

Nervenzelle inseriert, entsteht in den Verästelungen der Dendriten, die durch Ausläufer miteinander in Verbindung stehen⁶, eine lokale Depolarisation¹⁰. In dem Abschnitt, der momentan die niedrigste Erregbarkeits-Schwelle hat, entsteht ein Aktionspotential, das sich in Richtung zum Zellkörper fortpflanzt, ähnlich wie die von Katz⁸ beschriebenen Miniatur-Spikes in den sensiblen Nervenendigungen in den Muskelspindeln des Frosches. Das Aktionspotential wird nicht nur als echte Erregungswelle weitergeleitet (schwarze Pfeile der Abb. 9), sondern es breitet sich auch elektrotonisch (Kreise der Abb. 9) in die Umgebung aus (elektrotonische Ausbreitung ist zeitlos!). Damit bewirkt es augenblicklich in den nervösen Endigungen der Umgebung eine zusätzliche Depolarisation, die ausreicht, auch dort Aktionspotentiale auszulösen, die sich nun ihrerseits zentralwärts fortbewegen und sich gleichzeitig elektrotonisch ausbreiten (Abb. 9 b). Auf diese Weise werden im gesamten Verzweigungs-System der Dendriten synchron Aktionspotentiale ausgelöst, die auf den Zellkörper und den Axon zuwandern. Sie bilden in ihrer Gesamtheit das „Zellpotential“, das als einheitliche

negative Welle auf den Axon zuläuft und dort den fortgeleiteten Impuls (Spike) auslöst.

Ob der im Axon ausgelöste Spike auch „antidrom“ in die Dendriten fortgepflanzt wird, läßt sich nicht entscheiden; die Möglichkeit besteht, da ja lokale Potentialänderungen kein Refraktärstadium zurücklassen. Katz⁸ schreibt bei der Besprechung seiner Untersuchungen über die Impuls-Entstehung in den sensiblen Neuronen der Wirbeltier-Muskelspindel: „Once a full-size spike, whether afferent or antidromic, has arisen, it apparently invades all the terminal branches . . .“

Man kann die Sinneszellen der Flußkrebs-Streckrezeptoren als Modelle von Ganglienzellen auffassen. Die Erregungsvorgänge, die sich in ihnen abspielen, lassen sich vergleichen mit denen, die bei synaptischer Erregungsübertragung (in Ganglien oder Zentralnervensystem) in den postsynaptischen Neuronen stattfinden. Das „Zellpotential“ der Streckreceptor-Sinneszelle entspricht dann dem „synaptischen Potential“. Daß sich die Analogie noch viel weiter führen läßt, zeigen die neuen Untersuchungen von Kuffler und Eyzaguirre¹⁰.

NOTIZEN

Die Bedeutung elektronenmikroskopischer Untersuchungen für die Konstitutions- und Strukturaufklärung des Siloxens

Von Hans Kautsky, Wolrad Vogell
und Franz Oeters

Institut für Siliciumchemie und elektronenmikroskopisches
Laboratorium des Hygienischen Instituts der Universität
Marburg a. d. Lahn

(Z. Naturforschg. 10 b, 597–598 [1955]; eingeg. am 6. August 1955)

Das Formelbild Abb. 1 veranschaulicht die Konstitution des Siloxens. Es ist das Ergebnis sehr vielseitiger, chemischer und physikalischer Untersuchungen und bewährte sich immer wieder beim Voraussehen neuer Entwicklungen auf dem Gebiete der Siloxenchemie. Emeléus und Anderson¹ halten dieses Formelbild trotzdem für spekulativ; von anderer Seite, z. B. von E. Wiberg (Privatmitteilung an H. Kautsky), wurden andere Formulierungen, wie Abb. 2, oder auch Mischtypen geringeren Ordnungsgrades zur Diskussion gestellt.

Wenn auch die bisher gewonnenen Tatsachen mit dem Formelbild Abb. 2 oder mit Mischstrukturen in keiner

¹ H. J. Emeléus u. J. S. Anderson, Ergebnisse u. Probleme der modernen anorganischen Chemie, Springer Verlag 1954, S. 324.

Weise in Einklang zu bringen sind, erschien es doch nützlich, ein Untersuchungsverfahren zur Anwendung zu bringen, welches erlaubt, eine eindeutige und augenfällige Entscheidung über die Symmetrie der Anordnung der Siloxenbausteine zu treffen. Ein solches Verfahren scheint neben kristalloptischen Untersuchungen² die elektronenmikroskopische Untersuchung der Spaltbarkeit von Siloxenblättchen zu sein. Diese sind mühelos durch Zerstoßen oder Zerschmieren zu zerkleinern. Letzten Endes bestimmt aber erst das Aufbringen der Spaltstücke auf die Objektblende des Elektronenmikroskopes Zerteilungsgrad und Form, wie sie in den erhaltenen Bildern unmittelbar zu sehen sind. Die Bilder Abb. 3*, 4, 5 und 6 sagen Folgendes aus:

1. Abb. 3 läßt das typische Verhalten eines Schichtgitters bei mechanischer Beanspruchung erkennen. Siloxenblättchen spalten sich ganz bevorzugt parallel der Schichtebene zu immer dünneren scharf begrenzten Blättchen. Die zwischen den Einzelnetzen wirkenden Kräfte sind demnach sehr gering, die Kräfte zwischen den die Netze aufbauenden Elementarbausteinen dagegen groß.

