

B. NORTON: J. Am. Chem. Soc. 58, 1104 (1936). — PEARCE, G., W., and A. W. AVEN: J. Am. Chem. Soc. 59, 1258 (1937). — ³) SMITH, C. M.: J. Am. Chem. Soc. 42, 259 (1920). — ⁴) DENK, G., and B. HOPPEL: Z. anorg. u. allgem. Chem. 310, 185 (1961). — DENK, G., and H. CHRISTENSEN: Ann. Chem. Liebigs 653, 18 (1962) and the references therein.

Über die Neutronenaktivierung der Phosphatide

Bei der Bestimmung kleinster Phosphatidmengen wurde die Neutronenaktivierung nach papierchromatographischer Auftrennung eingesetzt¹⁾. Hierbei macht sich allerdings eine geringe Verunreinigung des Papiers mit Natrium und Chlor störend bemerkbar, da diese Substanzen ebenfalls aktiviert werden. Wir haben deshalb Versuche unternommen, ein Phosphatidgemisch vor der Auftrennung zu aktivieren und durch Ermittlung der spezifischen Aktivität den Gehalt zu berechnen. Weiterhin sollte durch diese Versuche festgestellt werden, ob mit Hilfe der Neutronenaktivierung ³²P-markierte Phosphatide hergestellt werden können.

Tabelle. Phosphatidzusammensetzung und spezifische Aktivitäten nach verschiedenen Neutronendosen.

Die Bestrahlung erfolgte bei einem Neutronenfluß von $5 \cdot 10^{12}$ n/sec $\cdot$ cm², die Messung der Aktivität im Methandurchflußzähler. Die Phosphatidzusammensetzung wurde nach einer früher beschriebenen Methode²⁾ ermittelt.

	Phosphat*)		Aktivität**)	
	30'	700'	30'	720'
Phosphatidylcholin	710	183	70	3180
Phosphatidyläthanolamin	410	111	105	4280
Polyglycerophosphatid	130	36	126	11500
Phosphatidsäure	78	18	93	9000
Monophosphoinositid	400	111	210	6900
Lyso-Monophosphoinositid	34	167	430	8000
Lyso-Phosphatidylcholin	—	170	—	4400
Lyso-Phosphatidyläthanolamin . .	—	290	—	4200

*) Phosphatidzusammensetzung: mg Phosphatid-P/100g Lipoid, ursprünglich und nach 30' bzw. nach 700'. — **) Spezifische Aktivität in Imp./min/γ P nach 30' bzw. 720'.

Bei einer Neutronenaktivierung der Phosphatide war zu erwarten, daß ein Teil der Verbindungen aufgespalten wird. Wir untersuchten deshalb den Abbau und die spezifische Aktivität der Phosphatide nach verschiedenen Neutronendosen. Die Bestrahlung des Phosphatidgemisches aus der Sojabohne wurde im Forschungsreaktor München durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

Wir stellten fest, daß durch eine Bestrahlungsdauer von 30 min bei einem Neutronenfluß von $5 \cdot 10^{12}$ n/sec $\cdot$ cm² keine Veränderungen in der quantitativen Zusammensetzung auftraten. Nach 720 min waren zwischen 72 und 77% der Phosphatide abgebaut, z. T. waren diese Verbindungen in die Lysoformen umgewandelt worden. Nach einer Aktivierung am Kern bei einem Neutronenfluß von $2 \cdot 10^{13}$ n/sec $\cdot$ cm² über 300 min war die Substanz braun verfärbt und vollkommen unlöslich in allen Lipidlösungsmitteln.

