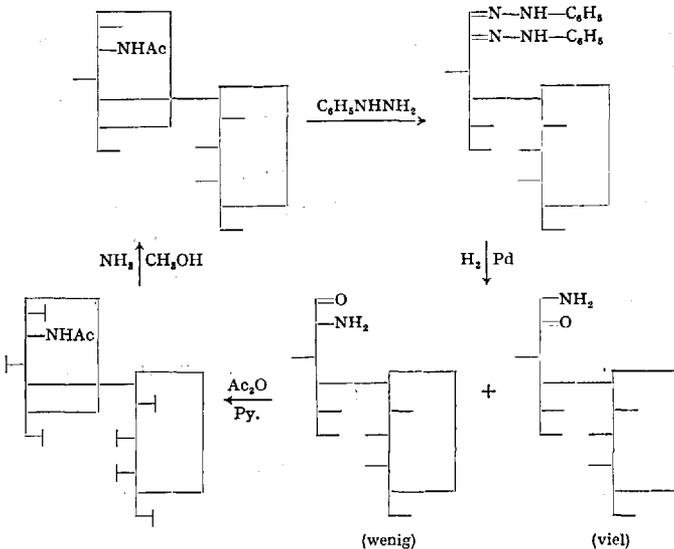
Das Trisaccharid ist gegen verdünnte heiße Sodalösung wesentlich beständiger als die Triose I, wie auf Grund der Erörterungen von S. 894 zu erwarten ist. Demgemäß bildet es unter den gleichen Bedingungen merklich weniger MORGAN-ELSON-Chromogen als jene. Hauptsächlich treten auf: das LOBRY DE BRUYN-Umlagerungsprodukt der Lacto-*N*-triose II, nämlich 3'-*N*-Acetylglucosaminido-lactulose, sowie Lacto-*N*-biose II und *N*-Acetylglucosamin.

β -N-Acetylglucosaminidase aus *Aspergillus oryzae* spaltet die Triose II. in Acetylglucosamin und Lactose. Mandelemulsin (Merck, Acetylglucosaminidase-haltig) spaltet in die drei Monosaccharidbestandteile.



2. N-Acetyl-lactosamin.

Z. YOSIZAWA (273) erhielt durch partielle Hydrolyse von Schweinemagen-Mucin ein Disaccharid von der spezifischen Drehung $[\alpha]_D = 57,8^\circ$, dem er auf Grund von Abbaueversuchen mit Perjodat die Struktur einer β -D-Galaktopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2-desoxy-2-acetamino-D-glucose zuerteilte. Allerdings scheint YOSIZAWA kein reines, kristallisiertes Produkt in der Hand gehabt zu haben. R. M. TOMARELLI und Mitarbeiter haben erstmalig ein kristallisiertes Disaccharid aus Galaktose und Acetylglucosamin aus Schweinemagen-Mucin gewonnen (250). Es hat sich als identisch erwiesen mit einem von R. KUHN und W. KIRSCHENLOHR (153) aus den Blutgruppensubstanzen des Meconiums, ebenfalls durch partielle Säurehydrolyse, erhaltenen kristallisierten Disaccharid. Auch aus Partialhydrolysaten von höheren Frauenmilch-Oligosacchariden wurde dasselbe Disaccharid in geringen Mengen isoliert (139), und schließlich hat es F. ZILLIKEN durch enzymatische Synthese dargestellt (vgl. S. 891). Daß in dem Disaccharid das Acetylglucosamin als reduzierender Baustein vorliegt, obwohl die MORGAN-ELSON-Reaktion negativ ausfällt,



zeigten zuerst R. KUHN und W. KIRSCHENLOHR (153), (154). Sie überführten den Zucker einerseits mit Phenylhydrazin unter Eliminierung der Acetaminogruppe in Lactosazon, andererseits konnten sie ihn, in formaler Umkehrung dieses Vorgangs, aus Lactosazon durch katalytische Hydrierung und anschließende Acetylierung des entstandenen Lactosamins synthetisch erhalten. Wenngleich die katalytische Osazonhydrierung, da sie überwiegend Isolactosamin ergibt und die Ausbeuten an Lactosamin schwanken und stark von der Vorbehandlung des Osazons abhängen, präparativ von geringem Wert ist, so hat sie doch dazu gedient, den Konstitutionsbeweis des Aminodisaccharids synthetisch zu sichern.

Durch Abbau des Disaccharids mit Ninhydrin, bei dem 3-D-Galaktopyranosyl-D-arabinose erhalten wurde, bewiesen F. ZILLIKEN, P. N. SMITH, R. M. TOMARELLI und P. GYÖRGY (279) ebenfalls, daß *N*-Acetyl-lactosamin vorliegt. Auch das *N*-Acetyl-lactosamin wird, ebenso wie die isomere Lacto-*N*-biose I, von Lactase nicht angegriffen (250).

3. Disaccharide aus menschlicher Blutgruppen-A-Substanz.

Bei seinen eingehenden Untersuchungen über Blutgruppensubstanzen hat W. T. J. MORGAN (44) aus menschlicher A-Substanz nach Partialhydrolyse und chromatographischer Auftrennung fünf Disaccharide isoliert, von denen man drei bereits bei den Studien über Frauenmilch, Meconium und Schweine-Magenmucin kennengelernt hatte, nämlich Lacto-*N*-biose I, Lacto-*N*-biose II und *N*-Acetyl-lactosamin. Bei den beiden neuen Zuckern handelt es sich sehr wahrscheinlich um *O*- α -*N*-Acetyl-D-galactosaminyl-(1 \rightarrow 3)-D-galaktose und um ein L-Fucosyl-(1 \rightarrow 6)-*N*-acetyl-D-glucosamin. Hiermit wären erstmalig einerseits ein galaktosaminhaltiges Disaccharid und andererseits ein Amino-oligosaccharid mit 1,6-glykosidischer Bindung aus einem Naturstoff erhalten worden.

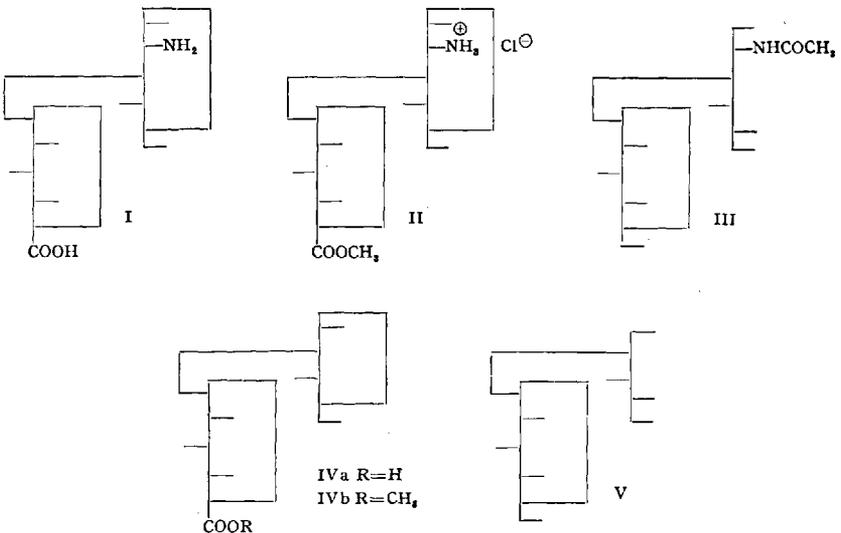
4. *N,N'*-Diacetyl-chitobiose.

Die *N,N'*-Diacetyl-chitobiose (2-Desoxy-2-acetamino-*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2-desoxy-2-acetamino-D-glucose), die als Produkt der unvollständigen Chitin-Hydrolyse (274) oder Acetolyse (20) schon länger bekannt ist, wurde kürzlich kristallisiert erhalten (275). Das Disaccharid ist MORGAN-ELSON-negativ (147) (vgl. S. 830, 892) und wird durch die β -Acetylglucosaminidase aus *Aspergillus oryzae* glatt in zwei Moleküle *N*-Acetylglucosamin gespalten (163).

5. Chondrosin.

Chondrosin ist ein Disaccharid, das man aus Chondroitinsulfat, dem Aminopolysaccharid des Knorpels, der Sehnen und vieler anderer

tierischer Gewebe, und aus dem schwefelsäurefreien Chondroitin (47), das in der Hornhaut des Rindes vorkommt, durch Hydrolyse erhalten hat. Es besteht aus D-Glucuronsäure und D-Galaktosamin und war zuerst als kristallisiertes Äthyl- (86) oder Methylester-hydrochlorid (176) charakterisiert worden. In seiner *N*-acetylierten Form stellt es den Grundbaustein der genannten Polysaccharide dar. Über die Struktur wurden zahlreiche Untersuchungen angestellt und widersprechende Ansichten geäußert, vgl. (130). Auf Grund des Perjodat-Verbrauchs und der positiven MORGAN-ELSON-Reaktion des *N*-Acetyl-chondrosins erteilten H. MASAMUNE und Mitarbeiter (184) dem Chondrosin die Konstitution eines D-Glucopyranosyluronido-(1→3)-D-galaktosamins (I). Diese Struktur wurde von E. A. DAVIDSON und K. MEYER (48), (49), die das Disaccharid erstmalig kristallisiert (Nadeln, $[\alpha]_D = +40^\circ$ in Wasser) gewinnen konnten, eindeutig bewiesen. Reduktion des Methylester-hydrochlorids (II) mit Natriumborhydrid und anschließende *N*-Acetylierung gab einen Glucosido-2-desoxy-2-acetamido-dulcitol (III). Dessen Säurehydrolyse und Emulsinspaltung lieferten D-Glucose als einzigen reduzierenden Zucker. Dadurch war gezeigt, daß die Glucuronsäure, β -glykosidisch verknüpft, die nichtreduzierende Hälfte des Disaccharids bildet. Oxydative Desaminierung von II mittels Ninhydrins führte zu einer β -Glucuronido-pentose (-lyxose?) (IVa), die als Methylester (IVb) mit Natriumborhydrid umgesetzt wurde. So resultierte ein β -Glucosido-pentitol V, dessen Perjodatoxydation zwei Moleküle Ameisensäure und ein Molekül Formaldehyd lieferte und somit nur mit der oben bezeichneten Struktur des Ausgangsproduktes im Einklang stand.