2. Die durch Spaltung der Netzpakete erreichbare Aufteilung geht vermutlich bis zur Freilegung einzelner Elementarnetze. Jedenfalls sieht man nach dem Zerschmieren

² H. Kautsky, Z. anorg. allg. Chem. 117, 209 [1921].

* Abb. 3, 4, 5 u. 6 s. Tafel S. 596 a.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

der Siloxenblättchen Abb. 3 scharf begrenzte Teilchen, deren Aufteilung jeden Grad bis zur Sichtbarkeitsgrenze und naheliegender Weise auch darunter haben kann. Auch aus den Kontrasten zwischen Löchern in der Trägerfolie und der Trägerfolie selbst (100 Å dick) und den gerade noch erkennbaren Siloxenblättchen ist auf Dicken bis zu einzelnen oder doch sehr wenigen Elementarnetzen zu schließen. Schrägbedampfung durch Wolframoxyd unter einem Winkel von 25° verursacht keine Schattenbildung an den Rändern der Spaltstücke. Derselbe hohe Zerteilungsgrad ist, bis zur Auflösungsgrenze des benutzten Elektronenmikroskopes bei 30 Å, an kompakteren Siloxenblättchen zu erkennen, wenn deren Ränder elektronenmikroskopisch in Richtung parallel der Lamellen beobachtet werden (Abb. 5).

3. Die Form der Teilchen ist sehr bedeutsam, denn in ihr tritt die hexagonale Symmetrie des Atomusters der

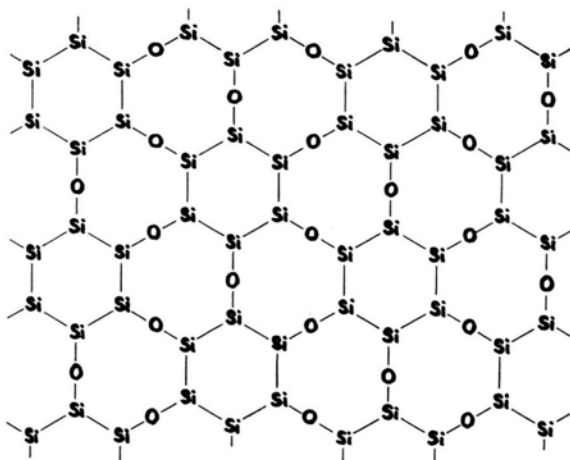


Abb. 1. Silicium-Sechsringstruktur des Siloxens. H-Atome (nicht eingezeichnet) abwechselnd über und unter dem Netz, an jedem Si-Atom eines.

Siloxennetze (Abb. 1) bei genügend kleinen Teilchen (um 1μ) unmittelbar in Form scharf begrenzter, vollkommen ausgebildeter, sechseckiger Kristalle in Erscheinung. In Abb. 4 ist ein einzelner Kristall abgebildet, über und unter dem noch andere Spaltstücke als Schatten sichtbar werden. Auch in Abb. 3 heben sich sechseckige Einzelkristalle sehr schön heraus. Den scharfen Kanten nach zu schließen, müßten darin die Elementarnetze geordnet übereinanderliegen. Das hier benützte Siloxen ist zur Erreichung einer möglichst geordneten dichten Struktur in besonderer Art, aus CaSi_2 und Salzsäure in Essigsäure oder Ameisensäure, präpariert worden. Im normalen Siloxen sind die Netze viel lockerer und weniger geordnet übereinander gelagert.

Durch die beobachtete sechseckige Begrenzung der Spaltstücke kommen 3 gleichwertige Vorzugspaltrichtungen in der Ebene des Siloxen-Atomusters zum Ausdruck, in denen entlang einer Geraden ein Minimum an Zahl oder Festigkeit der chemischen Bindungen anzunehmen ist.

Die Kettenformel des Siloxens Abb. 2 kann den Ergebnissen nach ausgeschlossen werden, ebenso auch Anordnungen geringeren Ordnungsgrades.

