

Zu demselben Ergebnis gelangte A. Cope⁴⁾ auf anderem Wege. Bei der katalytischen Reduktion des Acyloins VII entsteht neben dem Glykol vom Fp 141–141,5 °C eine isomere Verbindung, Fp 71,5–73,5 °C. Die trans-Konfiguration für das höherschmelzende Glykol wurde dadurch ermittelt, daß es im Gegensatz zu seinem Isomeren die Leitfähigkeit von Borsäure nicht erhöhte.

Mit Osmiumtetroxyd erhält man aus Bicyclo(4.2.0)octen-7,8 ein einheitliches cis-Glykol, Fp 67–68 °C. Da nur eines der beiden Isomeren gebildet wird, kann es nur dasjenige sein, welches aus dem sterisch begünstigten Osmiumtetroxyd-Addukt hervorgeht. In diesem sind der Sechsring und die beiden Hydroxyl-Gruppen trans-ständig, bezogen auf den Vierring VI. Es wäre noch zu prüfen, ob diese Verbindung mit dem von Cope beschriebenen cis-Glykol identisch ist, oder ob sie das dritte Isomere darstellt.

Es ist bemerkenswert, daß III nur sehr langsam Brom addiert. Sehr wahrscheinlich ist dieses Verhalten auf eine räumliche Abschirmung des Cyclobuten-Rings durch den hydrierten Sechsring zurückzuführen, denn Cyclobuten addiert nach den Angaben von R. Willsfänger⁵⁾ Brom momentan. Wider Erwarten verhält sich die Cyclobuten-Doppelbindung in III gegenüber Phenylazid sehr träge.

Bicyclo(4.2.0)octen-7,8 ist der bisher am leichtesten in größerer Menge zugängliche Cyclobuten-Kohlenwasserstoff.

Eingeg. am 12. Juni 1953 [Z 72]

Eine photometrische Bestimmungsmethode für Seltene Erden

Von Prof. Dr. L. HOLLECK, L. HARTINGER und Dipl.-Chem. D. ECKARDT

Aus dem Chemischen Institut der Philosophisch-Theologischen Hochschule Bamberg

An verschiedenen Beispielen läßt sich zeigen, daß die Ausfällung eines Farblackes unterbleibt, wenn ein Komplexbildner mit genügend großer Komplexitätskonstante anwesend ist. So erweist sich die Sulfosalizylsäure für eine quantitative kolorimetrische Bestimmung Seltener Erden mit Aurintricarbonsäure als besonders geeignet. Diese gibt in ammoniakalischer Lösung bei An-

⁴⁾ A. Cope u. E. Herrick, J. Amer. chem. Soc. 72, 983 [1950].

⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 3986 [1907]

wesenheit von Sulfosalizylsäure mit Seltenern-Ionen eine Rotfärbung. Ohne Erden schlägt die Farbe der Reagenzlösung in gelb um. In Bild 1 wird an Hand von spektralphotometrischen Messungen gezeigt, daß das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt ist.

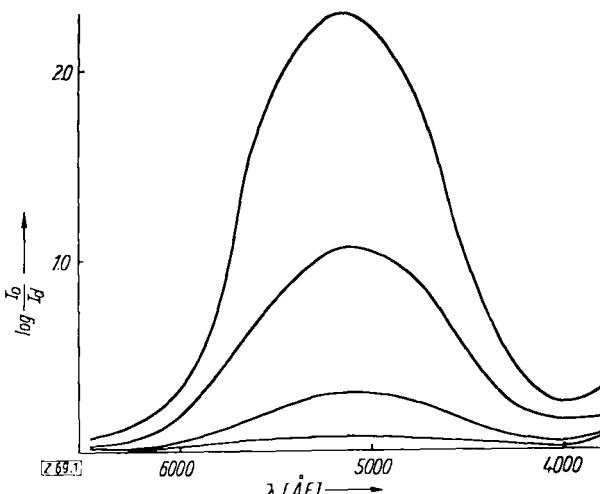


Bild 1
Absorptionsbande des La-Farbkplexes in ammoniakalischer Lösung bei Steigerung der La-Konzentration jeweils um den Faktor 2