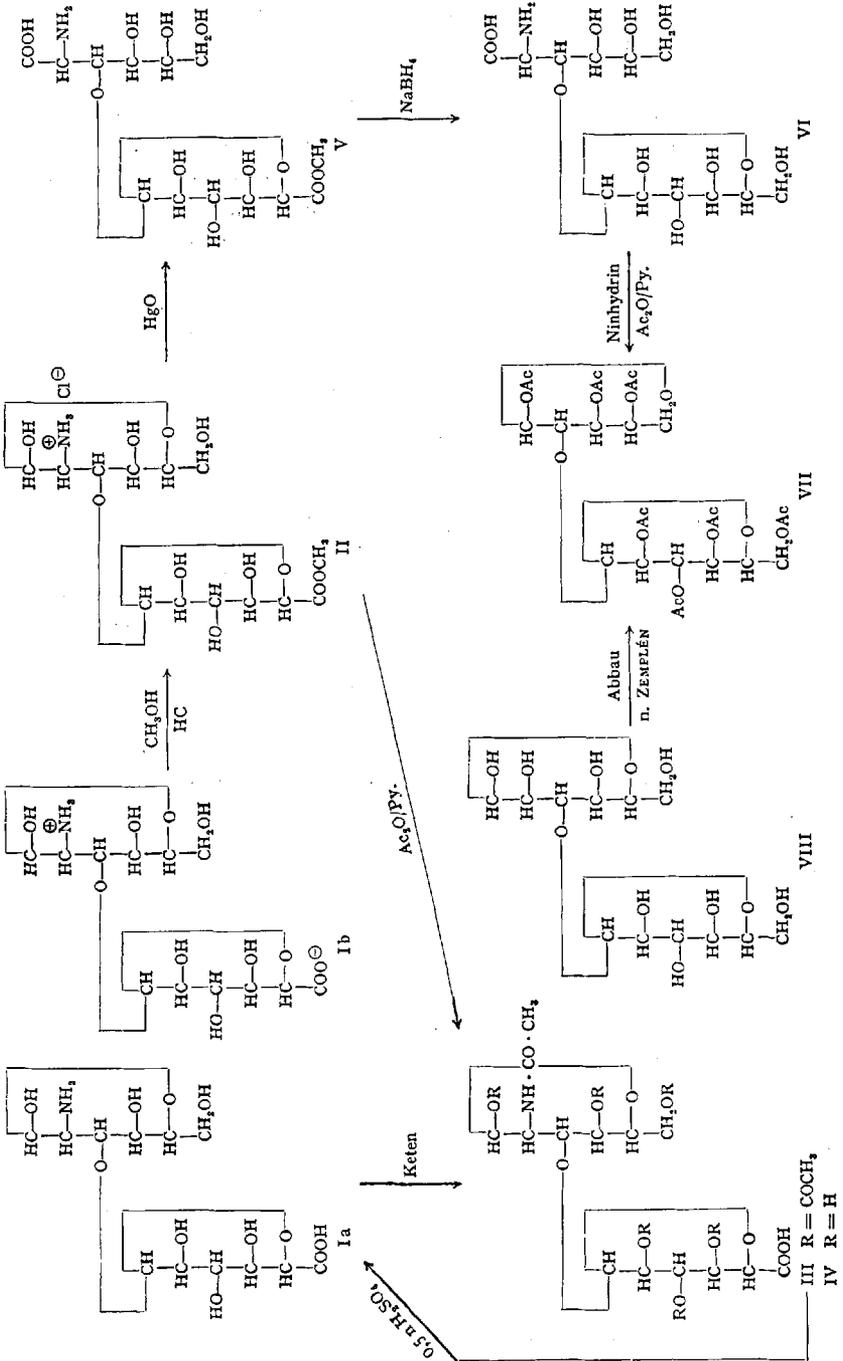


6. Die Oligosaccharide aus Hyaluronsäure.

K. MEYER und Mitarbeiter (216), (262) haben durch Säurehydrolyse von Nabelschnur-Hyaluronsäure oder, besser, durch kombinierte enzymatische (gereinigte Hoden-Hyaluronidase) und saure Hydrolyse in ausgezeichneter Ausbeute ein Disaccharid erhalten, das aus D-Glucuronsäure und D-Glucosamin aufgebaut ist und Hyalobiuronsäure (Ia, S. 885) genannt wurde. Es kristallisiert in rechteckigen Prismen (zuweilen auch in anderen Formen), ist in Eisessig, Pyridin und Alkoholen unlöslich und löst sich auch in heißem Wasser, verdünnter Salzsäure und verdünnter Bicarbonatlösung nur wenig, was teilweise von seiner Zwitterionennatur (Ib) herrühren soll. Bei der ELSON-MORGAN-Reaktion ergibt das Disaccharid etwa 60% der seinem Gehalt an Glucosamin entsprechenden Farbstärke. Kalter methanolischer Chlorwasserstoff führt es in ein Methylester-hydrochlorid II über, welches sich mit Pyridin/Acetanhydrid zu einem kristallisierten Heptaacetat III (Schmelzpunkt 120°, $[\alpha]_D = +25^\circ$ in Chloroform) acetylieren läßt. Die Glucuronidbindung ist bemerkenswert säurestabil. Dies zeigt nicht nur die gute Ausbeute, mit der das Disaccharid aus dem nativen (37% der Theorie) oder aus dem enzymatisch teilweise abgebauten (61% der Theorie) Polysaccharid durch dreistündige Einwirkung von 0,5 *m* H₂SO₄ entsteht, sondern auch die Hydrolyse des Methylester-heptaacetats, die unter Spaltung aller Esterbindungen zum Disaccharid zurückführt (III→I). Behandlung der Hyalobiuronsäure mit Keten führte zur (amorphen) *N*-Acetyl-Verbindung IV ($[\alpha]_D = -32^\circ$ in Wasser), die auch auf enzymatischem Wege (vgl. unten) erhalten wurde.

Die von B. WEISSMANN und K. MEYER (259), (260) ermittelte Struktur der Hyalobiuronsäure ergab sich eindeutig durch Oxydation des Methylesterhydrochlorids II mit Quecksilberoxyd zur Methylglucuronat-glucosaminsäure V, die anschließend mit Natriumborhydrid zur Glucosido-glucosaminsäure VI reduziert wurde. Ninhydrin-Abbau dieser Substanz führte zu der bisher unbekanntem β -D-Glucopyranosyl-(1→2)-D-arabinose, die als kristallisiertes Heptaacetat VII (Schmelzpunkt 199 bis 200°, $[\alpha]_D = -47^\circ$ in Chloroform) isoliert wurde und mit dem Disaccharid-heptaacetat identisch war, das durch ZEMPLÉNSCHEN Abbau aus Laminaribiose (VIII, 3- β -D-Glucosido-glucose) erhältlich ist. Die Konstitution der Hyalobiuronsäure ist daher *O*- β -D-Glucopyranosyluronido-(1→3)-2-desoxy-2-amino-D-glucose (Ia).

Durch Einwirkung von gereinigter Testes-Hyaluronidase, einem Enzym, welches Acetylglucosaminidbindungen der Hyaluronsäure spaltet, Glucuronidbindungen aber unangegriffen läßt, haben K. MEYER und Mitarbeiter (261) eine homologe Reihe von sieben Oligosacchariden erhalten. Sie konnten diese mit Hilfe der Ionenaustausch-Chromatographie isolieren und durch Bestimmung der Reduktionswerte, der

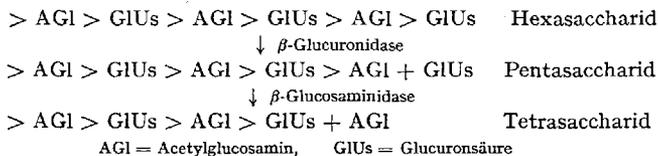


Drehungen, des Gehalts an Uronsäure und Hexosamin sowie durch ihre R_F -Werte charakterisieren.

Das erste Glied dieser homologen Reihe erwies sich als identisch mit der *N*-Acetyl-hyalobiuronsäure (IV), die zuvor durch Ketenacetylierung der Hyalobiuronsäure erhalten worden war (I→IV). Die *N*-Acetyl-hyalobiuronsäure stellt offenbar den hauptsächlichen, wenn nicht ausschließlichen Grundbaustein der hochmolekularen Hyaluronsäure dar. Die folgenden Glieder der Reihe (Tetra- bis Tetradeka-saccharid) sind Multiple des Disaccharids, enthalten also stets eine gerade Zahl von Monosaccharid-Resten, Acetylglucosamin und Glucuronsäure je in gleicher Menge. Das Tetrasaccharid, das beim Abbau in größerer Menge entsteht als das Disaccharid, wurde kristallisiert erhalten; es mutarotiert abwärts: $[\alpha]_D = -41^\circ \rightarrow 53^\circ$ (Wasser). Die zentrale (glucosaminidische) Bindung ist noch ungeklärt.

Die nach der Hypojoditmethode gewonnenen Reduktionswerte und die Werte der MORGAN-ELSON-Farbreaktion, die die Autoren, wenn auch mit gebührendem Vorbehalt, zur Untersuchung der Molekulargröße heranziehen, sind beträchtlich höher als erwartet. Wir möchten dies mit den vorliegenden 1.3-Bindungen in Zusammenhang bringen. Die Alkalilabilität dieses Bindungstyps, zumal in der Aminozuckerreihe, ist anderweitig gut begründet und dürfte auch hier dazu führen, daß nicht nur die „Endgruppen“ von den genannten analytischen Methoden erfaßt werden.

Werden die mit *gereinigter* Hyaluronidase erhaltenen, *geradzahligen* Oligosaccharide der Einwirkung von *rohen* Testes- oder Leberextrakten unterworfen, so entstehen unter Freisetzung von Glucuronsäure *ungeradzahlige* Oligosaccharide, die ihrerseits unter Freisetzung von *N*-Acetylglucosamin wieder in geradzahlige Oligosaccharide übergeführt werden (177).



Das beruht auf der Gegenwart einer β -Glucuronidase und einer β -*N*-Acetyl-glucosaminidase (die aber nicht identisch ist mit denjenigen aus Emulsin oder Pneumokokken), welche das Makromolekül wechselweise vom nichtreduzierenden Ende her bis zur Disaccharidstufe abbauen. Das Endprodukt dieses Abbaus ist die gleiche *N*-Acetyl-hyalobiuronsäure, die auch beim Abbau von Hyaluronsäure mit Hyaluronidase und verdünnter Mineralsäure erhalten wird. Warum die endständige Glucuronsäure des Disaccharids nicht auch wie diejenige der höheren Oligosaccharide abgespalten wird, ist unklar.

Läßt man *gereinigte* β -Glucuronidase auf ein geradzahliges Oligosaccharid einwirken, so kann man das daraus entstehende nächstniedrigere ungeradzahlige Oligosaccharid fassen. Aus dem Tetrasaccharid wurde auf diese Weise in etwa 30-proz. Ausbeute das Trisaccharid aus zwei Molekülen *N*-Acetylglucosamin und einem Molekül Glucuronsäure, also eine [*N*-Acetyl-glucosaminido]-*N*-acetyl-hyalobiuronsäure ($[\alpha]_D = -16^\circ$), erhalten (177).

E. SCHÜTTE und H. GREILING (232) fanden, daß mit Bakterienhyaluronidase (aus *Staphylococcus aureus* und aus Streptokokken) eine Reihe von Oligosacchariden gebildet werden, die sich von den mit Testeshyaluronidase erhaltenen in ihren R_F -Werten unterscheiden. Die Autoren haben zwei der Oligosaccharide, die sie für ein Disaccharid und ein Tetrasaccharid halten, durch präparative Papierchromatographie isoliert und das letztere in prismatischen Kristallen vom Schmelzpunkt 188 bis 191° gewonnen. Die beiden Zucker enthalten *N*-Acetylglucosamin und Glucuronsäure im gleichen molaren Verhältnis. Ausbeuteangaben fehlen; für die Art der Verknüpfung der Bausteine liegen noch keine Anhaltspunkte vor. — Um ein klares Bild von den Reaktionsweisen der Hyaluronidasen verschiedenen Ursprungs zu erhalten, müssen weitere Versuchsergebnisse abgewartet werden. Dabei ist auch zu beachten, daß die Enzyme unter Umständen nicht nur hydrolysierend, sondern auch transglykosidierend zu wirken vermögen (258). — Die älteren Arbeiten über den enzymatischen Hyaluronsäure-Abbau sind vor einigen Jahren referiert worden (185).

7. Heparosin.

Durch partielle Säurehydrolyse von Heparin haben M. L. WOLFROM und Mitarbeiter (270) ein amorphes, reduzierendes Disaccharid erhalten, das aus *D*-Glucosamin und *D*-Glucuronsäure besteht und noch mit Schwefelsäure verestert ist. Auch das ebenfalls amorphe *N*-Acetyl-Derivat dieser Heparosin-schwefelsäure wurde dargestellt. H. MASAMUNE und Mitarbeiter (182), die in ähnlicher Weise ein amorphes Disaccharid aus Heparin gewannen, welches die gleiche optische Drehung aufweist wie das Heparosin-sulfat WOLFROMS, konnten keinen Schwefel in ihrem Präparat feststellen. Die amerikanischen Autoren schlagen für ihr Abbauprodukt die Struktur einer 1.4-(α -*D*-Glucosaminido-6-sulfat)-*D*-glucuronsäure vor, während die japanischen Forscher ihr Disaccharid für ein Glucuronido-glucosamin halten. Die vorliegenden Diskrepanzen bedürfen noch der Aufklärung.

8. Oligosaccharid aus *Pseudomonas fluorescens*.

Aus verschiedenen Stämmen von *Pseudomonas fluorescens* wurden mehrere kapsuläre Polysaccharide isoliert, an deren Aufbau Glucosamin,

Glucose und Fucose beteiligt sind. Partialhydrolyse führte zu einem kristallisierten Tetrasaccharid aus Glucosamin, Glucose und 2 Molekülen Fucose sowie zu einem Disaccharid aus Glucose und Fucose (55).

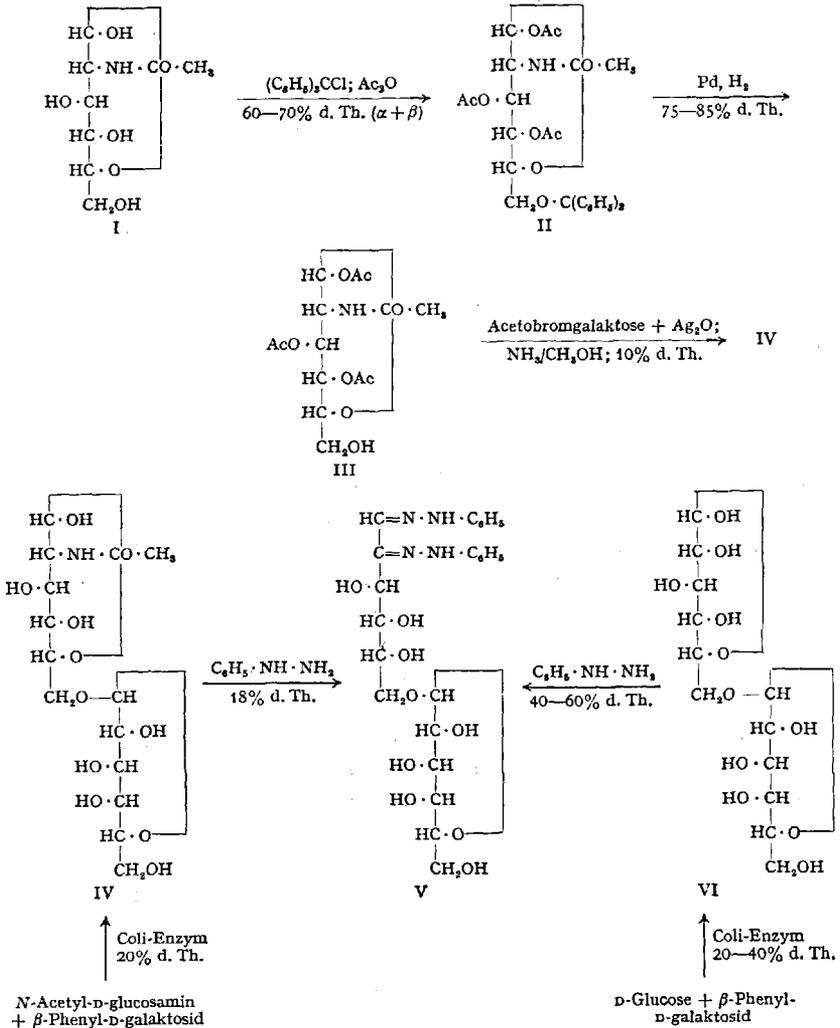
C. Synthetische Amino-oligosaccharide.