4. Netze mit ungeordnetem Atommuster können begreiflicherweise keine Spaltstücke mit Symmetrie-Vorzugsrichtungen geben. Solche ungeordneten Atommuster erhält man allen Anschein nach, unter Beibehaltung der Netzstruktur, aus dem Siloxennetz durch ungeordnete Einlagerung von Sauerstoffatomen zwischen Si-Si-Bindungen. Der Verlust der Symmetrie und damit bevorzugter Spaltrichtungen prägt sich in dem elektronenmikroskopischen Bild Abb. 6 aus: Teilweise oxydiertes Siloxen zerfällt durch mechanische Beeinflussung in hautartige Lamellen unregelmäßiger Begrenzung. Die Sprünge und Falten verdanken sie vermutlich einer Aufweitung des Siloxengitters durch die Sauerstoffeinlagerung.

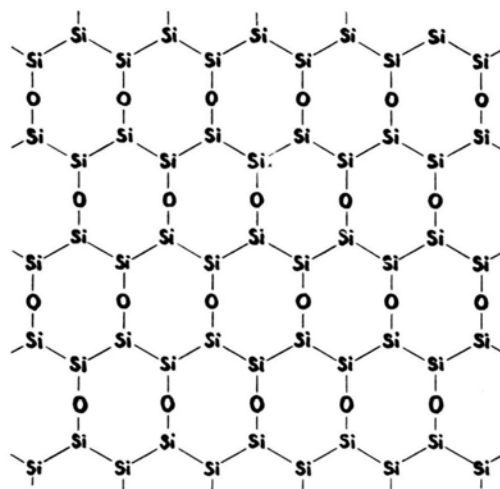


Abb. 2. Silicium-Kettenstruktur des Siloxens. H-Atome (nicht eingezeichnet) abwechselnd über und unter dem Netz, an jedem Si-Atom eines.

Bei weiteren eingehenderen systematischen elektronenmikroskopischen Untersuchungen des Siloxens und seiner vielseitigen Umwandlungsprodukte werden gesetzmäßige Zusammenhänge zwischen Spaltbarkeit und Konstitution vielleicht noch schärfer zu fassen sein.

Cyclopentadienyl-metall-nitrosyle des Nickels, Chroms, Molybdäns und Wolframs

Von E. O. Fischer, O. Beckert, W. Hafner
und H. O. Stahl

Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. 10 b, 598—599 [1955]; eingeg. am 6. August 1955)

Es wird über Darstellung und Eigenschaften des flüssigen rotbraunen $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NiNO}$ sowie der orangen Cyclopentadienyl-nitrosyl-carbonyl $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2\text{NO}$ berichtet. Diamagnetismus und Stabilität entsprechen der Auffassung als edelgas-konfigurierte Durchdringungskomplexe.

Unsere in letzter Zeit vornehmlich der Entwicklung des Systems der Monocyclopentadienyl-metall-carbonyle und der Aufklärung ihres Aufbaugesetzes geltenden Untersuchungen hatten uns frühzeitig Veranlassung gegeben, auch Stickoxyd als weiteren typischen Durchdringungs-komplex-Liganden in unsere Arbeiten mit einzubeziehen. Es erschien als aufschlußreich festzustellen, inwieweit auch bei derartigen Komplexen die von uns vertretene Konzeption der Edelgaskonfiguration entscheidend für den Formeltyp ist.

Im Zuge derartiger Arbeiten konnten wir bereits vor Jahresfrist erstmals über ein braunrotes, flüssiges, diamagnetisches Cyclopentadienyl-nickel-nitrosyl $(C_5H_5)_2NiNO$ berichten¹. Vorversuche hatten seinerzeit gezeigt, daß bereits bei Zimmertemperatur die grünen Lösungen von $Ni(C_5H_5)_2$ in inerten organischen Solvenzien wie etwa Petroläther rasch mit NO unter Verfärbung nach braunrot und Bildung des flüchtigen Nitrosylkomplexes reagieren. Zur präparativen Darstellung wählten wir unter Ausschließung eines Lösungsmittels die direkte Umsetzung der beiden Komponenten bei 90—110°. Mit flüssigem NO vermag $Ni(C_5H_5)_2$ nicht in Reaktion zu treten. Das in rotbraunen, leicht kondensierbaren Dämpfen anfallende flüssige Rohprodukt wurde von gleichzeitig durch die Reaktion von NO mit dem abgespaltenen Ring entstehenden, damit nicht mischbaren organischen Sekundärprodukten abgetrennt und anschließend der Vakuumdestillation unterworfen.

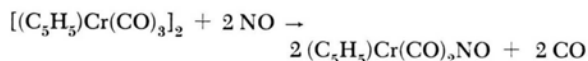
$(C_5H_5)_2NiNO$ Ber. Ni 38,16 C 39,04 H 3,28.
Gef. Ni 37,69 C 39,35 H 3,35.

