

Bei den Strukturfragen organischer Stoffe dominierten die neueren Ergebnisse über Makromolekeln, bei denen sich für kristallisierende Verbindungen bestimmte Strukturprinzipien herausgeschält haben. Wenn auch heute noch nicht die detaillierte Struktur angegeben werden kann, so zeigen die erzielten Ergebnisse den vorgezeichneten Weg zur endgültigen Lösung an.

Die Viren bestehen aus einem Nucleinsäure-Kern mit einer großen Anzahl angelagerter Proteine, die aus bestimmten Unter-einheiten zusammengesetzt sind. Meist entstehen durch diesen Anlagerungsprozeß kugelförmige oder auch zylinderförmige Anordnungen, die sich zum Virus-Kristall zusammenlagern. Die „Molekeln“ solcher Kristalle sind elektronenoptisch sichtbar zu machen; Kristallflächen der Viren, Fehlordnungerscheinungen wie z. B. Versetzungen, können auf diese Weise als vergrößertes Abbild der atomar aufgebauten Kristalle angesehen werden. Im Falle des Tabakmosaikvirus konnte sichergestellt werden, daß sich Protein-Bausteine schraubenförmig um den Nucleinsäure-Kern anlagern. Durch den Einbau schwerer Atome an die Proteinbausteine können bereits einige Struktureinheiten erkannt und Merkmale der schraubenförmigen Aufwicklung angegeben werden.

Ähnliche Verhältnisse liegen auch beim Kollagen vor, das aus Fibrillen zusammengesetzter Polypeptid-Ketten besteht, bei denen sich in Richtung der Faserachse eine röntgenographisch und elektronenoptisch ermittelte Periode von 640 Å, senkrecht dazu eine solche von 12 Å feststellen läßt.

Die elektronenoptisch meßbaren Dichteschwankungen innerhalb der Periode von 640 Å können direkt dazu verwendet werden, das röntgenographische Kleinwinkel-Beugungsbild zu berechnen, es ergab sich eine teilweise befriedigende Übereinstimmung. Die Fibrillen zeigen nun nicht alle die gleiche Feinstruktur, sondern es kommen Schwankungen schon innerhalb eines Kollagens vor, die mit in die Berechnung eingebaut werden können. Jedes Kollagen hat eine typische Schwankungsfunktion. Der Aufbau der Fibrillen scheint auch hier durch einige (C. N. Ramachandran gibt 3 an) schraubenförmig aufgebaute Polypeptid-Ketten geklärt zu sein, da damit nicht nur die Periode von 640 Å, sondern auch die elektronenoptisch beobachtbare Feinstruktur qualitativ gedeutet werden kann.

Weitere Vorträge befaßten sich mit der Kleinwinkelstreuung der Makromolekeln, auf die nicht eingegangen werden soll.

Bei den Metallen standen Vorträge über den Ausscheidungsmechanismus übersättigter Metallegierungen im Vordergrund; naturgemäß dominierten dabei die mit der Kaltaushärtung verbundenen Entmischungerscheinungen, die sich im Beugungsbild als diffuse Streifen oder Flecken erkennen lassen. Nachdem in den vergangenen Jahren die Strukturbeziehungen in den Entmischungszonen, den Guinier-Preston-Zonen, in Al-Cu, Al-Ag usw. teilweise geklärt werden konnten, wurden jetzt hauptsächlich Legierungen mit zwei Zusatzelementen auf ihre Entmischungerscheinungen hin erforscht. Die experimentellen Untersuchungen erstreckten sich auf Al mit Cu-Cd, Cu-In oder Cu-Sn (J. M. Silcock), Al mit Mg<sub>2</sub>Ge (A. Lutts und H. Lambot) und Al mit Zn-Mg, (R. Graf). Im Zusammenhang mit diesen Problemen wurden die Fragen der Deutung solcher Beugungsbilder eingehend erörtert.