Diese Methode, die wir als „Komplezkolorimetrie“ bezeichnen, ist empfindlicher als die Heranziehung der Farblackbildung zur qualitativen und quantitativen Bestimmung. 6 γ/cm³ sind noch gut zu erfassen. Der Fehler beträgt hierbei weniger als 10 %. Für Reihenuntersuchungen verwendet man ein Photometer unter Benutzung eines für den Bereich 4000 bis 6000 Å durchlässigen Filters.

Die Methode ist auch für Aluminium anwendbar.

Eingeg. am 1. Juni 1953 [Z 69]

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Krefeld

Uerdingen, am 8. April 1953

B. HELFERICH, Bonn: Fortschritte in der Chemie einfacher Kohlenhydrate, insbesondere über N-Glucoside und verwandte Verbindungen.

Zunächst geht der Vortr. kurz auf besondere Arbeiten aus der Literatur der letzten Jahre und auf einzelne Vorträge gelegentlich eines Symposions über die Chemie der Kohlenhydrate in London (24. und 25. März 1953) ein.

Es werden erörtert:

Die neuen Aufbaumethoden von H. O. L. Fischer (Berkeley, California) mit Hilfe von Nitromethan, die u. a. erstmalig in durchsichtiger Weise zur Cyclisierung von Aldohexosen zu Derivaten von Cycliten und zu aromatischen Substanzen führen. — Die neue Abbaumethode der Aldosoxime von F. Weygand (Heidelberg). — Die „Boivinose“ eines Herzglykosids (Ch. Tamm, Zürich) als Beispiel eines Zuckers mit eigentümlicher Konfiguration. — Die Totalsynthese der 2-Desoxy-d-ribose (F. Weygand). — Trifluoracetyl-Derivate der Kohlenhydrate (E. J. Bourne, Stacey, u. a.). — Infrarotspektren der Kohlenhydrate und ihre Auswertung für Konfigurations- und Konstitutionsfragen der Zucker. (S. A. Barker). — Feinbau von Polysacchariden am Beispiel des Laminarin (S. Peat). — Übertragung von Zucker-Resten in glykosidische Bindung auf andere Zucker durch Fermente. (J. S. D. Bacon; J. Edelman; D. J. Bell u. a.).

Im zweiten Teil des Vortrages werden ältere und neue Ergebnisse auf dem Gebiet der N-Glykoside erörtert. Nach einem systematischen Überblick über das Gebiet und einem Vergleich zwischen O-Glykosiden und N-Glykosiden werden die wichtigsten Möglichkeiten der Darstellung von N-Glykosiden besprochen, darunter auch die Gewinnung von Tetra-acetyl-glucosylamin und seine Verwendung zur Herstellung von N-glucosiden und von verwandten Verbindungen. Es werden die Amadori-Umlagerung

und die moderne Theorie der Osazon-Bildung behandelt. Die Einwirkung von Benzylamin auf Penta-acetylglucose ergibt eine sehr einfache Möglichkeit, 2,3,4,6-Tetra-acetyl-D-glucose zu gewinnen, außerdem auch zum Benzyl-amin-N-glucosid und zum Tetra-acetyl-D-glucosylamin (s. o.) zu kommen. Es werden die Eigenschaften von Monoacylhydrazen einiger Aldosen mitgeteilt und es wird ein Weg beschrieben, mittels dieser Substanzen in einigen Fällen die acetylierten Aldehyd-Formen von Aldosen herzustellen.

Ein kurzer Ausblick auf die weiteren, vielleicht auch technischen Möglichkeiten der N-Glykoside beschließt den Vortrag.

H. [VB 466]

GDCh-Ortsverband Berlin

am 11. Mai 1953

H. ZIMMER, Berlin: Versuche zur Einführung von funktionellen Gruppen in Zinn- und Blei-organische Verbindungen (nach Versuchen mit E. Endrulat, H.-G. Moslé und H.-W. Sparmann).