1. Chemische Synthesen.

a) Die β -D-Galaktopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2-desoxy-2-acetamino-D-glucose (*N*-Acetyl-lactosamin), welche von Z. YOSIZAWA (273) analog der FISCHERSchen Glucosaminsynthese nach mühevoller Arbeit in kleiner Menge und unreiner Form erhalten worden war, läßt sich mit Hilfe der neuen Aminozuckersynthese von R. KUHN und W. KIRSCHENLOHR (vgl. S. 837f.) in vorzüglicher Ausbeute kristallisiert darstellen (158). Als Ausgangsprodukt dient Lactose, die nach WOHL-ZEMPLÉN über ihr Oxim und über Oktaacetyl-lactobionsäurenitril — beide Zwischenprodukte wurden kristallisiert erhalten — zu β -D-Galaktopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-D-arabinose abgebaut wird, oder Calciumlactobionat, das man nach RUFF zur gleichen Galaktosidopentose abbaut. Die Galaktosido-arabinose wird in Form ihres kristallisationsfreudigen Anilids abgeschieden (35 bis 40 g aus 100 g Lactose oder Calciumlactobionat). Die Anlagerung von Blausäure an das Anilid und die katalytische Halbhhydrierung des Aminonitrils erfolgt in der auf S. 838 beschriebenen Weise. Der entstandene Aminozucker wird in wäßrigem Methanol unter Zusatz von Natriumacetat oder Triäthylamin mit Acetanhydrid *N*-acetyliert. Die Ausbeute an *N*-Acetyl-lactosamin, das sich mit den aus den verschiedenen Naturstoffen gewonnenen Präparaten in jeder Weise als identisch erwiesen hat, beträgt mehr als 40% der Theorie, bezogen auf das Galaktosido-arabinosylamin. Mit Diazomethan (vgl. S. 841) ließ sich das *N*-Acetyl-lactosamin in sein β -Methyl-glykosid (Schmelzpunkt 244°, $[\alpha]_D = -23,1^\circ$) überführen.

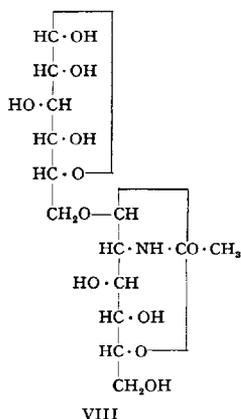
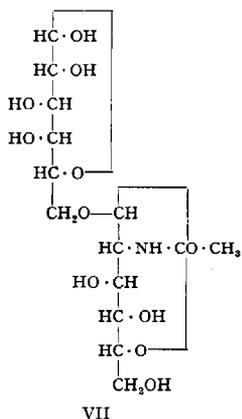
b) β -D-Galaktopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-2-desoxy-2-acetamino-D-glucose (*N*-Acetyl-allolactosamin, IV) wurde aus Acetylglucosamin (I) und Galaktose gemäß dem folgenden Schema (I \rightarrow IV) aufgebaut (141). I lieferte bei der Umsetzung mit Triphenylchlormethan und Acetanhydrid das Trityläther-tetraacetat II, dessen Trityl-Rest hydrogenolytisch abgespalten wurde. Das 1. *N*.3.4-Tetraacetyl-D-glucosamin (III) wurde nach KOENIGS-KNORR mit 1.2.3.4-Tetraacetyl-D-galaktopyranosyl-bromid zum Disaccharid-oktaacetat kondensiert, welches nach Ammonolyse IV ergab. Das chromatographisch einheitliche, aber amorphe Acetamino-disaccharid ($[\alpha]_D = +31^\circ$) wurde zur Charakterisierung und Identifizierung mit dem auf enzymatischem Wege gewonnenen Produkt einerseits in das kristallisierte *p*-Aminodiphenyl-*N*-glykosid-heptaacetat (Schmelzpunkt 192 bis 194°, $[\alpha]_D = -64,5^\circ$ in Chloroform) übergeführt,

andererseits mit Phenylhydrazin zum bekannten Allolactosazon (V) umgesetzt. Über die MORGAN-ELSON-Reaktion des Disaccharids vgl. S. 893.



c) Die 2-Desoxy-2-acetamino-β-D-glucopyranosyl-(1→6)-D-galaktose (VII) wurde als kristallisierte Heptacetylverbindung (Schmelzpunkt 197 bis 198°) durch Kondensation von Acetobromglucosamin mit 1.2.3.4-Tetraacetyl-D-galaktose in benzolischer Lösung mit Quecksilber(II)-cyanid als Kondensationsmittel erhalten (152). Ammonolyse ergab die freie (amorphe) 6-β-N-Acetyl-glucosaminido-galaktose ([α]_D = +9,2 in Wasser); sie ist MORGAN-ELSON-positiv.

d) Die *2-Desoxy-2-acetamino- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-D-glucose* (VIII) wurde auf analoge Weise dargestellt (152). Kristallisiertes Heptacetat: Schmelzpunkt 218 bis 219°. Freies Acetamino-disaccharid: amorph, $[\alpha]_D = +3,7^\circ$ in Wasser, MORGAN-ELSON-positiv.



e) *1-Desoxy-1-amino-* und *1-Desoxy-1-acetamino-lactose*. Durch Umsetzung von Milchzucker mit wäßriger Ammoniaklösung bei 50° unter Druck ist Lactosylamin (1-Desoxy-1-amino-lactose) leicht erhältlich (189). Schon durch sehr verdünnte Säuren wird es in der Kälte zu Lactose und Ammoniumsalz hydrolysiert (Halbwertszeit in Acetatpuffer p_H 4,63 bei 22° ~10 min); mit Phenylhydrazin liefert es in derselben Ausbeute wie Lactose Lactosazon (160). Viel beständiger ist die *N*-Acetyl-Verbindung, die man durch Ketten-Acetylierung oder durch Ammonolyse des Oktaacetats (Schmelzpunkt 142 bis 146°) als kristallisiertes Dihydrat vom Schmelzpunkt 246 bis 248° (Zers.) darstellen kann (160). Sie wird beim Erhitzen mit 2 *n* Essigsäure nicht verändert (5 min bei 100°) und scheidet mit Phenylhydrazin kein Osazon ab. Sie reduziert FEHLINGSche Lösung nicht, zeigt keine Mutarotation und ist MORGAN-ELSON-negativ.

2. Enzymatische Synthesen.

Die drei isomeren β -D-Galaktopyranosyl-*N*-acetyl-D-glucosamine, nämlich die Lacto-*N*-biose I (β -1,3), das *N*-Acetyl-lactosamin (β -1,4) und das *N*-Acetyl-allolactosamin (β -1,6) sind auf dem Wege der enzymatischen Transgalaktosidierung synthetisiert worden.

Die Bildung eines Galaktosyl-*N*-acetyl-glucosamins beobachtete K. WALLENFELS (255) bei der Einwirkung von β -Galaktosidase aus *Escherichia coli* auf Lactose + *N*-Acetylglucosamin. R. KUHN, H. H. BAER und A. GAUHE (141) verwendeten zur Darstellung des Disaccharids

β -Phenyl-D-galaktosid + *N*-Acetylglucosamin als Substrat und ein rohes Enzympräparat aus *E. coli* W. Sie erzielten dabei Ausbeuten von 20% der Theorie. Die Struktur des enzymatisch gewonnenen Zuckers als β -D-Galaktopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-*N*-acetyl-D-glucosamin (IV) wurde durch Identifizierung des kristallisierten *p*-Aminodiphenyl-glykosid-hexaacetats mit dem entsprechenden Derivat, das der chemischen Synthese entstammte, sowie durch Überführung in Allolactose-phenylosazon (V) sichergestellt (s. S. 889).

Auch die Allolactose (VI) selbst ließ sich mit dem gleichen Ferment aus D-Glucose + Phenyl-D-galaktosid oder, weniger gut, aus D-Glucose + Lactose gewinnen.

Bei der Einwirkung von rohen zellfreien Fermentpräparaten aus *Bact. bifidum* var. *Penn.* auf Gemische von *N*-Acetyl-D-glucosamin und Lactose entstehen, wie F. ZILLIKEN, P. N. SMITH, C. S. ROSE und P. GYÖRGY (277) gezeigt haben, das 6- β - und das 4- β -D-Galaktopyranosyl-*N*-acetyl-D-glucosamin nebeneinander in bescheidener Menge. Mit intakten Bifiduszellen an Stelle der rohen zellfreien Extrakte erhält man die 4- β -Verbindung in besserer Ausbeute (5,4%) und ohne Begleitung des Isomeren (278). Das Disaccharid wurde als solches und als Hepta-*O*-acetyl-Verbindung (Schmelzpunkt 222 bis 223°) kristallisiert gewonnen und ist mit dem durch Abbau aus verschiedenen Naturstoffen dargestellten *N*-Acetyl-lactosamin identisch.

Die enzymatische Synthese des 3- β -D-Galaktopyranosyl-*N*-acetyl-D-glucosamins gelang ebenfalls F. ZILLIKEN, P. GYÖRGY und Mitarbeitern (2). Es entsteht als Hauptprodukt neben 10% der 4- β - und Spuren der 6- β -Verbindung bei der Einwirkung verschiedener zellfreier Gewebeextrakte auf Gemische von Lactose und *N*-Acetylglucosamin. Als Fermentquellen dienten Brustdrüsen lactierender Ratten, Rattenlebern und -nieren sowie andere Rattengewebe und insbesondere Stierhoden-Homogenisate (rohe Hyaluronidasepräparate). Das in einer Ausbeute von etwa 2% der Theorie kristallisiert isolierte Disaccharid erwies sich als identisch mit der Lacto-*N*-biose I.

D. Die Morgan-Elson-Reaktion der Amino-oligosaccharide.

Eine positive MORGAN-ELSON-Reaktion (vgl. S. 826) kohlenhydrathaltiger Naturstoffe galt bisher vielfach als Beweis für die Anwesenheit *reduzierender* *N*-Acetyl-hexosamin-Reste; eine negative Probe bei vorhandenem Acetaminosucker wurde als Hinweis darauf erachtet, daß das Hexosamin *glykosidisch* verknüpft sei.

Die Acetamino-oligosaccharide von genau bekannter, relativ einfacher Konstitution, die in letzter Zeit teils aus Naturstoffen, teils synthetisch zugänglich geworden sind, stellen ein reichhaltiges Material

dar zur Prüfung der Frage, inwieweit der genannte Test Aussagen konstitutiver Art, etwa bei der Untersuchung von Mucopolysacchariden, zu machen gestattet.

An der kristallisierten Lacto-*N*-tetraose hat man erstmalig beobachtet, daß die Farbreaktion auch bei solchen Oligosacchariden positiv ausfallen kann, die *N*-Acetyl-glucosamin nicht reduzierend, sondern innerhalb der Kette oder an deren Ende glykosidisch gebunden enthalten. Dies erschien im Lichte der bislang erörterten Theorien jener Reaktion ebenso unverständlich wie das Ausbleiben der Farbstoffbildung beim *N*-Acetyl-lactosamin, welches einen reduzierenden, oder gar bei der *N,N'*-Diacetyl-chitobiose, die einen reduzierenden *und* einen glykosidischen Acetylglucosamin-Baustein enthält.

Die folgende Übersicht, in der die Oligosaccharide in solche mit reduzierendem und solche mit glykosidischem *N*-Acetyl-glucosamin-Rest eingeteilt sind, beweist überzeugend, daß die MORGAN-ELSON-Reaktion a priori nicht imstande ist, einen Einblick in die Struktur zu vermitteln.

Tabelle 7. MORGAN-ELSON-Reaktion einiger Amino-oligosaccharide.

Amino-oligosaccharid	Chromogenbildung
Mit glykosidisch gebundenem <i>N</i> -Acetyl-glucosamin-Rest:	
1. Lacto- <i>N</i> -biose II	+
2. Lacto- <i>N</i> -triose I	+
3. Lacto- <i>N</i> -triose II	+
4. Lacto- <i>N</i> -tetraose	+
5. Lacto- <i>N</i> -tetrait	-
6. Lacto- <i>N</i> -fucopentaose I	+
7. Lacto- <i>N</i> -fucopentait I	-
8. Lacto- <i>N</i> -fucopentaose II	-
9. Lacto- <i>N</i> -difucohexaose	-
10. 6-β-(<i>N</i> -Acetyl-D-glucosaminyl)-D-glucose	+
11. 6-β-(<i>N</i> -Acetyl-D-glucosaminyl)-D-galaktose	+
Mit reduzierendem <i>N</i> -Acetyl-glucosamin-Rest:	
12. Lacto- <i>N</i> -biose I	+
13. <i>N</i> -Acetyl-lactosamin	-
14. 6-β-D-Galaktopyranosyl- <i>N</i> -acetyl-D-glucosamin	+
Mit reduzierendem <i>und</i> glykosidischem <i>N</i> -Acetyl-glucosamin-Rest:	
15. <i>N,N'</i> -Diacetyl-chitobiose	-

Diese Beobachtungen boten den Anlaß zu den erneuten eingehenden Untersuchungen über die Farbreaktion, deren Ergebnisse oben dargestellt wurden (vgl. S. 828 f.). Danach ist es ohne weiteres verständlich, daß *N*-Acetyl-lactosamin (4-β-D-Galaktosido-*N*-acetyl-D-glucosamin) und *N,N'*-Diacetyl-chitobiose (4-β-[*N*-Acetyl-D-glucosaminyl]-*N*-acetyl-

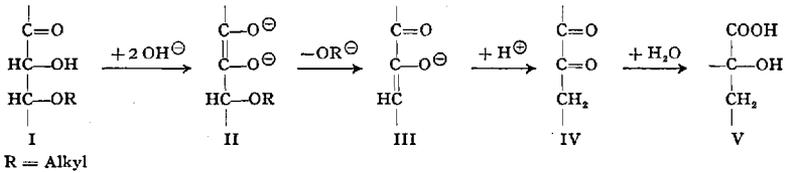
D-glucosamin) trotz freiem Lactolhydroxyl an einem Aminosucker-Rest kein Chromogen bilden können, da dieser in 4-Stellung in alkalistabiler Weise substituiert ist.

