

Zur Arbeit: Die Strychnos-Alkaloide

In meiner zusammenfassenden Arbeit über Strychnos-Alkaloide¹⁾ könnte ein Satz auf S. 533 Anlaß zu einem Mißverständnis bieten²⁾. Es heißt dort: „Die glänzenden Experimentalarbeiten von R. Robinson und C. Schöpf zur „Alkaloidsynthese unter physiolog. Bedingungen“ haben gezeigt, daß es letztlich die Eiweißbausteine sind, auf deren beschränkte Zahl die ganze bunte Mannigfaltigkeit in der Alkaloiderzeugung zurückgeht . . .“.

Die genauere Abgrenzung der Verdienste der beiden Forscher ergibt folgendes Bild:

Zwar hat R. Robinson³⁾ 1917 die Bedeutung der α -Amino-carbinole für die Alkaloidsynthese erkannt und anlässlich seiner Tropinon-Synthese

¹⁾ Diese Ztschr. 62, 527 [1950].

²⁾ Eine freundl. Zuschrift von Herrn Prof. Dr. C. Schöpf, Darmstadt, machte mich auf diese Stelle aufmerksam.

³⁾ J. chem. Soc. [London] 111, 762, 876 [1917]; 1936, 1079.

aus Succindialdehyd, Methylamin und Acetondicarbonsäure die Vermutung geäußert, daß dieser Weg „is probably the method employed by the plant“⁴⁾. Er hat jedoch die Synthesen des Tropinons und Pseudopelletiers in alkalischem Medium vorgenommen und die zunächst entstehenden Dicarbonsäuren anschließend in saurer Lösung decarboxyliert. Synthesen im physiologischen pH-Bereich sind erstmalig von C. Schöpf durchgeführt worden, der in einer 1932 begonnenen Untersuchungsreihe⁴⁾ die Reaktionsbedingungen zahlreicher Synthesen im pH bewußt denen der lebenden Zelle anpaßte. Dabei fand er u. a., daß im physiolog. pH-Bereich bei der Umsetzung von Aldehyden oder α -Amino-carbinolen mit β -Ketosäuren die Decarboxylierung mit der Aldolkondensation gekoppelt ist.

R. Huisgen, Tübingen [A 330]

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 497, 1, 7, 22 [1932]; 513, 190 [1934]; 518, 1, 127 [1935]; 523, 1 [1936]; diese Ztschr. 50, 785 [1937]; Liebigs Ann. Chem. 544, 1 [1940]; 558, 109, 124 [1946].

Versammlungsberichte

Deutsche Gesellschaft für Metallkunde

Arbeitstagung des Ausschusses für zerstörungsfreie Werkstoffprüfung

Konstanz, am 8. – 10. September 1950

G. WASSERMANN, Clausthal: Orientierungsbeziehungen bei Umwandlungen und Entmischungen.

Bei der Ausscheidung einer neuen Phase aus einem Mischkristall oder bei der Umwandlung einer Phase in eine neue Kristallstruktur muß ein Orientierungszusammenhang beider Phasen nicht notwendig vorhanden sein. Wenn er aber besteht, so ist die Korrelation sehr stark. Weiterhin ist bei Ausscheidungen die Ausprägung der Eigengestalt der neu entstehenden Phase von Bedeutung. Besonders häufig ist der Fall plattenförmiger Ausscheidungen, die im Anschliff als Stäbchen sichtbar sind (Widmannstätten-Struktur). Als Verwachsungsfläche zwischen neugebildeter Phase und Grundgitter treten Ebenen auf, in denen die Atomanordnungen beider Gitter möglichst ähnlich sind. Dieses Prinzip ist nur scheinbar rein geometrisch, es hat seinen energetischen Grund. An einer Umwandlung einer kubischen in eine hexagonal dichteste Kugelpackung (Kobalt) sieht man, daß ein Einkristall in mehrere verschiedene orientierte Kristalle zerfallen kann. Am Beispiel einer Umwandlung einer kubisch flächenzentrierten in eine kubisch raumzentrierte Struktur (Eisen) erkennt man zwei verschiedene Umwandlungsmodelle, nach Kurdjumow-Sachs oder nach Nishiyama. Während man bisher annahm, daß bei der Martensit-Umwandlung der Kurdjumow-Sachs-Mechanismus vorläge, hat eine neuere Arbeit von Greninger und Trojano gezeigt, daß verschiedene hoch indizierte Flächen als Verwachungsgebene auftreten können, und zwar besteht eine Abhängigkeit vom Kohlenstoff-Gehalt, von der Temperatur und vom Spannungszustand. Auch die eigentlichen Ausscheidungen bieten ein vielgestaltiges Bild. Während sich im Ag das Cu auf (111)-Ebenen abscheidet, bildet im Cu das Ag Platten nach (100). Ebenso scheidet sich die Θ' -Phase des Systems Al(Cu) auf (100)-Ebenen ab. Bemerkenswert ist das Verhalten einer Aluminium-Legierung mit 5% Zn und 2% Mg. Die Ausscheidung findet in Streifen längs der Gleitebenen (111) statt. Das Mikroskop zeigt jedoch, daß die Ausscheidung aus vielen kleinen Blättchen besteht, die nach der Würflebene orientiert sind. – Die in röntgenographischen Arbeiten aufgefundenen Guinier-Preston-Zonen haben eine analoge Orientierung wie die später sichtbar werdenden endgültigen Ausscheidungen.