Nach einer kurzen Übersicht¹⁾ wurde über eigene Versuche berichtet.

a) Versuche zur Einführung der Carboxyl-Gruppe in Zinn-organische Verbindungen. Umsetzungen von Triphenylzinnbromid (I) mit Na-Malonester, Triphenylzinnlithium mit Brommalonester und Verseifungsversuche von Triphenylzinncyanid liefern als Sn-organische Komponente nur Triphenylzinnhydroxyd. Die Reaktion von einem Mol I und einem Mol der Di-Grignard-Verbindungen von 1,4-Dibrombutan bzw. 1,4-Dibrombenzol und anschließende Zersetzung mit festem CO₂ lieferte nicht die erwarteten Produkte, wie δ-Triphenylzinn-n-valeriansäure bzw. p-Triphenylzinn-benzoësäure, sondern, obgleich das Molekularver-

¹⁾ Vgl. z. B. H. Gilman u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 74, 5580 [1952].

haltnis der Reaktionspartner 1:1 betrug, die Bis-Verbindungen 1,4-Bis-[triphenylzinn]-butan bzw. 1,4-Bis-[triphenylzinn]-benzol.

b) Die Einführung der Amino-Gruppe in Zinn-organische Verbindungen gelang mittels Li-organischer Verbindungen, wie es z. B. von H. Gilman⁶) bei der Synthese des Triphenyl-m-dimethylaminophenylzinns gezeigt worden ist, bei der Herstellung des [2-Dimethylaminofluorenyl-(9)]-triphenylzinns. Das Bemerkenswerte an dieser Verbindung ist, daß die Triphenylzinn-Gruppe als Substituent an einem asymm. C-Atom gebunden ist.

c) Die Einführung der Carboxyl-Gruppe bzw. einer Ester-Gruppe in Blei-organische Verbindungen gelang in Erweiterung eines von K. A. Kotscheschkow und P. A. Alexandrow²⁾ gegebenen Verfahrens. Hiernach wurde Triphenylblei-benzylessigsäure als sehr zersetzbare Verbindung aus dem Triphenylbleisalz der Benzylmalonestersäure, Decarboxylierung und schonende Verseifung des so erhaltenen Triphenylblei-benzylessigsäure-äthylester hergestellt. Das Triphenylbleisalz der Äthylphenyl-malonestersäure und das Bis-Triphenylbleisalz der Äthylphenyl-malonsäure ließen sich nicht so übersichtlich wie das Salz der Benzylmalonestersäure decarboxylieren.

⁶) Chem. Zbl. 1937, II, 4180.

E. BLASIUS, Berlin: Analytische Arbeiten mit Hilfe von Ionenaustauschern.

Es wurden von Arbeiten des Techn.-Chem. Instituts der Techn. Univers. (Prof. J. D'Ans) zwei näher beschrieben. Als Beispiel für die Konstitutionsaufklärung in Lösung wurde das Verhalten des Pyridin-J₂ gegenüber einem Kationenaustauscher beschrieben³⁾. Für die schwierige Trennung W/Mo wurde mit Hilfe der Austauscher eine einfache Methode ausgearbeitet. Wird eine Lösung von Wolframat und Molybdän nach Zugabe von Borsäure stark eingekocht, so bildet sich ein verhältnismäßig beständiger Borowolframat-Komplex. Eine entspr. Verbindung des Mo ist nicht bekannt. Wird diese Lösung über Permutit ES in der Nitrat-Form gegeben, so wird das Molybdän an das Harz gebunden, während, wahrscheinlich infolge des großen Ionenradius, der Borowolframat-Komplex durchläuft. Nach Zerstörung des Borowolframat-Komplexes durch Kochen mit NaOH und Neutralisation der Lösung unter Vermeidung von Erwärmung kann das W quantitativ als Oxychinolat bestimmt werden. Nach Elution des Mo mit HNO₃ von dem Harz kann auch dieses als Oxychinolat bestimmt werden. Die Fehlergrenze liegt unter 1%. Z. [VB 471]

³) Z. analyt. Chem. 138, 106 [1953].