Die beiden anderen Zucker aus der Gruppe des *N*-Acetyl-lactosamins, die sich von diesem nur in der Stellung des Galaktose-Rests unterscheiden, nämlich das 3- β -D-Galaktopyranosyl-*N*-acetyl-D-glucosamin (Lacto-*N*-biose I) und das 6- β -D-Galaktopyranosyl-Isomere, können dank der freien 4-Stellung am Aminosucker-Teil dort in die Furanoseform übergehen und erfüllen somit die Voraussetzung zur Chromogenbildung; der Test ist positiv. Jedoch bestehen auffallende Unterschiede in der Reaktion beider Isomeren: Die 6-Verbindung erfordert, genau wie freies Acetylglucosamin, immerhin einige Minuten andauerndes Erhitzen mit 0,05 *n* Na₂CO₃-Lösung auf 100° und geht dabei in ein disaccharidisches Chromogen über, das die Galaktose noch gebunden enthält. Die 3-Verbindung dagegen bildet unter Abspaltung der Galaktose das gleiche Chromogen wie Acetylglucosamin, und zwar — das war besonders überraschend — sehr viel leichter und in höherer Ausbeute als dieses. Es genügt kurze Einwirkung der verdünnten Sodalösung schon bei 20° oder sogar Eindampfen in gewöhnlichem, Spuren Alkali abgebendem Glas, um einen positiven Farbttest mit EHRLICH'S Aldehyd zu erhalten.

Was nun die reduzierenden Oligosaccharide betrifft, die *N*-Acetylglucosamin *glykosidisch* gebunden enthalten, so beruht deren Fähigkeit zur Chromogenbildung darauf, daß sie durch heißes, verdünntes Alkali vom reduzierenden Ende her stufenweise abgebaut werden. So kann die Acetaminosucker-Komponente am C-1 freigelegt und damit der Chromogenbildung zugeführt werden. Beispiele hierfür sind die Verbindungen 1, 2, 3, 4, 6, 10 und 11 der Tabelle. Bei ihnen ist in keinem Falle die 4-Stellung des Hexosamins blockiert. Dagegen trägt die Verbindung 8 (und sehr wahrscheinlich auch 9) an dieser Stelle einen Fucose-Rest, so daß trotz alkalischen Abbaus vom reduzierenden Ende her die Chromogenbildung unterbleibt.

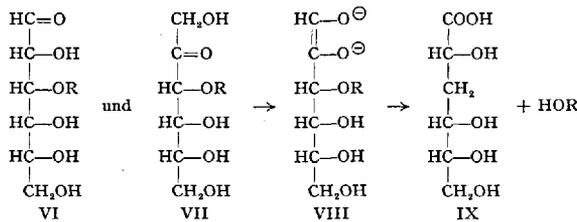
Die Einwirkung von Alkali auf reduzierende Zucker war schon im vergangenen Jahrhundert Gegenstand zahlreicher Untersuchungen (E. M. PÉLIGOT, C. SCHEIBLER, L. CUISINIER, H. KILIANI, C. A. LOBRY DE BRUYN, B. TOLLENS); später hat sich J. U. NEF eingehend damit befaßt. Gleichwohl blieb der alkalische Zuckerabbau ein ziemlich dunkles Gebiet und für die Lösung von Strukturproblemen ohne Fruchtbarkeit. In neuester Zeit haben sich J. KENNER und Mitarbeiter (127) seinem Studium gewidmet, insbesondere hinsichtlich des Substituenteneinflusses bei Methylzuckern und Oligosacchariden. Sie betrachten diese als α -Hydroxy- β -alkoxy-carbonyl-Verbindungen (I), die folgenden

Zerfall erleiden:



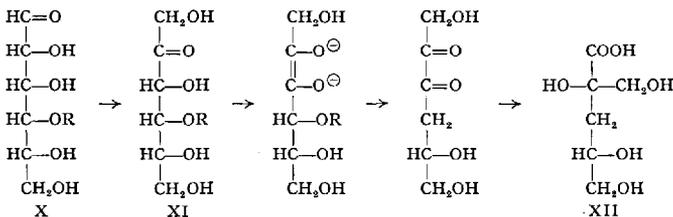
I geht in das Endiolat-Ion II über, welches ein Alkoxy-Ion abspaltet und über III die Dicarboxylverbindung IV ergibt. Diese erleidet Saccharinsäureumlagerung zur Säure V.

Auf 3-O-Methyl- oder 3-O-Glykosyl-hexosen ist dieses Schema direkt anwendbar, und zwar ist es gleichgültig, ob die Hexose eine Aldose VI oder eine Ketose VII ist. Denn beide bilden das gleiche Anion VIII. Abspaltung der Glykose bzw. von Methylalkohol und Umlagerung (analog II→V) liefert Metasaccharinsäure IX.



R = CH₃, Glykosyl

4-O-Methyl- und 4-O-Glykosyl-aldosen (X) stellen erst nach ihrer LOBRY DE BRUYN-Umlagerung in die entsprechenden Ketosen (XI) β-Alkoxy-carbonyl-Verbindungen dar, welche dann nach dem gleichen Schema Alkoxyabspaltung und Umlagerung erfahren, die hier zur Isosaccharinsäure (XII) führt.



Die Umlagerung X→XI verläuft relativ langsam, und daher sind die 1,4-Disaccharide Cellobiose und Lactose erwartungsgemäß nicht so empfindlich gegen Alkali wie die entsprechenden 1,3-Disaccharide Laminaribiose und 3-β-Galaktosido-glucose (127), (136).

Das Verhalten der Aminozucker fügt sich gut in dieses Bild. So liefern die Lacto-N-biose II und die Lacto-N-triose I das Chromogen

leichter und reichlicher als die Lacto-*N*-tetraose und die Lacto-*N*-triose II. Denn die ersteren besitzen, vom reduzierenden Ende her betrachtet, eine 1.3-disaccharidische Gruppierung, während die letzteren wegen ihrer 1.4-Gruppierung relativ weniger empfindlich sind (148).

Während also 1.3-disaccharidische Bindungen den alkalischen Abbau ganz offensichtlich begünstigen, scheinen 1.2-Verknüpfungen das Gegenteil zu bewirken. Das ist an Hand des β -Alkoxy-carbonyl-Mechanismus ohne weiteres verständlich, wie R. L. WHISTLER und W. M. CORBETT (264) am Beispiel der 2-D-Xylosido-L-arabinose gezeigt haben. R. KUHN, H. H. BAER und A. GAUHE (140), (143a) erhielten beim alkalischen Abbau der Fucosido-lactose ein Spaltstück, das nur 2-L-Fucosido-D-galaktose sein konnte, und das unter Bedingungen (0,025 *n* NaCO₃, 5 min, 98°), bei denen 3-Galaktosido-glucose völlig und 4-Galaktosido-glucose erheblich zerstört wurden, erhalten blieb. Man wird also damit rechnen müssen, daß die MORGAN-ELSON-Reaktion bei Oligosacchariden mit glykosidisch gebundenem Hexosamin auch ausbleibt, wenn zwischen diesem und dem reduzierenden Kettenende Substitution in 2-Stellung eines Zuckerbausteins den alkalischen Abbau des Moleküls aufhält.

Die Alkalilabilität der reduzierenden, 1.3-Bindungen enthaltenden Acetamino-oligosaccharide läßt besondere Vorsicht bei der Isolierung und Aufarbeitung, namentlich bei der Konstitutionsaufklärung nach der klassischen Methylierungsmethode, ratsam erscheinen. Für die letztgenannte Aufgabe hat es sich bewährt, die Oligosaccharide vor der Methylierung katalytisch oder mit Borhydrid in nahezu neutralem Milieu zu hydrieren. Die entstehenden Hexit-Derivate sind alkalistabil und MORGAN-ELSON-negativ (Nr. 5 und 7 der Tabelle 7).

Die Darlegungen dieses Abschnitts haben gezeigt, daß der positive oder negative Farbttest keinesfalls als einfache Probe auf reduzierendes bzw. nichtreduzierendes Acetylhexosamin bewertet werden darf, daß er aber dennoch, in Verbindung mit näheren Kenntnissen über die Chromogenbildung und über den alkalischen Zuckerabbau, wertvolle Aufschlüsse in Strukturfragen bei Naturstoffen zu geben vermag.

V. Biologische Eigenschaften von Aminosuckern.

Wie in der Einleitung ausgeführt wurde, beanspruchen viele hochmolekulare aminosuckerhaltige Naturstoffe erhebliches biologisches Interesse, weil ihnen spezifische biologische Eigenschaften innewohnen (123), (130), (8), (263). Von Wechselwirkungen zwischen Aminosuckern und verschiedenen Fermenten tierischen und bakteriellen Ursprungs war auf den vorangegangenen Seiten wiederholt die Rede; an die antibiotische Aktivität der Verbindungen, von denen die im Abschnitt IIIC genannten seltenen Aminosucker Bausteine sind, sei hier nochmals erinnert.

Zum Abschluß soll über einige weitere biologisch-chemische Untersuchungen mit niedrigmolekularen Aminosacchariden von definierter Konstitution kurz berichtet werden.

Glucosamin hemmt nach R. P. HARPUR und J. H. QUASTEL (85) die Acetylcholinsynthese im Nervengewebe, indem es auf Kosten des für diese Synthese notwendigen Adenosintriphosphats phosphoryliert wird. Acetylglucosamin, das dieser Phosphorylierung entgegenwirkt, hebt die Glucosaminhemmung kompetitiv auf.

Bei Versuchen mit Ratten-Zwerchfellgewebe *in vitro* wurde von H. I. NAKADA (201) festgestellt, daß Insulin die Aufnahme von Glucosamin ins Gewebe ebenso wie die von Glucose fördert. Die Glucose-Aufnahme wird durch Glucosamin vermindert, und zwar in stärkerem Maße als durch Fructose oder durch Ammoniumchlorid.

Nach A. FJELDE, E. SORKIN und J. M. RHODES (66) vermag Glucosamin *in vitro* das Wachstum menschlicher Tumorzellen zu hemmen. Es wird erwogen, ob vielleicht Pyrazinderivate oder ähnliche Umwandlungsprodukte des Glucosamins, die sich unter den eingehaltenen Bedingungen bilden könnten, das eigentliche hemmende bzw. toxische Agens seien. — J. H. QUASTEL und A. CANTERO (215) beschreiben einen tumorhemmenden Einfluß des Glucosamins bei einem Mäuse-Sarkom *in vivo*. H. LETTRÉ (172) konnte jedoch eine derartige Wirkung nicht bestätigen, weder beim gleichen Sarkom noch beim Mäuse-Ascites-Tumor.

Die von H. BORSOOK aus Leber isolierten „Fructosaminsäuren“ (vgl. S. 863) regen den in Gegenwart von Eisen verlaufenden Einbau von Aminosäuren in die Reticulocyten an im Sinne einer besseren Ausnutzung des Eisens (26).

Mehrere Versuchsergebnisse weisen darauf hin, daß *N*-Acetyl-D-galaktosamin, das am Aufbau der Blutgruppen-Substanz A beteiligt ist, eine bestimmte Rolle für deren Gruppenspezifität spielt. Der freie Zucker vermag die Präcipitierung von A-Substanz durch Anti-A-Serum (124) und die durch gewisse Pflanzenextrakte bewirkte Agglutination von A-Blutkörperchen [zit. nach (44)] teilweise zu verhüten. Ein Enzym aus *Trichomonas foetus*, das A-Substanz abbaut, wird durch *N*-Acetyl-D-galaktosamin spezifisch gehemmt, während die anderen am Aufbau der A-Substanz beteiligten Zucker — L-Fucose, D-Galaktose und *N*-Acetyl-D-glucosamin — keine Enzymhemmung bewirken (257).

Die Darmflora des gesunden, mit Muttermilch ernährten Säuglings besteht nahezu völlig aus *Bacterium bifidum* (*Lactobacillus bifidus*). Bei Ernährung mit Kuhmilch beobachtet man dagegen eine Mischflora mit meist verschwindendem Bifidum-Anteil. H. SCHÖNFELD hat erstmalig gezeigt, daß in der Molke der Frauenmilch ein bifidumförderndes Prinzip anwesend sein muß, das in Kuhmilch fehlt.

