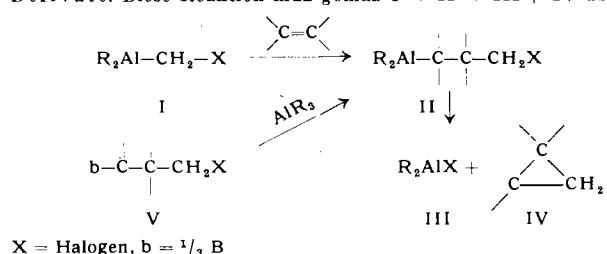


zersetzen sich die Stoffe unter Entwicklung von Äthylen und etwas Cyclopropan. Die Alkoholyse unterhalb -10°C liefert neben Äthan die entsprechenden Methylhalogenide.

Die Verbindungen I geben mit Olefinen unter gleichzeitiger Rückbildung von Dialkyl-aluminiumhalogeniden Cyclopropan-Derivate. Diese Reaktion muß gemäß $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{III} + \text{IV}$ über



$\text{X} = \text{Halogen}$, $\text{b} = \frac{1}{3}$

ein wenig beständiges Additionsprodukt, ein 1-Dialkylaluminium-3-halogen-propan (II), nicht über ein freies Methylen („Carben“) verlaufen. Hierfür gibt es folgende Argumente:

1. Die Reaktion tritt schon weit unterhalb der Temperatur der spontanen Zersetzung von I ein.

2. Sie liefert aus Cyclohexen ausschließlich Norcaran in hoher Ausbeute und nicht daneben auch noch Methylcyclohexene, wie sie bei der Photolyse¹⁾ von Diazomethan in Cyclohexen in erheblichen Mengen entstehen.

3. Die dem Zwischenprodukt (II) analogen 1-Dialkylbor-3-halogen-propane (V) lassen sich auf anderem Wege herstellen²⁾. Versucht man, sie durch Zusatz von Aluminiumtrialkyl über den spontanen Alkylaustausch an Bor und Aluminium³⁾ in 1-Dialkylaluminium-halogen-propan überzuführen, so bilden sich sofort Cyclopropane.

Läßt man (in Abwesenheit von Äther, der die Reaktion in andere Richtung lenkt) Diazomethan in Gegenwart eines löslichen Alkyl-aluminiumhalogenids direkt auf Olefine einwirken, so entstehen in kürzester Zeit Cyclopropane (aus Cyclohexen Norcaran, $K_{p,50} = 116^{\circ}\text{C}$, $n_D^{25} = 1,4550$ in 83 % Ausb.). Das Aluminiumhalogenid hat dann nur noch den Charakter eines Katalysators. Würde man nur dies wissen, so würde man den Vorgang unzweifelhaft als eine der vielen in den letzten Jahren beschriebenen Carben-Reaktionen deuten.

Aus diesen Beobachtungen folgt auch, daß L. Al'mashi und Mitarbeiter⁴⁾ schwerlich die ätherfreien Verbindungen $\text{Al}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ bzw. $\text{Al}(\text{CH}_2\text{Br})_3$ als Produkt der Reaktion zwischen Aluminiumhalogeniden mit Diazomethan in Äther in Händen gehabt haben dürfen. Die von ihnen beschriebenen Stoffe sind vermutlich die Diäthylätherate des Aluminiumchlorids und Aluminiumbromids gewesen, worauf auch die Schmelzpunkte hinweisen.

Ein eingegangen am 5. Januar 1961 [Z 38]

¹⁾ W. von E. Doering, R. G. Butterly, R. G. Laughlin u. N. Chandhuri, J. Amer. chem. Soc. 78, 3224 [1956]. — ²⁾ R. Köster u. P. Binger, unveröffentl. — ³⁾ R. Köster u. G. Bruno, Liebigs Ann. Chem. 629, 89 [1960]. — ⁴⁾ L. Al'mashi, I. Fel'meri u. A. Gants, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 118, 175 [1958].

Eine cyclische Diazoverbindung

Von den Herren Dr. Ernst Schmitz und Dipl.-Chem. R. Oehme (Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin-Ost) hat die Redaktion am 11. November 1960 eine Zuschrift mit dem Titel „Eine cyclische Diazoverbindung“ erhalten. Deren entscheidender Befund stimmt mit der vorläufigen Mitteilung von S. R. Paulsen, Essen-Kray: „3,3-Dialkyl-diazacyclopropen-(1)“ (Angew. Chem. 72, 781 [1960]) im Heft vom 7. November 1960 überein. E. Schmitz und R. Oehme konnte bei der ohnehin verspäteten Auslieferung der „Angewandten Chemie“ in der DDR die Paulsensche Zuschrift nicht bekannt sein, so daß eine Duplizität der Entdeckung vorliegt.