Physikalische Gesellschaft Würtemberg-Baden-Pfalz

Bad Dürkheim, 24. bis 26. April 1958

W. KOSSEL, Tübingen: Zum plastischen Fließen.

Das Studium der Kristalle ist in drei Einzelschritten möglich. Erstens wird die Geometrie des Kristalls untersucht, zweitens wird die Statik der Kräfte studiert und drittens ist die Dynamik des Gitter Auf- und Abbaues zu klären. Für den dritten Schritt wird ein neuer Beitrag gegeben. Zunächst fällt auf, daß sich für die Dynamik der verschiedenen Körper gewisse Gemeinsamkeiten herausstellen lassen. Z. B. sind die elastischen Eigenschaften der verschiedenen Stähle annähernd gleich. Das gilt auch für solche Stahlsorten die sich im plastischen Bereich sehr verschieden verhalten. Als Modell für die dynamischen Vorgänge eines Kristallgitters wird die sog. „Bläschenmethode“ weiterentwickelt. Werden verschiedene Blasenzonen gleicher Ordnung erzeugt, so geben sie ein Modell für einen Kristall, der sich aus mehreren Einkristallbereichen zusammensetzt. An den Begrenzungstellen der verschiedenen Ordnungszonen liegen die in der Theorie viel diskutierten Fehlstellen vor. Wird das Modell bewegt, so können Versetzungen näher studiert werden. Die Bläschen werden dabei homozentrisch beleuchtet und ihre Bewegung kann durch eine photographische Aufnahme von 5–6 sec Belichtungsdauer in ihrem Verlauf studiert werden. Dabei sind Bezirke gleicher Beweglichkeit zu beobachten. Deutlich ist das Überwechseln von den Bläschen in den Begrenzungszonen von einem Ordnungsbereich in einen anderen zu sehen. Aus der Spur der summierten Bewegung ist zu verfolgen, wie die Bläschen erst zurückbleiben und dann nacheinander in den anderen Ordnungszustand umschnappen. Bei elastischer Beanspruchung des Modells ist deutlich zu verfolgen, wie der Ordnungszustand dadurch größer wird. Damit ist ein Aufbau durch Kaltverformung gezeigt. Diese neue Methode kann wertvolle Beiträge für reale Versetzungen oder für die Besonderheiten der Oberflächenzustände sowie für die eine Art von Kristallfehlstellen geben.

K. M. KOCH, Wien: Der Hall-Effekt als Hilfsmittel der Legierungsforschung.

Aus der Hall-Konstanten kann auf die Zahl und das Vorzeichen der Ladungsträger geschlossen werden. So kann an Blei mit bis zu 15% Wismut-Zusatz die Konstanz der Ladungsträger gezeigt werden. An Kombinationen von 3- und 5-wertigen Atomen zeigt sich bei stöchiometrischer Zusammensetzung ein Maximum des spezifischen Widerstandes und ein Ansteigen der Hall-Konstante. Bei Mg₃Sb₄ wird ein Wechsel des Vorzeichens des Hall-Effektes, also auch der Ladungsträger beobachtet. Es wurden Messungen an Legierungssystemen an der Grenze der Löslichkeit in Angriff genommen. Bei Schichtkristallen sind die Hall-Konstante und die Leitfähigkeit Feldstärke-abhängig. Durch Elementarüberlegungen werden die hierbei geltenden Formeln abgeleitet, die mit den Formeln aus der allgemeinen Ableitung von Kohler und Sondheimer übereinstimmen.