Dieser „Bifidus-Faktor“ ist allerdings für die meisten Bifidum-Stämme entbehrlich, wenn man sie *in vitro* züchtet. Ein von P. GYÖRGY (81) isolierter und *Lactobacillus bifidus* var. *Pennsylvanicus* genannter Stamm jedoch benötigt zu seinem Wachstum auch *in vitro* Frauenmilch bzw. die in ihrer Molke neben der Lactose enthaltenen Amino-oligosaccharide (vgl. S. 873). Außer diesen hat GYÖRGY eine große Zahl der verschiedenartigsten natürlichen und synthetischen Substanzen in seinem Test geprüft und nur bei acetylglucosaminhaltigen Zuckern vergleichbare Wuchsstoffwirkungen gefunden (81), (82). Von den einzelnen Frauenmilcholigosacchariden und ihren partiellen Abbauprodukten zeigt nur das *N*-Acetyl-lactosamin (vgl. S. 881) eine ebenso gute Wirkung wie das Gesamtgemisch. Lacto-*N*-fucopentaose I, Lacto-*N*-biose II und Lacto-*N*-triose II haben eine noch recht ausgeprägte, die anderen Amino-oligosaccharide dagegen eine schwächere Wirksamkeit. Es bleibt zu klären, ob im höhermolekularen, bisher noch nicht auftrennbaren Gemisch-Anteil weitere, stärker aktive Komponenten anwesend sind, die das Defizit der gefundenen Einzelaktivitäten ausgleichen, oder ob eine kumulative Wirkung der Bestandteile vorliegt (82). Die natürlichen Oligosaccharide werden in ihrer Wuchsstoffwirkung im GYÖRGYSchen Test noch übertroffen von den einfachen β -Alkyl-*N*-acetyl-glucosaminiden, besonders von der Äthyl- und der *n*-Propylverbindung (276), (82). Die α -Anomeren dieser Glykoside sind unwirksam. Interessanterweise vermag aber ein geringer Zusatz von α -Methyl-*N*-acetyl-glucosaminid zur β -Verbindung deren Wirksamkeit zu erhöhen (223). Der Mechanismus dieser Erscheinung ist noch nicht geklärt. Jedoch dürfte die enzymatische Inaktivierung und Hydrolyse der Wuchsstoffe durch ein Enzym, das die Bifidus-Zellen selbst produzieren und das durch die α -Verbindung blockiert wird, dabei mit einer Rolle spielen. Auch Fucose, Galaktose und, weniger ausgeprägt, Acetylglucosamin inhibieren die enzymatische Inaktivierung des Bifidusfaktors (224).

Außer Frauenmilch enthält auch die Milch mancher Tiere Penn-aktive Substanzen (79). Reich daran sind Katzenmilch und Rattencolostrum (80); ziemlich aktiv ist Kuhcolostrum, während Kuhmilch nur *sehr* geringe Aktivität aufweist. R. E. TRUCCO, P. VERDIER und A. REGA (252) konnten aus ihr zwei bifidusaktive, acetylglucosaminhaltige Oligosaccharidfraktionen isolieren. — Aktiv sind ferner Blutgruppensubstanzen, Tränen und einige andere mucinhaltige Körperflüssigkeiten (79), (133).

Die im GYÖRGYSchen Test mit dem *L. bifidus* var. *Penn*-Stamm gewonnenen Ergebnisse können, so aufschlußreich sie für diesen Stamm sind, nicht generell auf die viel komplizierteren Verhältnisse im Darm des Säuglings übertragen werden (134). Jedoch fördert nach Untersuchungen von E. WALCH (253), (254) das Oligosaccharidgemisch der Frauenmilch, wenn man es der Kuhmilchnahrung beifügt, das Bifidus-

wachstum im Neugeborenen nahezu ebensogut wie reine Frauenmilch, und in gleicher Weise läßt sich dieses Wachstum mit synthetischem β -Äthyl-*N*-acetyl-glucosaminid stimulieren.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Beispiele mögen zeigen, wie sich auf dem Aminozuckergebiet die Arbeitsrichtungen von Chemikern und Physiologen, Mikrobiologen und Ärzten treffen und wie die Problemstellungen und Ergebnisse sich wechselseitig befruchten und zu weiteren Forschungen anregen.

Literatur.

1. ABRAMS, A., P. H. LOWY and H. BORSOOK: Preparation of 1-Amino-1-deoxy-2-ketohexoses from Aldohexoses and α -Amino Acids. I. J. Amer. chem. Soc. **77**, 4795 (1955).
2. ALESSANDRINI, A., E. SCHMIDT, F. ZILLIKEN and P. GYÖRGY: Enzymatic Synthesis of β -D-Galactosides of *N*-Acetyl-D-Glucosamine by Various Mammalian Tissues. J. biol. Chemistry **220**, 71 (1956).
3. AMINOFF, D., W. T. J. MORGAN and W. M. WATKINS: The Action of Dilute Alkali on the *N*-Acetylhexosamines and the Specific Blood-Group Mucoids. Biochem. J. **51**, 379 (1952).
4. ANDERSON, J. M., and E. PERCIVAL: Glucosamine-6-(dihydrogen phosphate). Chem. and Ind. **1954**, 1018.
5. ANNISON, E. F., A. T. JAMES and W. T. J. MORGAN: The Separation and Identification of Small Amounts of Mixed Amino Sugars. Biochem. J. **48**, 477 (1954).
6. ASSELINEAU, J., H. BLOCH and E. LEDERER: Synthesis of Cord-Factor active Substances. Biochim. biophysica Acta **15**, 136 (1954).
7. —, et E. LEDERER: Synthèses de substances ayant des structures analogues à celle du "cord factor" (esters et amides mycoliques de sucres aminés). Bull. Soc. chim. France [5] **1955**, 1232.
8. — — Chimie des lipides bactériens. Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] **10**, 170 (1953).
9. BAKER, B. R., J. P. JOSEPH, R. E. SCHAUB and J. H. WILLIAMS: Puromycin. Synthetic Studies. V. 6-Dimethylamino-9-(2'-acetamino- β -D-glucopyranosyl)-purine. J. org. Chemistry **19**, 1786 (1954).
- 9a. — — and J. H. WILLIAMS: Puromycin. Synthetic Studies. VII. Partial Synthesis of Amino Acid Analogs. J. Amer. chem. Soc. **77**, 1 (1955).
10. —, and R. E. SCHAUB: Puromycin. Synthetic Studies. III. Synthesis of 3-Amino-D-ribose, an hydrolytic Fragment. J. org. Chemistry **19**, 646 (1954).
11. — — Puromycin. Synthetic Studies. XII. Synthesis of the α -Anomer of 6-Dimethylamino-9-(3'-amino-3'-deoxy-D-ribofuranosyl)-purine. J. Amer. chem. Soc. **77**, 2396 (1955).
12. — — Puromycin. Synthetic Studies. XIII. Synthesis of 6-Dimethylamino-9-(3'-amino-3'-deoxy- β -D-arabinofuranosyl)-purine. J. Amer. chem. Soc. **77**, 5900 (1955).
13. — — and J. P. JOSEPH: Puromycin. Synthetic Studies. II. The Position of Glycosidation on the 6-Dimethylaminopurine. Moiety. J. org. Chemistry **19**, 638 (1954).
14. — — and J. H. WILLIAMS: Puromycin. Synthetic Studies. IX. Total Synthesis. J. Amer. chem. Soc. **77**, 12 (1955).

15. BAKER, B. R., R. E. SCHAUB and J. H. WILLIAMS: Puromycin. Synthetic Studies. VIII. Synthesis of 3'-Amino-3-deoxy-D-ribofuranoside Derivatives. A Second Synthesis of 3-Amino-3-deoxy-D-ribose. *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 7 (1955).
16. BAYNE, S., and W. H. HOLMS: *N*-Arylglycosylamines. *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 3247.
17. BECKER, C. E., and H. G. DAY: Utilization of Glucosone and the Synthesis of Glucosamine in the Rat. *J. biol. Chemistry* **201**, 795 (1953).
18. BELCHER, R., A. J. NUTTEN and C. M. SAMBROOK: Determination of Glucosamine. *Analyst* **79**, 201 (1954).
19. BERGMANN, M., u. L. ZERVAS: Synthesen mit Glucosamin. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **64**, 975 (1931).
20. — — Über Chitin und Chitobiose. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **64**, 2436 (1931).
21. — — u. E. SILBERKWEIT: Über Glucosaminsäure und ihre Desaminierung. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **64**, 2428 (1931).
22. BERTHO, A., u. D. KOZIOLLEK: Synthese von Arylamin-*N'*-acetyl-d-glucosaminiden und deren *O*-Acetyl-Derivaten. *Chem. Ber.* **87**, 934 (1954).
23. —, u. A. RÉVÉSZ: Über 1- β , 2-Diamino-3,4,6-triacetyl-D-glucose. *Liebigs Ann. Chem.* **581**, 161 (1953).
24. BLIX, G.: The Determination of Hexosamines According to ELSON and MORGAN. *Acta chem. scand.* **2**, 467 (1948).
25. BOAS, N. F.: Method for the Determination of Hexosamines in Tissues. *J. biol. Chemistry* **204**, 553 (1953).
26. BORSOOK, H., A. ABRAMS and P. H. LOWY: Fructose-Amino Acids in Liver: Stimuli of Amino Acid Incorporation in vitro. *J. biol. Chemistry* **215**, 111 (1955).
27. BROCKMANN, H., H.-B. KÖNIG u. R. OSTER: Die Konstitution des Pikrocins, eines stickstoffhaltigen Abbauproduktes des Pikromycins. *Chem. Ber.* **87**, 857 (1954).
28. —, u. E. SPOHLER: Rhodosamin, eine neue Dimethylamino-desoxy-aldohexose. *Naturwiss.* **42**, 154 (1955).
29. BROMUND, W. H., and R. M. HERBST: The Synthesis of Oxazoline Derivatives of Monosaccharides and their Relationship to the Aminosugars. *J. org. Chemistry* **10**, 267 (1945).
30. BROWN, D. H.: The Phosphorylation of D-Glucosamine by Crystalline Yeast Hexokinase. *Biochim. biophysica Acta* **7**, 487 (1951).
31. — Action of Phosphoglucomutase on D-Glucosamine-6-phosphate. *J. biol. Chemistry* **204**, 877 (1953).
32. — The D-Glucosamine-6-phosphate-*N*-acetylase of Yeast. *Biochim. biophysica Acta* **16**, 429 (1955).
33. CABIB, E., L. F. LELOIR and C. E. CARDINI: Uridine Diphosphate Acetylglucosamine. *J. biol. Chemistry* **203**, 1055 (1953).
34. CADOTTE, J. E., F. SMITH and D. SPRIESTERSBACH: A new Synthesis of Glucosides. *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1501 (1952).
35. CARDINI, C. E., and L. F. LELOIR: Enzymatic Phosphorylation of Galactosamine and Galactose. *Arch. Biochem. Biophysics* **45**, 55 (1953).
36. CARSON, J. F.: The Reaction of Fructose with Isopropylamine and Cyclohexylamine. *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 1881 (1955).
37. — The Reaction of Fructose with Aliphatic Amines. *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 5957 (1955).
38. — Reaction of Fructose with Benzylamine. *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 3728 (1956).

39. CHOU, T. C., and M. SOODAK: The Acetylation of D-Glucosamine by Pigeon Liver Extracts. *J. biol. Chemistry* **196**, 105 (1952).
40. CLARK jr., R. K.: The Chemistry of Erythromycin. I. Acid Degradation Products. *Antibiot. a. Chemotherapy* **3**, 663 (1953).
41. —, and M. TATERKA: The Chemistry of Erythromycin. III. Acid Degradation Products of Erythromycin B. *Antibiot. a. Chemotherapy* **5**, 206 (1955).
42. CONSDEN, R., L. E. GLYNN and W. M. STANIER: A Chemical Examination of Connective Tissue in Rheumatic Fever. *Biochem. J.* **55**, 248 (1953).
43. CORBAZ, R., L. ETTLINGER, E. GÄUMANN, W. KELLER, F. KRADOLFER, E. KYBURZ, L. NEIPP, V. PRELOG, R. REUSSER u. H. ZÄHNER: Stoffwechselprodukte von Actinomyceten. *Narbomycin. Helv. chim. Acta* **38**, 935 (1955).
44. CÔTÉ, R. H., and W. T. J. MORGAN: Some Nitrogen-containing Disaccharides isolated from Human Blood-Group A Substance. *Nature [London]* **178**, 1171 (1956).
45. CRUMPTON, M. J., and D. A. L. DAVIES: A new Amino Sugar present in the Specific Polysaccharide of some Strains of *Chromobacterium violaceum*. *Biochem. J.* **64**, 22 P (1956).
46. CUTLER, W. O., W. N. HAWORTH and S. PEAT: Methylation of Glucosamine. *J. chem. Soc. [London]* **1937**, 1979.
47. DAVIDSON, E. A., and K. MEYER: Chondroitin, a new Mucopolysaccharide. *J. biol. Chemistry* **211**, 605 (1954).
48. — — Structural Studies on Chondroitin Sulfuric Acid. I. The Nature of Chondrosine. *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5686 (1954).
49. — — Structural Studies on Chondroitin Sulfuric Acid. II. The Glucuronic Linkage. *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 4796 (1955).
50. DISCHE, Z., and E. BORENFREUND: A Spectrophotometric Method for the Microdetermination of Hexosamines. *J. biol. Chemistry* **184**, 517 (1950).
51. DJERASSI, C., A. BOWERS, R. HODGES and B. RINIKER: The Partial Structure of Methymycin. *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 1733 (1956).
52. DOHERTY, D. G., E. A. POPENOE and K. P. LINK: Amino Acid Derivatives of D-Glucosamine. *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 3466 (1953).
53. DORFMAN, A., S. ROSEMAN, J. LUDOWIEG, M. MAYEDA, F. E. MOSES and J. A. CIFONELLI: The Biosynthesis of Hyaluronic Acid by Group A Streptococcus. IV. Role of Glucosone as an Intermediate in the Synthesis of Glucosamine. *J. biol. Chemistry* **216**, 549 (1955).
54. — — F. E. MOSES, J. LUDOWIEG and M. MAYEDA: The Biosynthesis of Hyaluronic Acid by Group A Streptococcus. III. Origin of N-Acetylglucosamine Moiety. *J. biol. Chemistry* **212**, 583 (1955).
55. EAGON, R. G., et R. DEDONDER: Etude d'un polyside capsulaire produit par *Pseudomonas fluorescens*. *C.R. hebd. Séances Acad. Sci.* **241**, 579 (1955).
56. EASTOE, J. E.: Separation and Estimation of Chitosamine and Chondrosamine in Complex Hydrolysates. *Nature [London]* **173**, 540 (1954).
57. ELLIS, G. P., and J. HONEYMAN: Glycosylamines. *Advances Carbohydrate Chem.* **10**, 95 (1955).
58. ELSON, L. A., and W. T. J. MORGAN: A Colorimetric Method for the Determination of Glucosamine and Chondrosamine. *Biochem. J.* **27**, 1824 (1933).
59. ERICKSON, J. G.: Reactions of Long Chain Amines. V. Reactions with Sugars. *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2839 (1955).
60. FISCHER, E., u. H. LEUCHS: Synthese des Serins, der L-Glucosaminsäure und anderer Oxyaminsäuren. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **35**, 3787 (1902).
61. — — Synthese des D-Glucosamins. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **36**, 24 (1903).