Bei den Vorträgen über Kristallwachstum, wurde ein Film von M. Drechsler (Berlin) vorgeführt, bei denen sehr schön die Aufrauhung von glatten Kristallflächen zu Stufen bei erhöhter Temperatur und der stufenweise Abbau beim Verdampfen von W-Einkristallen im Feldelektronenmikroskop gezeigt werden konnten. [VB 808]

## GDCh-Ortsverband Leverkusen

am 3. Juni 1956

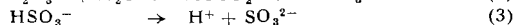
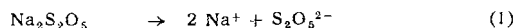
A. SIMON, Dresden: *Ramanspektroskopische und IR-Untersuchungen zum Tautomerieproblem bei der schwefligen Säure, den sauren Sulfiten, sowie den Alkylsulfiten und Alkylsulfonsäuren.*

Vortr. beschrieb eine Festkörperapparatur für Pulveraufnahmen im Raman-Effekt unter Verwendung von Metallinterferenzfiltern und neu entwickelten Kegelküvetten sowie wassergekühlten Quecksilber-Brennern für Gleich- und Wechselstrom mit tangentialer und axialer Einstrahlung. Mit Hilfe dieser Festkörperapparatur gelingt es für das neutrale Sulfit-Ion ein vollständiges Spektrum zu erhalten und dessen räumliche, pyramidale Struktur sicherzustellen.

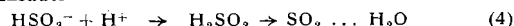
Für die freie schweflige Säure konnten bisher die durch das chemische Verhalten nahegelegten beiden tautomeren Formen nicht bewiesen werden, weil erstere in merklicher Konzentration nicht faßbar ist. In Lösungen der sauren Sulfiten ist wegen der großen HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentration eher Aussicht, Spektren der beiden Tautomeren HOSO<sub>2</sub><sup>-</sup> und H-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> zu erhalten, wenn auch das Auftreten von nur Pyrosulfiten im festen Zustand Komplikationen bezüglich der Ionengleichgewichte in Lösung voraussehen läßt.

Präparative, analytische, raman- und IR-spektroskopische Untersuchungen an Alkylsulfiten und Alkylsulfonaten sowie deren

Isomer-Salzen und einigen Vergleichssubstanzen ergaben, daß eine direkte Umlagerung der Alkylsulfiten durch Licht, oder thermisch in Sulfonate und umgekehrt, nicht möglich ist, d. h. die beiden Formen zwar als Isomere existieren, aber keine Tautomerie besteht. Das kann aber bei den leicht beweglichen Protonen in der freien Säure anders sein. Aus dem Auftreten einer S-D bzw. S-H-Frequenz in Lösungen von Pyrosulfiten in Deuteriumoxyd bzw. Wasser kann die Gegenwart von H-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen und aus der Aufnahme von festen Pyrosulfiten die von S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ionen und schließlich aus Verdünnungs- und Alkalisierungs-Aufnahmen sowie kryoskopischen Messungen bewiesen werden, daß die S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ionen mit steigender Verdünnung und Alkalisierung sich in HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen und diese in H<sup>+</sup> + SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> umwandeln. Da bei den Verdünnungs- und Alkalisierungsaufnahmen zwei Frequenzen in ihrem Verhalten weder den S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> noch den HSO<sub>3</sub>-Ionen folgten und sich bei der Auswertung der Schwingungsspektren diesen beiden Ionenarten nicht zuordnen lassen, in Frequenzhöhe und Intensität aber mit den beim HOSO<sub>2</sub>-Ion als stärkste zu erwartenden Frequenzen (SO-Pulsation und SO-Einfachbindung) gut übereinstimmen, wird auf Gegenwart auch dieser Ionenart in geringer Konzentration geschlossen. Da auch die stärkste Frequenz des SO<sub>3</sub>-Ions schwach vorhanden ist, bestehen in sauren Sulfit-Lösungen also folgende Gleichgewichte:



und beim Ansäuern



Bei 0 °C gesättigte wäßrige SO<sub>2</sub>-Lösungen zeigen neben den SO<sub>2</sub>-Frequenzen auch die stärkste Linie des S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> wie auch des HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ions, während eine 7proz. Lösung von festem SO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O in flüssigem SO<sub>2</sub> neben den SO<sub>2</sub>-Linien drei scharfe Linien im Gebiet zwischen 3600–3800 K und eine Bande von 3300 bis 3600 K erkennen läßt, die alle durch den Isotopieeffekt (H-D) als Schwingungen mit Beteiligung von H gesichert wurden. Vortr. betonte schließlich, daß die auf der Basis H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> für die sauren Sulfiten berechneten Gleichgewichtskonstanten nicht zutreffen und revidiert werden müssen.

## GDCh-Ortsverband Göttingen

am 29. Juni 1956

A. SIMON, Dresden: *Untersuchungen am ferromagnetischen Träger des Magnetonbandes (mit Vorführungen).*

Es wurden Herstellungsmethoden zur Gewinnung eines als Tonträger geeigneten γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und der Zusammenhang zwischen Herstellungsbedingungen (Konzentration der Eisen(II)-Salzlösung, Art des Anions und des Oxydationsmittels, dem p<sub>H</sub> bei der Fällung, der Verweilzeit unter der Fäll-Lösung mit und ohne Sauerstoff-Zutritt) und elektroakustischen Eigenschaften systematisch untersucht. Neben der Zusammensetzung (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- und α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt des γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sind vor allem die Gitterstörung und Teilchengröße für die elektroakustischen Eigenschaften maßgeblich. Besonders geeignet erweisen sich bei 90–95 °C gefällte Oxyde mit weitgehend ausgeheilten Gitterstörungen der Primär-Teilchengröße ~ 500 Å (röntgenographisch gemessen). Die Empfindlichkeits/Teilchengröße-Kurve hat Glockenform.

Beim Fällen von Eisen(II)-Salzen mit Basen in Gegenwart von Oxydationsmitteln entstehen je nach Bedingungen bevorzugt α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Mit dem Ansteigen der für das Schmelzen der Bänder so wichtigen Fälltemperatur, steigt auch der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Gehalt, weil die Oxydierbarkeit der z. T. pyrophoren Magnetite durch Luftsauerstoff und die Gitterstörung abnehmen. Auch Empfindlichkeit (Remanenz) und der Kopiereffekt gehen mit wachsender Fälltemperatur zurück. Bei hochempfindlichen γ-Oxyden mit starkem Kopiereffekt kann man durch Ausheilen der Gitterstörung erreichen, daß der Rückgang der Empfindlichkeit nur 1/5 des Rückganges des Kopiereffektes beträgt, man also ohne allzugroße Empfindlichkeitseinbuße den Kopiereffekt praktisch beseitigt. In gleicher Weise hängt die Teilchengröße mit der Empfindlichkeit und dem Kopiereffekt zusammen. Weiter ist die Abhängigkeit der Empfindlichkeit und des Kopiereffektes von der Gitterstörung (Aufrauhung in Å) quantitativ gemessen worden. Der Frequenzgang erweist sich sowohl von der Teilchengröße wie auch von der Gitterstörung praktisch unabhängig. Interessant ist auch der Einfluß des Fällungs-p<sub>H</sub>; bei gleicher Eisen(II)-Ionenkonzentration, aber fallendem p<sub>H</sub> entsteht α-Hydrat, bei höherem p<sub>H</sub> γ-Hydrat.

In Bezug auf die Herstellung hartmagnetischer Bänder wurden anisotrope α- und γ-Hydrate unter variierten Bedingungen hergestellt, getempert, reduziert und wieder aufoxydiert, wobei ferromagnetische Pseudomorphosen entstanden. Die Temperungs-