A. NEUHAUS, Darmstadt: Über die molekulare Haftfestigkeit orientiert abgeschiedener Kristallite und Einkristallhüte.

Im Gegensatz zur Mischkristallbildung handelt es sich bei der Frage nach den Gründen orientierter Aufwachslungen nur um eine zweidimensionale Gitteranalogie. Eine kristalline Unterlage ist befähigt, Richtkräfte auf Ausscheidungen, die sich aus flüssiger oder gasförmiger Phase niederschlagen, auszuüben. Diese Fähigkeit kann allerdings schon zerstört werden, wenn man mit dem Finger über die Spaltfläche der Unterlage wischt. Die metrische Toleranz des aufwachsenden Gitters zum Gitter der Unterlage geht bis zu etwa 28%; sie kann bei Ionenkristallen durch geeignete Wahl der DK bis auf 40% heraufgesetzt werden. Die Bindungsfestigkeit des aufgewachsenen Kristalls an seine Unterlage hängt von drei Faktoren ab: 1) der Natur der chemischen Bindungskräfte, 2) von dem Grad der Übereinstimmung der Metrik und 3) von der beim Einzeltvorgang frei werdenden Energie. Die chemischen Kräfte lassen sich weitgehend unterteilen, je nachdem ob Pole, Dipole, Spiegelpole oder van der Waals-Resonatoren miteinander in Wechselwirkung stehen. Für die verschiedenen Bindungswirkungen lassen sich Beispiele angeben. Von metallkundlichem Interesse sind besonders Dipol-Spiegelpolverbände, die bei Überzügen von Metallen mit Lacken u. ä. eine Rolle spielen. Der einkristalline Charakter von Ag-Schichten kann durch orientierte Aufwachslung von Bernsteinsäureanhydrid nachgewiesen werden. In manchen Fällen erweist sich die Aufwachslung als recht kompliziert, z. B. tritt bei der Ausscheidung von Metallen auf Nichtleitern die Orientierung erst bei höheren Temperaturen auf. Ferner kann die gegenseitige Orientierung temperaturabhängig sein.

Aussprache:

G. Masing, Göttingen: Die Orientierungsprüfung durch Aufwachsen bestimmter Kristallarten stellt eine Experimentalmethode dar, die wegen ihrer Einfachheit öfter angewandt werden sollte. E. Scheil, Stuttgart: Das gemeinsame Wachstum zweier Kristallarten in einem Eutektikum ist noch weitgehend ungeklärt. Von den vorgetragenen Untersuchungen fällt ein neues Licht auf diese Probleme.