62. FISCHER, F. G., u. H. DÖRFEL: Zur quantitativen Auswertung der Papierchromatogramme von Eiweiß-Hydrolysaten. *Biochem. Z.* **324**, 544 (1953).
63. — — Die quantitative Bestimmung reduzierender Zucker auf Papierchromatogrammen. *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **297**, 164 (1954).
64. — — Die papierchromatographische Trennung und Bestimmung der Uronsäuren. *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **301**, 224 (1955).
65. —, u. H. J. NEBEL: Nachweis und Bestimmung von Glucosamin und Galaktosamin auf Papierchromatogrammen. *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **302**, 10 (1955).
66. FJELDE, A., E. SORKIN and J. M. RHODES: *Exp. Cell Res.* **10**, 88 (1956).
67. FLYNN, E. H., M. V. SIGAL jr., P. F. WILEY and K. GERZON: Erythromycin I. Properties and Degradation Studies. *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 3121 (1954).
68. FODOR, G., u. L. GERECs: Über die Acetobromglucosamin-Base. *Liebigs Ann. Chem.* **604**, 29 (1957).
69. —, u. L. ÖTVÖs: Die Raumstruktur der Aminodesoxyzucker. II. Die Konstellation des D-Glucosamins. *Chem. Ber.* **89**, 701 (1956).
70. FOSTER, A. B., and M. STACEY: The Chemistry of the 2-Amino-Sugars. *Advances Carbohydrate Chem.* **7**, 247 (1952).
71. FREUDENBERG, K., H. EICH, C. KNOEVENAGEL u. W. WESTPHAL: Versuche über Glucosid- und Disaccharid-Synthesen. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **73**, 441 (1940).
72. — H. WALCH u. H. MOLTER: Die Trennung von Zuckern, Aminozuckern und Aminosäuren. Anwendung auf die Blutgruppensubstanz. *Naturwiss.* **30**, 87 (1942).
- 72a. FUJISE, S., and K. YOKOYAMA: Glucosaminides. *J. chem. Soc. Japan* **72**, 728 (1951) [*C. A.* **1952**, 11116].
73. GAUHE, A., P. GYÖRGY, J. R. E. HOOVER, R. KUHN, C. S. ROSE, H. W. RUELIUS and F. ZILLIKEN: Bifidus Factor. IV. Preparations Obtained from Human Milk. *Arch. Biochem. Biophysics* **48**, 214 (1954).
74. GARDELL, S.: Separation on Dowex 50 Ion Exchange Resin of Glucosamine and Galactosamine and their Quantitative Determination. *Acta chem. scand.* **7**, 207 (1953).
75. — F. HEIJKENSKJÖLD and A. ROCHNORLUND: Oxidation of Glucosamine and Galactosamine with Ninhydrin to Arabinose and Lyxose and their Identification with Paper Chromatography. *Acta chem. scand.* **4**, 970 (1950).
76. GOTTSCHALK, A., and S. M. PARTRIDGE: The Interaction Between Simple Sugars and Amino-acids. *Biochem. J.* **46**, VI (1950).
77. GRANT, P. T., and C. LONG: The Enzymic Phosphorylation of D-Glucosamine. *Biochem. J.* **50**, XX (1952).
78. GYÖRGY, P., J. R. E. HOOVER, R. KUHN and C. S. ROSE: Bifidus Factor. III. The Rate of Dialysis. *Arch. Biochem. Biophysics* **48**, 209 (1954).
79. — R. KUHN, C. S. ROSE and F. ZILLIKEN: Bifidus Factor. II. Its Occurrence in Milk from Different Species and in Other Natural Products. *Arch. Biochem. Biophysics* **48**, 202 (1954).
80. — M. I. MELLO, F. E. TORRES and L. A. BARNES: Growth Promotion in Rats by Crude Concentrates of the Bifidus Factor. *Proc. Soc. exp. Biol. Med.* **84**, 464 (1953).
81. — R. F. NORRIS and C. S. ROSE: Bifidus Factor. I. A Variant of *Lactobacillus bifidus* Requiring a Special Growth Factor. *Arch. Biochem. Biophysics* **48**, 193 (1954).
82. —, and C. S. ROSE: Microbiological Studies on Growth Factor for *Lactobacillus bifidus* var. *pennsylvanicus*. *Proc. Soc. exp. Biol. Med.* **90**, 219 (1955).

83. HABER, F.: Synthesen in der Reihe des D-Glucosamins. Diss. Univ. Heidelberg 1955 (bei R. KUHN).
- 83a. HAWORTH, W. N., P. W. KENT and M. STACEY: The Constitution of a Lipoid-bound Polysaccharide from *M. tuberculosis* (Human Strain). J. chem. Soc. [London] 1948, 1220.
84. HARPUR, R. P., and J. H. QUASTEL: Phosphorylation of d-Glucosamine by Brain Extracts. Nature [London] 164, 693 (1949).
85. — — Relations between Acetylcholine Synthesis and Metabolism of Carbohydrates and D-Glucosamine in the Central Nervous System. Nature [London] 164, 779 (1949).
86. HEBTING, J.: Abbau der Chondroitinschwefelsäure über kristallinische Produkte. 1. Mitt. Chondridin und salzsaurer Chondrosinäthylester. Biochem. Z. 63, 353 (1914).
87. HELFERICH, B., u. K. F. WEDEMEYER: Zur Darstellung von Glucosiden aus Acetobromglucose. Liebigs Ann. Chem. 563, 139 (1949).
88. HEYNS, K., R. EICHSTEDT u. K. H. MEINECKE: Die Umsetzung von Fructose und Sorbose mit Ammoniak und Aminen. Chem. Ber. 88, 1551 (1955).
89. —, u. W. KOCH: Über die Bildung eines Aminosuckers aus d-Fructose und Ammoniak. Z. Naturforsch. 7b, 486 (1952).
90. — — Katalytische Oxydation von D-Glucosamin zu D-Glucosaminsäure. Chem. Ber. 86, 110 (1953).
91. — C.-M. KOCH u. W. KOCH: Über das Verhalten von Glucosamin in wäßrigen Lösungen. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 296, 121 (1954).
92. —, u. K. H. MEINECKE: Über Bildung und Darstellung von d-Glucosamin aus Fructose und Ammoniak. Chem. Ber. 86, 1453 (1953).
93. —, u. H. PAULSEN: Synthese der Glucosaminuronsäure (2-Amino-2-desoxy-D-glucuronsäure) und einige ihrer Derivate. Chem. Ber. 88, 188 (1955).
94. — — u. H. BREUER: Umsetzung von Fructose mit Aminosäuren zu Glucosaminosäuren. Angew. Chem. 68, 334 (1956).
95. —, u. W. STUMME: Die Reaktionen von α -Hydroxycarbonylverbindungen mit aromatischen Aminen (Modellreaktionen für die Bildung von Aminosuckern, I). Chem. Ber. 89, 2833 (1956).
96. — — Die Reaktionen von α -Hydroxycarbonylverbindungen mit aliphatischen Aminen (Modellreaktionen für die Bildung von Aminosuckern, II). Chem. Ber. 89, 2844 (1956).
97. HIYAMA, N., H. MASAMUNE and M. MAKI: Identification by Isolation of Sugar Components of a Pseudomucin Preparation. Tohoku J. exp. Med. 55, 333 (1952).
98. HOCHSTEIN, F. A., and P. P. REGNA: Magnamycin. IV. Mycaminose, an Aminosugar from Magnamycin. J. Amer. chem. Soc. 77, 3353 (1955).
99. HODGE, J. E.: The Amadori Rearrangement. Advances Carbohydrate Chem. 10, 169 (1955).
100. HOPE, D. B., and P. W. KENT: Ester and Lactone Linkages in Acidic Polysaccharides. II. Lactones of D-Glucosaminic Acid. J. chem. Soc. [London] 1955, 1831.
101. HOROWITZ, H. N., M. IKAWA and M. FLING: Interference by Sugars and Amino Acids in the Elson-Morgan-Method for Hexosamine. Arch. Biochemistry 25, 226 (1950).
102. HOUGH, L., and M. I. TAHA: The Reaction of 2-Acetamido-2-deoxy-D-glucose with Ethanethiol and Hydrochloric Acid. J. chem. Soc. [London] 1956, 2042.

103. IMMERS, J., and E. VASSEUR: Influence of Sugars and Amines on the Colorimetric Hexosamine Method of ELSON and MORGAN and its Possible Elimination. *Nature* [London] **165**, 898 (1950).
104. — — — Interaction of Amino Compounds with Monosaccharides. A Spectrophotometric Study of the Colour with EHRLICH's Reagent. *Acta chem. scand.* **6**, 363 (1952).
105. INOUE, Y., K. ONODERA, and S. KITAOKA: Studies on the *N*-Glucosaminide. *Bull. Inst. chem. Res. Kyoto Univ.* **33**, 215 (1955).
106. — — — and S. HIRANO: Some Fatty Acid Derivatives of *D*-Glucosamine. *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 4722 (1956).
107. — — — and T. KIRII: A Simplified Preparation of *N*-Acetyl-*D*-glucosamine. *Bull. Inst. chem. Res. Kyoto Univ.* **33**, 270 (1955).
108. IRVINE, J. C., and J. C. EARL: Mutarotation and Pseudo-Mutarotation of Glucosamine and its Derivatives. *J. chem. Soc.* [London] **121**, 2370 (1922).
109. — — Salicylidene Derivatives of Glucosamine. *J. chem. Soc.* [London] **121**, 2376 (1922).
110. — D. McNICOLL and A. HYND: New Derivatives of *D*-Glucosamine. *J. chem. Soc.* [London] **99**, 250 (1911).
111. JAMES, S. P., F. SMITH, M. STACEY and L. F. WIGGINS: The Action of Alkaline Reagents on 2:3-1:6- and 3:4-1:6-Dianhydro- β -talose. A Constitutional Synthesis of Chondrosamine and other Amino-sugar Derivatives. *J. chem. Soc.* [London] **1946**, 625.
112. JEANLOZ, R. W.: 3,4-Dimethyl-*D*-glucosamine Hydrochloride and Derivatives. *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4597 (1952).
113. — 4,6-Di-*O*-methyl-*D*-glucosamine Hydrochloride (2-Amino-2-deoxy-4,6-di-*O*-methyl-glucose Hydrochloride). *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 555 (1954).
114. — 6-*O*-Methyl-*D*-glucosamine Hydrochloride (2-Amino-2-deoxy-6-*O*-methyl-*D*-glucose Hydrochloride). *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 558 (1954).
115. — Privatmitteilung.
116. —, and C. GANSSER: *J. Amer. chem. Soc.* **1957** (im Druck).
117. — D. M. SCHMID and P. J. STOFFYN: *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2586, (1957).
118. —, and P. J. STOFFYN: 4-*O*-Methyl-*D*-galactosamine Hydrochloride (2-Amino-2-deoxy-4-*O*-methylgalactose Hydrochloride). *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5682 (1954).
119. —, and M. TRÉMÈGE: Color Reaction of *N*-Acetylamino Sugar Derivatives with *p*-Dimethylaminobenzaldehyde. *Feder. Proc.* **15**, 282 (1956).
120. JERMYN, M. A., and F. A. ISHERWOOD: Improved Separation of Sugars on the Paper Partition Chromatogram. *Biochem. J.* **44**, 402 (1949).
121. JOHNSTON, J. P., A. G. OGSTON and J. E. STANIER: Modification of the ELSON and MORGAN Method for the Estimation of Glucosamine. *Analyst* **76**, 88 (1951).
122. JONES, A. S., M. A. G. KAYE and M. STACEY: The Condensation of Long-chain Fatty Acids with Polysaccharides and Proteins. *J. chem. Soc.* [London] **1952**, 5016.
123. KABAT, E. A.: Blood-Group Substances. Their Chemistry and Immunology. New York 1956.
124. —, and S. LESKOWITZ: Structural Units Involved in Blood-Group A and B Specificity. *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 5159 (1955).
125. KAMP, F. P. VAN DE, u. F. MICHEEL: Über *D*-Glucose-Derivative von Thiosemicarbazonen und ihre biologische Wirksamkeit. *Chem. Ber.* **89**, 133 (1956).