Angewandte Chemie, Redaktion. [Z 16a]

Berichtigung

In der Zuschrift „Gasförmige Rutheniumoxyde bei hoher Temperatur“ von Prof. Dr. Harald Schäfer, Dipl.-Chem. W. Gerhardt und Dipl.-Chem. A. Tebben, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster/Westf., Angew. Chem. 73, 27 [1961], muß es auf Seite 27, rechte Spalte, Zeile 7 von oben „ RuO_3 “ anstelle von „ RuO “ heißen. Der fragliche Satz muß also lauten: „Bei weiterer Temperaturerhöhung (oder Herabsetzung von P_0_2) herrscht schließlich RuO_3 vor.“ [Z 13a]

Versammlungsberichte

Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften

17. bis 21. Oktober 1960 in Wiesbaden

Aus den Vorträgen:

H. MAIER-LEIBNITZ, München: Kernresonanzfluoreszenz.

Diese Erscheinung wurde 1927 von W. Kuhn vorhergesagt, nachdem L. Meitner 1925 geklärt hatte, daß die γ -Strahlung radioaktiver Substanzen das Ergebnis von Übergängen zwischen Energiezuständen der beim Zerfall entstehenden Kerne ist. Wenn einer der Zustände der Grundzustand eines in merklicher Menge vorkommenden Atomkerne ist, muß Resonanzfluoreszenz möglich sein, d. h. durch Einstrahlung von Licht wird der angeregte Zustand erreicht und Quantenemission angeregt. Für die Beschreibung eines solchen Vorgangs gelten die von der Lichtoptik her bekannten Gesetze, und man benötigt nur ein Minimum an Information über den strahlenden Atomkern. Die Umkehrung des Prozesses, die Absorption eines Quants im Grundzustand, führt dann zwangsläufig durch Betrachtung eines thermodynamischen Gleichgewichts zu einem Wirkungsquerschnitt für Resonanzabsorption.

Im wesentlichen bestimmt für diese Vorgänge sind die mittlere Lebensdauer eines angeregten Kernzustandes, der Energieabstand Grundzustand-angeregter Zustand und die Halbwertsbreite eines solchen Kernzustandes. Resonanzfluoreszenz und Resonanzabsorption ließen sich jedoch nicht beobachten, weil — wie in den 30er Jahren ja nicht bekannt war — die Lebensdauern von Kernzuständen ungewöhnlich lang sind und damit bei der Kernresonanzfluoreszenz ein Effekt entscheidend wird, der bei Atomen nicht beachtet werden muß: nämlich der Energieverlust des Quants durch den Rückstoß, den es bei seiner Emission dem Kern mitteilt, hinzu kommt dann als Folge der Doppler-Effekt durch die Geschwindigkeitskomponente des Atomkernes in Bewegungsrichtung. Rückstoß und Doppler-Effekt verursachen eine Verschiebung der Absorptionslinie nach höheren Energien und eine vielfache Vergrößerung der natürlichen Linienbreite.

Ein Effekt ist trotzdem beobachtbar, wenn es gelingt, die dem emittierten Quant verlorengegangene Energie zu kompensieren: u. a. durch künstlichen Doppler-Effekt zwischen Strahler und Resonanzstreuer, Ausnutzung des Rückstoßes vorhergehender Kernprozesse wie β -Zerfall, γ -Strahlung höherer Energie und Protoneneinfang.

Bei der Verwendung von Festkörpern als Strahler und Absorber tritt ein von Mössbauer gefundener Effekt auf, der bestätigt, daß neben dem Doppler-verbreiterten Anteil sowohl in Emission, als auch in Absorption eine unverschobene Linie mit natürlicher Linienbreite gefunden wird. Sie wird als Mössbauer-Linie bezeichnet und stellt den Fall dar, daß die Schwingungsenergie des Gitters sowohl bei Absorption als auch bei Emission unverändert bleibt und der Rückstoßimpuls nicht vom einzelnen Kern, sondern vom ganzen Kristall aufgenommen wird. Führt man einen künstlichen Doppler-Effekt durch Bewegen des Absorbers (einige cm sec^{-1}) ein, so werden Strahler und Absorber verstimmt und der Resonanzeffekt beseitigt (Mössbauer).

Die Arbeiten zum Mössbauer-Effekt haben inzwischen einen großen Umfang angenommen. Als besonders nützliche Substanz erwies sich dabei ^{57}Fe , das optimale Eigenschaften in Bezug auf Quantenenergie, Lebensdauer des angeregten Zustandes, Linienbreite usw. besitzt. Es ist damit Pound und Rebka gelungen, im Laboratorium zum ersten Mal einwandfrei die Änderung der Quantenenergie im Schwerefeld zu messen. Auf einem Weg von 30 m aufwärts vergrößert sich die Wellenlänge um den Faktor $1 + (5,13 \pm 0,51) \cdot 10^{-15}$. Weiter gelang es zum erstenmal Hyperfeinstrukturauflösung bei γ -Linien zu beobachten, die auf die verschiedenen Einstellmöglichkeiten des Kerns im magnetischen oder elektrischen Feld seiner Hülle zurückzuführen ist. Solche Auflösungsmessungen sind zusammen mit der Methode der paramagnetischen Resonanz von Interesse für die Kenntnis der Felder in Festkörpern.