$(C_5H_5)_2NiNO$ stellt eine rotbraune, in allen organischen Medien vorzüglich lösliche Flüssigkeit dar. Es unterliegt in H_2O , in dem es vermöge seiner größeren Schwere untersinkt, keiner Hydrolyse. Wir fanden für die auch an Luft leidlich beständige Verbindung ein Sdp._{15 mm Hg} = 47° bis 48°. Bei Destillation unter normalem Druck (Sdp._{715 mm Hg} = 144—145°) ist in geringem Maß bereits Zersetzungsgefahr gegeben. Die Stabilität ist gegenüber dem elektronenisoosteren, flüssigen $(C_5H_5)_2Co(CO)_2$ ^{1,2} jedoch auffällig gesteigert. Der Schmp. wurde zu —41° ermittelt. Das Mol.-Gew. ergab sich in Benzol nach der kryoskopischen Methode zu 138 ber. 154.

Die Verbindung ist entsprechend molaren Suszeptibilitäten von $\chi_{Mol}^{287^\circ K} = -73 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ bzw. $\chi_{Mol}^{90^\circ K} = -68 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ diamagnetisch.

Inzwischen konnten wir nun auch von den in letzter Zeit neu dargestellten Cyclopentadienyl-metall-carbonylhydriden des Chroms³, Molybdäns³ und Wolframs³ Nitrosylderivate fassen. So erwies sich das durch H_2 -Abspal-

lung aus $(C_5H_5)_2Cr(CO)_3H$ erhaltliche blaugrüne dimere $[(C_5H_5)_2Cr(CO)_3]_2$ ³ mit NO in Benzol gemäß



als praktisch quantitativ umsetzbar. Man erhält das Cyclopentadienyl-nitrosyl-carbonyl nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei der Sublimation analysenrein in leuchtend orangefarbenen, an die Farbe des $(C_5H_5)_2V(CO)_4$ erinnernden Kristallen.

$(C_5H_5)_2Cr(CO)_2NO$ Ber. C 41,39 N 6,90 H 2,48.
Gef. C 41,44 N 6,96 H 2,44.

Die in allen organischen Solvenzien vorzüglich lösliche Verbindung ist bei Zimmertemperatur luftbeständig und schmilzt ohne Zersetzung bei 67—68°. Entsprechend molaren Suszeptibilitäten von $\chi_{Mol}^{290^\circ K} = -45 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ bzw. $\chi_{Mol}^{90^\circ K} = -51 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ liegt Diamagnetismus vor.

Bei den homologen dimeren Cyclopentadienyl-tricarbonylen des Molybdäns und Wolframs, $[(C_5H_5)_2Mo(CO)_3]_2$ ⁴ und $[(C_5H_5)_2W(CO)_3]_2$ ⁵, gelang eine entsprechende Umsetzung nicht mehr. Hier ließen sich die Nitrosylderivate jedoch unmittelbar durch Umsetzung der komplexen Anionen $[(C_5H_5)_2Mo(CO)_3]^-$ und $[(C_5H_5)_2W(CO)_3]^-$ mit NO im wässrigen System als unlöslich ausfallende Verbindungen erhalten. Nach Sublimation im Hochvakuum bei 55—60° zeigten die wiederum orangefarbenen Kristalle die erwartete Zusammensetzung.

$(C_5H_5)_2Mo(CO)_2NO$
Ber. Mo 38,84 C 34,03 N 5,67 H 2,02.
Gef. Mo 38,98 C 34,13 N 5,62 H 1,92.
 $(C_5H_5)_2W(CO)_2NO$
Ber. W 54,90 C 25,10 N 4,18 H 1,50.
Gef. W 54,88 C 25,06 N 4,23 H 1,48.

Die in ihrem sonstigen Verhalten der Chromverbindung weitgehend ähnlichen Komplexe zeigen im Gang der Homologen eine gewisse Farbaufhellung und gegenüber diesem mit 85° und 105—107° erwartungsgemäß ansteigende Schmelzpunkte.

Charakteristisch ist für die gesamten neuen Verbindungen unseres Erachtens wiederum die Edelgaskonfiguration der zentralen Metalle. Sie resultiert, wenn man neben der üblichen Bindungsbetätigung für NO und auch CO, wie sie in deren Übergangsmetallkomplexen allgemein zugrunde gelegt wird, eine Einbeziehung der gesamten Ring- π -elektronen annimmt. Stabilität und magnetisches Verhalten stehen damit in bestem Einklang.

¹ E. O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforschg. **9 b**, 618 [1954].

² E. O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforschg. **10 b**, 355 [1955].

³ E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforschg. **10 b**, 140 [1955].

⁴ E. O. Fischer, W. Hafner u. H. O. Stahl, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

⁵ G. Wilkinson, J. Amer. chem. Soc. **76**, 209 [1954].