126. KATZ, J., I. LIEBERMAN and H. A. BARKER: Acetylation of Amino Acids by Enzymes of *Clostridium kluyveri*. J. biol. Chemistry **200**, 417 (1953).
127. KENNER, J.: Degradation of Carbohydrates by Alkali. Chem. and Ind. **1955**, 727. Vgl. die Originalarbeiten mit G. N. RICHARDS u. W. M. CORBETT, I—XIII. J. chem. Soc. [London] **1954—1956**.
128. KENT, P. W.: Characterization of D-Glucosamine. Research [London] **3**, 427 (1950).
129. — G. LAWSON and A. SENIOR: Chromatographic Separation of Amino Sugars and Amino Acids, Using the *N*-(2:4-dinitrophenyl) Derivatives. Science [Washington] **113**, 354 (1951).
130. —, and M. W. WHITEHOUSE: Biochemistry of the Aminosugars. London 1955.
131. KLEMER, A., u. F. MICHEEL: Kohlenhydrat-Aminosäure-Verbindungen. Chem. Ber. **89**, 1242 (1956).
132. KUEHL jr., F. A., E. H. FLYNN, F. W. HOLLY, R. MOZINGO and K. FOLKERS: Streptomyces Antibiotics. XV. *N*-Methyl-L-glucosamine. J. Amer. chem. Soc. **69**, 3032 (1947).
133. KUHN, R.: Vitamine der Milch. Angew. Chem. **64**, 493 (1952).
134. — Aminozucker. Angew. Chem. **69**, 23 (1957).
135. —, u. H. H. BAER: Methylglucosid-Bildung von *N*-Acetyl-glucosaminen mit Diazomethan. Chem. Ber. **86**, 724 (1953).
136. — — Synthese der 3- β -D-Galaktosido-D-glucose und der 3- β -D-Galaktosido-D-fructose. Chem. Ber. **87**, 1560 (1954).
137. — — 3.4.6-Trimethyl-D-galaktose aus D-Galaktal. Chem. Ber. **88**, 1537 (1955).
138. — — Die Konstitution der Lacto-*N*-tetraose. Chem. Ber. **89**, 504 (1956).
139. — — u. A. GAUHE: Die Konstitution der Lacto-*N*-biose I. Chem. Ber. **87**, 1553 (1954).
140. — — — Fucosido-lactose, das Trisaccharid der Frauenmilch. Chem. Ber. **88**, 1135 (1955).
141. — — — Chemische und enzymatische Synthese des 6- β -D-Galaktosido-*N*-acetyl-D-glucosamins; enzymatische Synthese der Allolactose. Chem. Ber. **88**, 1713 (1955).
142. — — — Kristallisierte Fucosido-lactose. Chem. Ber. **89**, 2513 (1956).
143. — — — Kristallisation und Konstitutionsermittlung der Lacto-*N*-fucopentaose I. Chem. Ber. **89**, 2514 (1956).
- 143 a. — — — 2- α -L-Fucopyranosyl-D-galaktose und 2- α -L-Fucopyranosyl-D-talose. Zur Einwirkung von Alkali auf Oligosaccharide. Liebigs Ann. Chem. **611** (im Druck).
144. —, u. W. BISTER: Aminozucker-Synthesen VIII. Synthese von *N*-Alkylglucosaminen. Liebigs Ann. Chem. **602**, 217 (1957).
- 144 a. — — unveröffentlicht.
145. — A. GAUHE u. H. H. BAER: Über ein *N*-haltiges Tetrasaccharid aus Frauenmilch. Chem. Ber. **86**, 827 (1953).
146. — — — Über die Lacto-*N*-tetraose und ihre Beziehungen zu den fucosehaltigen Oligosacchariden der Frauenmilch. Chem. Ber. **87**, 289 (1954).
147. — — — Einfluß von Substituenten auf die Farbreaktion von *N*-Acetylglucosamin mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd. Chem. Ber. **87**, 1138 (1954).
148. — — — Lacto-*N*-triose I und Lacto-*N*-triose II. Chem. Ber. **89**, 1027 (1956).
149. —, u. F. HABER: Über die β -Form des *N*-Acetylglucosamins. Chem. Ber. **86**, 722 (1953).
150. —, u. H. J. HAAS: Darstellung von D-Isoglucosamin durch katalytische Hydrierung von Amadori-Verbindungen. Aminozuckersynthesen VI. Liebigs Ann. Chem. **600**, 148 (1956).

151. KUHN, R., u. W. KIRSCHENLOHR: β -Glucoside des *N*-Acetyl-D-glucosamins. Chem. Ber. **86**, 1331 (1953).
152. — — Synthese von 6- β -*N*-Acetylglucosaminido-D-glucose und -D-galaktose. Chem. Ber. **87**, 384 (1954).
153. — — Über ein Galaktosido-*N*-acetyl-glucosamin aus den Blutgruppensubstanzen des Mekoniums. Chem. Ber. **87**, 560 (1954).
154. — — Synthese der 2-Acetamino-lactose. Chem. Ber. **87**, 1547 (1954).
155. — — Synthese von Aminosuckern durch Halbhydrierung von Aminonitrilen. Angew. Chem. **67**, 786 (1955).
156. — — 2-Amino-2-desoxy-zucker durch katalytische Halbhydrierung von Amino-, Arylamino- und Benzylaminonitrilen; D- und L-Glucosamin. Aminosuckersynthesen II. Liebigs Ann. Chem. **600**, 115 (1956).
157. — — D-Galaktosamin aus D-Lyxose. Aminosuckersynthesen III. Liebigs Ann. Chem. **600**, 126 (1956).
158. — — Darstellung von *N*-Acetyl-lactosamin (4- β -D-Galaktopyranosyl-2-desoxy-2-acetamino-D-glucopyranose) aus Lactose. Aminosuckersynthese IV. Liebigs Ann. Chem. **600**, 135 (1956).
159. — — u. W. BISTER: Synthetisches α -D-Gulosamin-hydrochlorid. Angew. Chem. **69**, 60 (1957).
160. —, u. G. KRÜGER: 1-Acetamino-lactose. Chem. Ber. **87**, 1544 (1954).
161. — — 3-Acetamino-furan aus *N*-Acetyl-D-glucosamin; ein Beitrag zur Theorie der Morgan-Elson-Reaktion. Chem. Ber. **89**, 1473 (1956).
162. — — Das Chromogen III der Morgan-Elson-Reaktion. Chem. Ber. **90**, 264 (1957).
163. —, u. H. TIEDEMANN: Enzymatische Spaltung von *N*-Acetyl- β -D-glucosaminiden. Chem. Ber. **87**, 1141 (1954).
164. —, u. D. WEISER: Zur Frage der Ring-Ketten-Tautomerie bei δ -Hydroxynitrilen. Aminosuckersynthesen V. Liebigs Ann. Chem. **600**, 144 (1956).
- 164a. — — α -Amino- β , β -dimethyl- γ -hydroxy-butyraldehyd. Aminosuckersynthesen VII. Liebigs Ann. Chem. **602**, 208 (1957).
165. — F. ZILLIKEN u. A. GAUHE: Reindarstellung von α -Methyl-*N*-acetyl-D-glucosaminid. Chem. Ber. **86**, 466 (1953).
166. LEA, C. H., D. N. RHODES and S. BORRELL: A Reaction of D-Glucosamine in the Presence of "Dry" Protein. Nature [London] **169**, 1097 (1952).
167. LEABACK, D. H., and P. G. WALKER: A new Method for the Synthesis of 2-Acetamido-2-Deoxyglucosides. Chem. and Ind. **1956**, 1017.
168. LELOIR, L. F., and C. E. CARDINI: The Biosynthesis of Glucosamine. Biochim. biophysica Acta **12**, 15 (1953).
169. — — Enzymes Acting on Glucosamine Phosphates. Biochim. biophysica Acta **20**, 33 (1956).
170. LEMIEUX, R. V., and M. L. WOLFROM: The Chemistry of Streptomycin. Advances Carbohydrate Chem. **3**, 337 (1948).
171. LESKOWITZ, S., and E. A. KABAT: Immunochemical Studies on Blood Groups. XIV. The Separation and Quantitative Estimation of Glucosamine and Galactosamine in Blood Group Substances. J. Amer. chem. Soc. **76**, 4387 (1954).
172. LETTRÉ, H.: Zur Frage einer tumorhemmenden Wirkung des Glucosamins. Naturwiss. **40**, 513 (1953).
173. LEVENE, P. A.: The Synthesis of Hexosamines. J. biol. Chemistry **26**, 155 (1916).
174. — Hexosamines and Mucoproteins. London 1925.
175. — Methylation of Hexosamines. J. biol. Chemistry **137**, 29 (1941).

176. LEVENE, P. A.: On Chondrosin. *J. biol. Chemistry* **140**, 267 (1941).
177. LINKER, A., K. MEYER and B. WEISSMANN: Enzymatic Formation of Mono-saccharides from Hyaluronate. *J. biol. Chemistry* **213**, 237 (1955).
178. LOWTHER, D. A., and H. J. ROGERS: The Relation of Glutamine to the Synthesis of Hyaluronate or Hyaluronate-like Substances by Streptococci. *Biochem. J.* **53**, XXXIX (1953).
179. LOWY, P. H., and H. BORSOOK: Preparation of N-Substituted 1-Amino-1-deoxy-D-arabino-hexulose of Arginine, Histidine and Lysine. II. *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 3175 (1956).
180. MACDONALD, D. L., and H. O. L. FISCHER: The Degradation of Sugars by Means of their Disulfones. *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 2087 (1952).
181. MALEY, F., and H. A. LARDY: Phosphoric Esters of Biological Importance. VI. The Synthesis of D-Glucosamine 6-Phosphate and N-Acetyl-D-glucosamine 6-Phosphate. *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 1393 (1956).
- 181a. — G. F. MALEY and H. A. LARDY: The Synthesis of α -D-Glucosamine-1-phosphate and N-Acetyl- α -D-glucosamine-1-phosphate. Enzymatic Formation of Uridine Diphosphoglucosamine. *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 5503 (1956).
182. MASAMUNE, H., T. ISHIKAWA and Y. KATABIRA: Heparin. *Tohoku J. exp. Med.* **55**, 29 (1951).
183. —, and Z. YOSIZAWA: Paper Partition Chromatography of Sugars in particular Hexosamines and Hexuronic Acids. *Tohoku J. exp. Med.* **59**, 1 (1953).
184. — — and M. MAKI: Chondrosin- and Chondroitinsulfuric Acid. *Tohoku J. exp. Med.* **55**, 47 (1951).
185. MEYER, K., and M. M. RAPPORT: Hyaluronidases. *Advances in Enzymol.* **13**, 199 (1952).
186. MEYER, K. H., et D. E. SCHWARTZ: Les substituants des groupes amino de l'héparine. Sur les polysaccharides aminés. *Helv. chim. Acta* **33**, 1651 (1950).
187. MICHEEL, F., u. W. BERLENBACH: Eine neue Methode zur Darstellung von Kohlehydrat-Aminosäure-Derivaten und verwandten Verbindungen. *Chem. Ber.* **85**, 189 (1952).
188. —, u. W. BRUNKHORST: Synthese von Glucosylverbindungen substituierter Thioharnstoff- und Guanidinderivate. *Chem. Ber.* **88**, 481 (1955).
189. — R. FRIER, E. PLATE u. A. HILLER: Neue Darstellungsmethoden für 1-Amino-Zucker und einige ihrer N-Substitutionsprodukte. *Chem. Ber.* **85**, 1092 (1952).
190. —, u. B. HEROLD: Synthetische Glucose-Derivate von Proteinen. *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **293**, 187 (1953).
191. —, u. F.-P. VAN DE KAMP: Die Umsetzung von Proteinen mit Aminozuckern. *Chem. Ber.* **85**, 1096 (1952).
192. — — u. H. WULFF: Über die Struktur der Acetobromverbindungen des D-Glucosamins. *Chem. Ber.* **88**, 2011 (1955).
193. —, u. A. KLEMER: Zur Frage der Umsetzung von 1-Fluor- β -glucose mit Aminosäuren in wäßriger Lösung. *Chem. Ber.* **85**, 1083 (1952).
194. — — u. G. BAUM: Synthesen von Zuckeranhydriden aus 1-Fluor- und 1-Azido-zuckern. *Chem. Ber.* **88**, 474 (1955).
195. —, u. W. LENGSELD: Über die Reaktionen des D-Glucosamins. II. Mitt. Verbindungen von D-Glucosamin mit Aminosäuren. *Chem. Ber.* **89**, 1246 (1956).
196. —, u. B. SCHLEPPINGHOFF: Zur Kenntnis der Amadori-Umlagerung. *Chem. Ber.* **89**, 1702 (1956).