Die Unterschiede in der spezifischen Aktivität der einzelnen Phosphatide sind auf die verschiedene Stabilität dieser Verbindungen gegen Neutronenbestrahlung zurückzuführen. Durch die Kenntnis des prozentualen Abbaus während der Bestrahlung und der spezifischen Aktivitäten der einzelnen Verbindungen kann der Gehalt eines Phosphatids in einer Mischung bestimmt werden. Durch weitere Versuche soll festgestellt werden, ob sich Phosphatidgemische anderer Herkunft bei einer Bestrahlung ähnlich verhalten. Zur Herstellung von ³²P markierten Phosphatiden ist diese Methode geeignet und hat gegenüber der biologischen Einbaumethode nach einer Applikation von ³²P-Phosphat den Vorteil der einfacheren Durchführung.

Für die Durchführung der Aktivierung im Forschungsreaktor München möchten wir an dieser Stelle herzlich danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung eines Stipendiums.

Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität, München (Direktor: Prof. Dr. L. HÖRHAMMER)

J. HÖLZL

Eingegangen am 30. November 1963

¹) NAKAYAMA, F., u. R. BLUMSTRAND: Acta Chem. Scand. 15, 1595 (1961). — ²) WAGNER, H., J. HÖLZL, Ä. LISSAU u. L. HÖRHAMMER: Biochem. Z. 339, 34 (1963).

Neue Halogenide und Chalkogenidhalogenide des Niobs und Tantal

Neben Niob- und Tantalhalogeniden der üblichen Wertigkeitsstufen sind in letzter Zeit solche mit „gemischter Valenz“ aufgefunden worden. Sie entstehen bei der Synthese im Temperaturgefälle unter Ausnutzung chemischer Transportvorgänge und zeichnen sich durch große Stabilitätsgebiete aus. Die analytische Zusammensetzung entspricht den Formeln NbCl_{2,87}¹⁾, NbBr_{2,67}, NbF_{2,50}, TaCl_{2,50}, TaBr_{2,50} und TaJ_{2,88}. Gemeinsam mit den Tetra- und Trihalogeniden lassen sich diese Verbindungen einer Reihe Me_nX_{2n+2} mit n = 1, 2, 3, 4, 6 zuordnen, der noch die in wässriger Lösung bekannten Ionen Nb₆Cl₁₂²⁺, Ta₆Cl₁₂²⁺, Ta₆Br₁₂²⁺ (n = 6) und die Dihalogenide NbCl₂ und NbBr₂ (n = ∞) hinzugefügt werden können.

Für einige dieser Verbindungen [NbJ₄²⁾, NbCl₃³⁾, Nb₆Cl₁₂⁴⁾, Nb₆Cl₁₂²⁺, Ta₆Cl₁₂²⁺ ⁵⁾] ist röntgenographisch beobachtet worden, daß Gruppen mit Me-Me-Bindungen auftreten. Es liegt nahe, dies auch für die übrigen Glieder der Reihe anzunehmen. Die Bildung von Me₂-Gruppen (bisher Me₂, Me₃, Me₆) zeigt die besondere Festigkeit der Me-Me-Bindung, die ihrerseits mit der hohen Sublimationswärme ΔH° (subl.) der Metalle Nb und Ta im Zusammenhang steht. Durch ΔH° (subl.) wird auch erklärt, warum solche Bindungsverhältnisse gerade bei den Verbindungen des Nb und Ta auftreten. Jedoch sollten sich die Verbindungen einiger schwerflüchtiger Nachbarlemente, insbesondere des Mo, W, Re ähnlich verhalten. Tatsächlich liegen beim Molybdän [MoCl₅⁶⁾; Mo₆Cl₈⁴⁺ ⁷⁾], Wolfram [W₂Cl₉⁸⁻⁸⁾; W₆Cl₈⁴⁺ (?) und Rhenium [Cs₃Re₃Cl₁₂¹⁰⁾] schon hierzu passende Beobachtungen vor. Man gelangt zu der Vorstellung, daß sich die Me₂-Gruppen in den Halogenid-Strukturen mit abnehmendem Verhältnis X/Me schrittweise der Struktur der Metalle nähern. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Zur Ergänzung der Gruppe NbOCl₂, NbOBr₂, NbOJ₂, TaOCl₂, TaOBr₂, TaOJ₂ ⁹⁾ wurde die Verbindung NbOF₂ gesucht. Dabei ergab sich, daß eine von NbO₂F bis NbO_{1,25}F_{1,75} reichende homogene Nb(O, F)₃-Phase mit ReO₃-Struktur existiert. Eine Fortsetzung der Mischungsreihe bis zu der in der Literatur beschriebenen Verbindung NbF₃ gelang nicht. Sauerstoffreiches NbF₃ ist offenbar nicht stabil. Dagegen konnte das bisher unbekannte, dunkelblaue Tetrafluorid NbF₄ (aus Nb + NbF₅) dargestellt werden. Ferner wurden die neuen Oxidhalogenide TaOF₃ (aus TaF₅ + SiO₂) und NbO₂J (durch NbOJ₃-Hydrolyse) gewonnen.