H. RICHTER, Stuttgart: Struktur des amorphen Antimons.

Aufgedampftes Antimon ist amorph. Die Röntgenstreuung zeigt aber eine ausgesprochene Nahordnung. An dem aufgedampften amorphen Antimon zeigt sie eine Kurve mit vier Maxima. Die ersten und vierten Maxima der Atomdichtekurven stimmen überein mit den Gitterabständen des kristallinen Git-

ters. So ergeben sich die Abstände 2,87 Å (entspr. der Tetraederkante) und 4,27 Å (entspr. der Basis des Tetraeders). Die beiden anderen Maxima liegen bei 3,45 Å und bei 3,85 Å. Die Annahme von kettenartigen Verknüpfungen des amorphen Antimons zu einer Schicht kann die Röntgenbefunde deuten. Das aus der Elektrolyse gewonnene explosive Antimon zeigt die normale Raumgitterstruktur des kristallinen Gitters, das offenbar in Feinverteilung im Gemisch mit amorphem Antimon vorliegt. Das statistische Gewicht, mit dem die beiden Komponenten beteiligt sind, ist Schwankungen unterworfen. Diese Folgerungen werden aus der Fourier-Analyse der Röntgenstreuung gezogen. Etwas andere Verhältnisse liegen beim amorphen Selen vor, bei dem die kürzesten Abstände Schwankungen unterworfen sind. – Glasiges SiO₂ gibt Streintensitäten, die eine Kettenbildung bis zu 25 Å mit hohem Ordnungsgrad wahrscheinlich macht. Es ergeben sich hierbei scharfe Streumaxima. Bei Gläsern wird der Ordnungsgrad höher als bei den amorphen Stoffen gefunden. – Durch 1/2-jährige Lagerung des amorphen Antimons wurden allerdings auch dessen Maxima etwas schärfer.

K. SEILER, Nürnberg: Zur thermisch und mechanisch erzeugten Fehlordnung des Germaniums (vorgetr. von Geist).

Die Leitfähigkeit des Germaniums kann durch Beimengungen um sieben Zehnerpotenzen variiert werden. Beim Glühen von Germanium-Einkristallen wurden verschiedene Leitfähigkeitsänderungen beobachtet je nach Heizungsart. Große Änderungen zeigten sich bei Ofenheizungen, was wahrscheinlich durch freigemachte Fremdstoffe aus der Apparatur verursacht wird. Nur kleine Änderungen wurden dagegen bei Hochfrequenzheizung des Germaniums beobachtet. Beim Glühen des Germaniums unter gleichzeitiger mechanischer Beanspruchung zeigen sich Stellen verschiedener Leitfähigkeitsänderung je nach der örtlichen mechanischen Beanspruchung.

K. H. J. ROTGARDT, Stuttgart: Leuchtschirmschädigungen durch Elektronenbestrahlungen.

An Leuchtschirmen können verschiedene Schädigungen beobachtet werden. Sie können eingeteilt werden in: Verfärbungen durch die Elektroneneinwirkung auf eingebaute Fremdkörper, Störungen durch das Ionenbombardement in der Leuchtschirmmitte und in die eigentlichen Elektronenschädigungen. So werden an Zinksilicaten Schwärzungen und Leuchtkraftabnahmen beobachtet. In abgeschmolzenen Röhren tritt die Verfärbung nicht auf. Bei ZnF₂-Leuchtschirmen werden dagegen sowohl im Schliffrohr als im abgeschmolzenen Rohr die gleichen Ergebnisse erhalten. Die Beobachtungen können beschrieben werden durch eine Formel, die von Brosz und Warminski für die Zerstörung von Leuchtsstoffen durch α-Teilchen abgeleitet wurde. Das führt zu der Vorstellung, daß die Elektronen in den Leuchtsstoffen Störstellen erzeugen, die strahlunglose Übergänge ermöglichen.

O. HAXEL, Heidelberg: Eine einfache Methode zur Messung des Gehaltes der Luft an radioaktiven Substanzen.

Beim Durchsaugen der Luft durch Schwebstofffilter wird die Radioaktivität der Luft im Filter zurückgehalten, da die Aerosolteilchen der Luft mit einem Durchmesser von etwa 1/100 μ den radioaktiven Gehalt der Luft enthalten. Der Gehalt an feinge-