197. MICHEEL, F., u. H. WULFF: Über die Reaktionen des D-Glucosamins. III. Mitt. Synthese eines D-Glucosaminanhydrids. *Chem. Ber.* **89**, 1521 (1956).
198. MOGGRIDGE, R. C. G., and A. NEUBERGER: Methylglucosaminide: Its Structure, and the Kinetics of its Hydrolysis by Acids. *J. chem. Soc. [London]* **1938**, 745.
- 198a. MONTREUIL, J.: Les Glucides du Lait de Femme. *Bull. Soc. chim. Biol.* **39**, 395 (1957).
199. MOORE, S., and W. H. STEIN: A Modified Ninhydrin Reagent for the Photometric Determination of Aminoacids and Related Compounds. *J. biol. Chemistry* **211**, 907 (1954).
200. MORGAN, W. T. J., and L. A. ELSON: A Colorimetric Method for the Determination of N-Acetylglucosamine and N-Acetylchondrosamine. *Biochem. J.* **28**, 988 (1934).
201. NAKADA, H. I., T. N. MORITA and A. N. WICK: Studies on the Relationships between Insulin, Glucosamine, and Glucose in Rat Diaphragms. *J. biol. Chemistry* **215**, 803 (1955).
202. NEUBERG, C., u. E. HIRSCHBERG: Über die α -Naphthylisocyanatverbindungen einiger physiologisch wichtiger Substanzen. *Biochem. Z.* **27**, 339 (1910).
203. NEUBERGER, A.: The Preparation of 3-Methylglucosamine. *J. chem. Soc. [London]* **1941**, 50.
204. —, and R. PITT RIVERS: Preparation and Configurative Relationships of Methylglucosaminides. *J. chem. Soc. [London]* **1939**, 122.
205. — — The Hydrolysis of Glucosaminides by an Enzyme in *Helix Pomatia*. *Biochem. J.* **33**, 1580 (1939).
206. PARK, J. T.: Uridine-5'-pyrophosphate Derivatives. II. *J. biol. Chemistry* **194**, 885 (1952).
207. PARTRIDGE, S. M.: Filter-paper Partition Chromatography of Sugars. *Biochem. J.* **42**, 238 (1948).
208. PAULY, H., u. E. LUDWIG: Glucosamin als Bildner heterocyclischer Verbindungen. *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **121**, 170 (1922).
209. PAYNE, W. J., and R. J. KIEBER: The Chromatographic Determination of Glucosamine with Ninhydrin. *Arch. Biochem. Biophysics* **52**, 1 (1954).
210. POGELL, B. M.: Hexosamine formation in rat liver. *Biochim. biophysica Acta* **21**, 205 (1956).
211. POLONOVSKI, M., et J. MONTREUIL: Étude chromatographique des polyosides du lait de Femme. *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **238**, 2263 (1954).
212. PONTIS, H. G.: Uridine Diphosphate Acetylglucosamine in Liver. *J. biol. Chemistry* **215**, 195 (1955).
213. POPENOE, E. A., D. G. DOHERTY and K. P. LINK: Interaction of 1,3,4,6-Tetraacetyl- β -D-glucosamine with Acyl Amino Acid Azides. *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 3469 (1953).
214. QUADBECK, G.: Ketene in der präparativen organischen Chemie. *Angew. Chem.* **68**, 361 (1956).
215. QUASTEL, J. H., and A. CANTERO: Inhibition of Tumor Growth by D-Glucosamine. *Nature [London]* **171**, 252 (1953).
216. RAPPORT, M. M., B. WEISSMANN, A. LINKER and K. MEYER: Isolation of Crystalline Disaccharide, Hyalobiuronic Acid from Hyaluronic Acid. *Nature [London]* **168**, 996 (1951).
217. REINDEL, F., u. W. HOPPE: Über eine Färbemethode zum Anfärben von Aminosäuren, Peptiden und Proteinen auf Papierchromatogrammen und Papierelektrophogrammen. *Chem. Ber.* **87**, 1103 (1954).

218. REISSIG, J. L.: Phosphoacetylglucosamine Mutase of *Neurospora*. *J. biol. Chemistry* **219**, 753 (1956).
219. — J. L. STROMINGER and L. F. LELAIR: A Modified Colorimetric Method for the Estimation of *N*-Acetylamino Sugars. *J. biol. Chemistry* **217**, 959 (1955).
220. RIEDER, S. V.: Biosynthesis of *D*-Glucosamine. *Feder. Proc.* **12**, 258 (1953).
221. RONDLE, C. J. M., and W. T. J. MORGAN: The Determination of Glucosamine and Galactosamine. *Biochem. J.* **61**, 586 (1955).
222. — — The Hexosamine Ratios in Blood Group Substances. *Biochem. J.* **59**, XIII (1955).
223. ROSE, C. S., R. KUHN, F. ZILLIKEN and P. GYÖRGY: Bifidus Factor V. The Activity of α - and β -Methyl-*N*-acetyl-*D*-glucosaminides. *Arch. Biochem. Biophysics* **49**, 123 (1954).
224. —, and P. GYÖRGY: Reaction of Enzymes of *Lactobacillus bifidus* var. *Pennsylvanicus* with Bifidus Factor. Effect of Monosaccharides. *Proc. Soc. exp. Biol. Med.* **93**, 58 (1956).
225. ROSEMAN, S.: *Feder. Proc.* **13**, 284 (1953).
226. —, and I. DAFFNER: Colorimetric Method for Determination of Glucosamine and Galactosamine. *Analytic. Chem.* **28**, 1743 (1956).
227. —, and J. LUDOWIEG: *N*-Acetylation of the Hexosamines. *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 301 (1954).
228. — F. E. MOSES, J. LUDOWIEG and A. DORFMAN: The Biosynthesis of Hyaluronic Acid by Group A *Streptococcus*. I. Utilization of 1-¹⁴C-Glucose. *J. biol. Chemistry* **203**, 213 (1953).
229. — — — — The Biosynthesis of Hyaluronic Acid by Group A *Streptococcus*. II. Origin of the Glucuronic Acid. *J. biol. Chemistry* **206**, 665 (1954).
230. RYDON, H. N., and P. W. G. SMITH: A New Method for the Detection of Peptides and Similar Compounds on Paper Chromatograms. *Nature [London]* **169**, 922 (1952).
231. SCHLOSS, B.: Colorimetric Determination of Glucosamine. *Analytic. Chem.* **23**, 1321 (1951).
232. SCHÜTTE, E., u. H. GREILING: Oligosaccharide als Zwischen- und Endprodukte beim enzymatischen Abbau der Hyauronsäure. *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **302**, 55 (1955).
233. SCHWARZ, J. C. P.: The Structure of the Oxazoline Derivatives of Glucose and Galactose. *J. chem. Soc. [London]* **1954**, 2644.
234. SMITH, E. E. B., and G. T. MILLS: Uridine Nucleotide Compounds of Liver. *Biochim. biophysica Acta* **13**, 386 (1954).
235. SMITHIES, W. R.: Determination of Glucosamine in the Presence of Interfering Substances. *Biochem. J.* **53**, XXIX (1953).
236. STACY, M.: Derivatives of Chondrosamine. *J. chem. Soc. [London]* **1944**, 272.
237. STANLEY, P. G.: Liberation of *N*-Acetyl-*D*-glucosamine from Ovomucin by Mild Alkaline Hydrolysis. *Austral. J. exp. Biol. med. Sci.* **31**, 187 (1953).
238. STEVENS, C. L., R. J. GASSER, T. K. MUKHERJEE and T. H. HASKELL: The Structure of Amicetin. A new Dimethylamino Sugar. *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 6212 (1956).
239. STOFFYN, P. J., and R. W. JEANLOZ: 3-*O*-Methyl-*D*-Galactosamine Hydrochloride (2-Amino-2-Desoxy-3-*O*-Methyl-*D*-Galactose Hydrochloride). *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 561 (1954).
240. — — 4,6-Di-*O*-Methyl-*D*-Galactosamine Hydrochloride (2-Amino-2-Desoxy-4,6-Di-*O*-Methyl-*D*-Galactose Hydrochloride). *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 563 (1954).

241. STOFFYN, P. J., and R. W. JEANLOZ: Identification of Amino Sugars by Paper Chromatography. *Arch. Biochem. Biophysics* **52**, 373 (1954).
242. STRANGE, R. E.: The Structure of an Amino Sugar present in Certain Spores and Bacterial Cell Walls. *Biochem. J.* **64**, 23 P (1956).
243. —, and F. A. DARK: An unidentified Aminosugar present in Cell Walls and Spores of Various Bacteria. *Nature [London]* **177**, 186 (1956).
244. —, and J. F. POWELL: Hexosamine-containing Peptides in Spores of *Bacillus subtilis*, *B. megatherium* and *B. cereus*. *Biochem. J.* **58**, 80 (1954).
245. STROMINGER, J. L.: Uridine diphosphate acetylglucosamine phosphate and uridine diphosphate acetylgalactosamine sulfate. *Biochim. biophysica Acta* **17**, 283 (1955).
246. TABOR, H., A. H. MEHLER and E. R. STADTMAN: The Enzymic Acetylation of Amines. *J. biol. Chemistry* **204**, 127 (1953).
247. TAMELEN, E. E. VAN, J. R. DYER, H. E. CARTER, J. V. PIERCE and E. E. DANIELS: Structure of the Aminosugar derived from Streptothricin and Streptolin B. *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 4817 (1956).
248. TRACEY, M. V.: The Determination of Glucosamine by Alkaline Decomposition. *Biochem. J.* **52**, 265 (1952).
249. — A rapid colorimetric Distinction between Glucosamine and Galactosamine. *Biochim. biophysica Acta* **17**, 159 (1955).
250. TOMARELLI, R. M., J. B. HASSINEN, E. R. ECKHARDT, R. H. CLARK and F. W. BERNHARDT: The Isolation of a Crystalline Growth Factor for a Strain of *Lactobacillus Bifidus*. *Arch. Biochem. Biophysics* **48**, 225 (1954).
251. TOPPER, Y. J., and M. M. LIPTON: The Biosynthesis of a Streptococcal Capsular Polysaccharide. *J. biol. Chemistry* **203**, 135 (1953).
252. TRUCCO, R. E., P. VERDIER and A. REGA: New Carbohydrate Compounds from Cow's Milk. *Biochim. biophysica Acta* **15**, 582 (1954).
253. WALCH, E.: Zur Frage der Beeinflussbarkeit der Darmflora des Säuglings durch *N*-Acetyl-D-glucosamin-Derivate. *Dtsch. med. Wschr.* **81**, 661 (1956).
254. — Die Bifidumflora bei natürlich und künstlich ernährten Neugeborenen. *Arch. Geburtshilfe Frauenheilkunde*. Im Druck.
255. WALLENFELS, K.: Enzymatische Synthese neuer Oligosaccharide mittels Hydrolasen. *Angew. Chem.* **65**, 137 (1953).
256. WALLER, C. W., P. W. FRYTH, B. L. HUCHINGS and J. H. WILLIAMS: Achromycin. The Structure of the Antibiotic Puromycin. I. *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 2025 (1953).
257. WATKINS, W. M., and W. T. J. MORGAN: Inhibition by Simple Sugars of Enzymes which decompose the Blood-Group Substances. *Nature [London]* **175**, 676 (1955).
258. WEISSMANN, B.: The Transglycosylative Action of Testicular Hyaluronidase. *J. biol. Chemistry* **216**, 783 (1955).
259. —, and K. MEYER: Structure of Hyaluronic Acid. The Glucuronic Linkage. *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4729 (1952).
260. — The Structure of Hyalobiuronic Acid and of Hyaluronic Acid from Umbilical Cord. *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1753 (1954).
261. — — P. SAMPSON and A. LINKER: Isolation of Oligosaccharides Enzymatically Produced from Hyaluronic Acid. *J. biol. Chemistry* **208**, 417 (1954).
262. — M. RAPPORT, A. LINKER and K. MEYER: Isolation of the Aldobionic Acid of Umbilical Cord Hyaluronic Acid. *J. biol. Chemistry* **205**, 205 (1953).
263. WESTPHAL, O., u. O. LÜBERITZ: Chemische Erforschung von Lipopolysacchariden gramnegativer Bakterien. *Angew. Chem.* **66**, 407 (1954).

264. WHISTLER, R. L., and W. M. CORBETT: Alkaline Stability of 2-O-D-Xylopyranosyl-L-arabinose. *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3822 (1955).
265. WHITE, TH.: Studies in the Amino-Sugars. Part I. A Case of Acyl-Migration. *J. chem. Soc. [London]* **1938**, 1498.
266. — Studies in the Amino-Sugars. Part II. The Action of Dilute Alkali Solution on *N*-Acetylglucosamines. *J. chem. Soc. [London]* **1940**, 428.
267. WHITEHOUSE, M. W., P. W. KENT and C. A. PASTERNAK: Acyclic Derivatives of Amino-sugars. *J. chem. Soc. [London]* **1954**, 2315.
268. WOLFROM, M. L., and K. ANNO: Acetylated Thioacetals of D-Glucosamine. *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 6150 (1952).
269. — — D-Xylosamine. *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 1038 (1953).
270. — R. MONTGOMERY, J. V. KARABINOS and P. RATHGEB: The Structure of Heparin. *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 5796 (1950).
271. — S. M. OLIN and W. J. POLGLASE: A Synthesis of Streptidine. *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 1724 (1950).
272. — T. M. SHEN and C. G. SUMMERS: Sulfated Nitrogenous Polysaccharides and their Anticoagulant Activity. *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 1519 (1953).
273. YOSHIZAWA, Z.: Structural Study of A-specific Carbohydrate from Mucus Mucin of Pig Stomach. *Tohoku J. exp. Med.* **52**, 145 (1950).
274. ZECHMEISTER, L., u. G. TÓTH: Zur Kenntnis der Hydrolyse von Chitin mit Salzsäure. II. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **65**, 161 (1932).
275. ZILLIKEN, F., G. A. BRAUN, C. S. ROSE and P. GYÖRGY: Crystallized *N,N'*-Diacetylchitobiose. *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 1296 (1955).
276. —, C. S. ROSE, G. A. BROWN and P. GYÖRGY: Preparation of Alkyl *N*-Acetyl- α - and - β -D-Glucosaminides and their Mikrobiological Activity for *Lactobacillus bifidus* var. *Penn. Arch. Biochem. Biophysics* **54**, 392 (1955).
277. —, P. N. SMITH, C. S. ROSE and P. GYÖRGY: Enzymatic Synthesis of a Growth Factor for *Lactobacillus Bifidus* Var. *Penn. J. biol. Chemistry* **208**, 299 (1954).
278. — — — — Synthesis of 4-O- β -D-Galactopyranosyl-*N*-Acetyl-D-glucosamine by Intact Cells of *Lactobacillus Bifidus* Var. *Penn. J. biol. Chemistry* **217**, 79 (1955).
279. — — R. M. TOMARELLI and P. GYÖRGY: 4-O- β -D-Galactopyranosyl-*N*-Acetyl-D-Glucosamine in Hog Mucin. *Arch. Biochem. Biophysics* **54**, 398 (1955).

(Abgeschlossen im März 1957)

Dr. HANS HELMUT BAER, Heidelberg,
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Institut für Chemie.