H. J. WALLBAUM, Osnabrück: Rekristallisationstextur von Kupferdrähten.

An Elektrolytkupferdrähten mit einem Sauerstoff-Gehalt von 0,03% wurden Ziehversuche (Verformungsintervall 15–96% Durchmesserabnahme) sowie Rekristallisationsversuche angestellt und die entstandene Textur röntgenographisch untersucht. Einfache Ziehbearbeitung ergab die übliche Doppeltextur [111] + [100], 60% [111] und 40% [100]. Rekristallisation nach verschiedenen Verformungsgraden zeigte jedoch folgende Ergebnisse: Bis 20% keine Textur, bis 90% [112]-Textur, über 90% [100] + [111] (überwiegend [100]). Das Schliffbild zeigte, daß im rekristallisierten Draht die Zwillingsebenen bei [112]-Textur fast ausschließlich in der Drahtachse lagen, wogegen sie bei der [111]-Textur, die nach Glühung von extrem harten Drähten oberhalb 900°C nur noch allein gefunden wurde, senkrecht dazu auftraten. Eine Erklärung dieses Verhaltens kann darin gesehen werden, daß während des Ziehvorgangs die Möglichkeit zur mechanischen Zwillingsbildung besteht, wobei von 4 möglichen Zwillingslagen jeweils eine einzige ausgewählt wird, welche bei der Rekristallisation erhalten bleibt. Für die Praxis bedeutungsvoll ist die Feststellung, daß schon bei mittleren Verformungsgraden die niedrigste Rekristallisationstemperatur erreicht wird. Extrem hartgezogene Drähte zeigen wieder einen Anstieg der Rekristallisationstemperatur.

Aussprache:

R. Mitsche, Leoben: An verformten Kupferdrähten beobachtet man häufig schon eine Rekristallisation bei Raumtemperatur. G. Masing, Göttingen: Die Tieftemperaturrekristallisation macht sich in Widerstandsänderungen beim Auslagern bemerkbar. E. Schmid, Hanau: Die [112]-Textur weist aus rein kristallographischen Gründen keine querliegende Zwillinge auf und die [111]-Textur keine längsliegende.

H. G. MÜLLER, Halle/Saale: Rekristallisationstexturen anomaler rekristallisierte Eisen-Nickel-Kupfer-Legierungen.

Zur Klärung des Zusammenhangs zwischen Verformungs- und Rekristallisationstexturen werden die an ausscheidungsfähigen, hochgradig kaltgewalzten, kubisch flächenzentrierten Legierungen des Systems Fe-Ni-Cu auftretenden Rekristallisationstexturen röntgenographisch untersucht. Dabei zeigt sich eine charakteristische Abhängigkeit der Rekristallisationstemperatur von der Zusammensetzung der Legierungen. Die binären Fe-Ni- und Cu-Ni-Legierungen rekristallisieren erstmalig nach Glühungen bei 500°C. Bei weiterem Vordringen in das Innere des Dreistoffsystems erhöhen sich die Rekristallisationstemperaturen derart, daß die Legierungen zufolge der gesteigerten Glühtemperatur nur noch schwach heterogen sind. Als höchste Rekristallisationstemperatur wird 1000°C erhalten.

Legierungen in der Umgebung 49% Fe, 32% Ni, 18% Cu zeigen ein anomales Verhalten. Neben der normalen Rekristallisation bei oberhalb 900°C rekristallisieren sie bereits in einem abgeschlossenen Temperaturbereich zwischen 500 bis 650°C (Anomale Rekristallisation). Diese Rekristallisationsart findet also in einem Gebiet starker Heterogenität statt. Sie ist durch hohe Inkubationszeiten und sehr geringe Kornwachstums geschwindigkeit gekennzeichnet. Bei 500°C wird eine scharf ausgeprägte Rekristallisationstextur mit [100] // WR und (012) // WE beobachtet. Während bei 600 bis 650°C ein regelloses Rekristallisationsgefüge auftritt, erhält man bei 900°C die Walztextur als Rekristallisationstextur. Bei 950°C, also dicht oberhalb der Homogenitätsgrenze ist das Rekristallisationsgefüge wiederum regellos; bei noch höheren Glühtemperaturen tritt die Würfelflage als Rekristallisationstextur auf. Die Versuche haben gezeigt, daß der verformte Zustand allein keine hinreichende Bedingung für das Ergebnis der Rekristallisationsglühung darstellt. Darüber hinaus kommen den Heterogenitätsgrad und der Atombeweglichkeit entscheidende Bedeutung zu.