Die Verbindungen NbS₂Cl₂, NbS₂Br₂, NbSe₂Br₂, NbSe₂J₂ entstehen durch Umsetzung der Elemente bei Temperaturen um 500°C im Temperaturgefälle. Der chemische Transport liefert sie in wohlkristallisierter Form. NbS₂Cl₂ ist auch aus Nb + S₂Cl₂ (1:1) zugänglich.

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Münster i. Westf.

H. SCHÄFER, D. BAUER, W. BECKMANN, R. GERKEN, H.-G. NIEDER-VAHRENHOLZ, K.-J. NIEHUES, H. SCHOLZ

Eingegangen am 11. Dezember 1963

¹) SCHÄFER, H., u. K.-D. DOHMANN: Z. anorg. u. allgem. Chem. 300, 1 (1959); 311, 134 (1961). — ²) DAHL, L. F., u. D. L. WAMPLER: J. Am. Chem. Soc. 81, 3150 (1959). — ³) WÖHRLE, H.: Diss. Münster 1963. — ⁴) SCHNERING, H.-G. v., H. WÖHRLE u. H. SCHÄFER: Naturwissenschaften 48, 159 (1961). — ⁵) VAUGHAN, P. A., J. H. STURDIVANT u. L. PAULING: J. Am. Chem. Soc. 72, 5477 (1950). — ⁶) SCHNERING, H.-G. v., u. H. WÖHRLE: Naturwissenschaften 50, 91 (1963). — ⁷) BROSSET, C.: Arkiv Kemi, Mineral. Geol. A 20, 7 (1946); 22, 11 (1947); — Arkiv Kemi 1, 353 (1950). — ⁸) WATSON, W. H., u. J. WASER: Acta Cryst. 11, 689 (1958). — ⁹) SCHÄFER, H., E. SIBBING u. R. GERKEN: Z. anorg. u. allgem. Chem. 307, 163 (1961); 317, 105 (1962). — ¹⁰) ROBINSON, W. T., u. Mitarb.: Proc. Chem. Soc. 1963, 116.

Riesenzellen durch β-Strahlung

Riesenzellen als Effekt ionisierender Strahlung sind mehrfach beobachtet worden: in Gewebezellen¹⁾, in Nierenzellen von Mäusen und Affen²⁾ sowie bei HeLa-Zellen³⁾. Wir beobachteten das Auftreten solcher bei der Einwirkung von β-Strahlen auf eine anaskopporogene, pseudomyzelbildende Hefe *Candida tropicalis* BERKH.⁴⁻⁹⁾. Diese Beobachtung erscheint aus zwei Gründen berücksichtigenswert, einmal als einer der vielen Parallelfälle des Effekts ionisierender Strahlung auf tierische Zellen und auf Mikroorganismen, weiters enthalten Riesenzellen tierischer Gewebe beachtliche Mengen an DNS²⁾ und stützen damit die Annahme, daß durch die ionisierende Strahlung die DNS gar nicht bzw. nicht so sehr betroffen