Die erwähnten Beispiele der vielen Anwendungen des Mössbauereffektes zeigen, daß dieser Effekt einen festen Platz unter den Meßmethoden der Physik auf mehreren Gebieten haben wird.

F. LAPPÉ, Zürich: Zum Leitungsmechanismus in Bleidioxyd.

Wie allgemein angenommen wird, ist die Leitfähigkeit von PbO_2 auf eine Eigendotierung mit Pb, das auf verfügbaren Gitterplätzen eingebaut wird, zurückzuführen. Bei der Kathodenerstreuung von Pb mit Edelgasen, die einen definierten Zusatz von 13 % bis 100 % Sauerstoff enthalten, erhält man n-leitende PbO_2 -Schichten, deren Elektronenkonzentration — unabhängig von der benutzten Sauerstoff-Konzentration — 10^{21} pro cm^3 beträgt, was eine Leitfähigkeit von $10^2 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bedeutet.

Werden diese Schichten erhitzt, so wird eine reversible, schwach temperaturabhängige Abnahme der Leitfähigkeit beobachtet, die oberhalb 150°C in eine stark temperaturabhängige irreversible Leitfähigkeitsabnahme übergeht, die auf Verlust von Sauerstoff zurückzuführen ist; der Sauerstoff-Verlust führt schließlich zum gelben PbO . Die gleiche irreversible Leitfähigkeitsabnahme wird gefunden, wenn dem PbO_2 gelbes PbO beigemengt wird.

Diese Ergebnisse zeigen, daß PbO_2 ein metallähnlicher Leiter ist und die Leitfähigkeit nicht auf überschüssiges Pb zurückzuführen ist.

W. KAISER, Murray Hill/USA: Untersuchungen an mit Sauerstoff dotiertem Silicium und Germanium (vorgetr. von Haken).

In Ge und Si atomdispers eingebauter Sauerstoff ist eine Verunreinigung, welche sich in den meisten physikalischen Eigenschaften von anderen bekannten Verunreinigungen (z. B. den Elementen der III. und V. Gruppe) unterscheidet. Sauerstoff kann durch rasches Abschrecken von Ge- und Si-Proben von Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt bis zu Konzentrationen von $2 \cdot 10^{18}$ Atomen pro cm^3 in diesen Elementen gelöst werden und nimmt dann überwiegend die Zwischengitterplätze ein ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$). Durch Messung der Feinstruktur der Absorption bei tiefen Temperaturen (Hrostowski) sowie Strukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung und Dichtemessungen (Bend und Kaiser) wird diese Annahme stark unterstützt.

In Si und Ge zeigt Sauerstoff typische Absorptionsbanden, welche auf Molekülschwingungen von $\text{Si}-\text{O}$ und $\text{Ge}-\text{O}$ zurückzuführen sind. Die Bestimmung der Höhe des Absorptionsmaximums ist also die einfachste Methode um die Sauerstoff-Konzentration zu ermitteln. Die intensivsten Banden, die für diese optischen Absorptionsmessungen benutzt werden, liegen in Si bei 9μ und in Ge bei $11,7 \mu$.

Durch Tempern der abgeschreckten Ge- und Si-Proben bei 350°C , 470°C und 500°C über einen Zeitraum von 10 bis 10^3 Minuten bilden sich unter Verringerung der Sauerstoff-Konzentration (die Höhe der Absorptionsmaxima wird geringer) Sauerstoff-Aggregate, von denen GeO_4 und SiO_4 Donatoren-Eigenschaften aufweisen. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes unter Einbezug des Elektron-Loch-Gleichgewichtes vermag die experimentellen Ergebnisse über einen weiten Temperatur- und Konzentrationsbereich zu erklären. Trägt man z. B. die bei 350°C in Abhängigkeit von der Temperungszeit gefundenen Werte der Donatoren-Konzentration gegen die Sauerstoff-Konzentration auf, so erhält man einen linearen Verlauf. Die Donatoren-Konzentration ist gleich $1/4$ der in der Probe enthaltenen Sauerstoff-Konzentration. Wählt man die Temperungstemperatur (350°C) und die Temperungsdauer (50 h) so, daß nur mehr GeO_4 bzw. SiO_4 -Komplexe vorliegen, so erhält man damit eine einfache Methode um auf den Sauerstoff-Gehalt von Si- und Ge-Proben schließen zu können.

M. COENEN, Würzburg: Relaxationsmessungen an Glasfäden.

Vortr. berichtete über Messungen der mechanischen Relaxation an binären Alkalisilicat-Gläsern als Funktion der Frequenz, der Probenabmessungen, der Alkaliart und -konzentration, des Temperungszustandes der Proben, des Wassergehaltes und der Temperatur. Die Probenabmessungen hatten, im Gegensatz zum Temperungszustand der Gläser, keinen Einfluß auf das aus Frequenzmessungen ermittelte Relaxationszeitspektrum, das sich mit der Temperatur änderte und breit verschmiert war.

Die meisten Messungen wurden bei 5 Hz an Probstäbchen von 30 mm Länge und 0,2 mm Durchmesser ausgeführt. Einem monotonen Anstieg der Dämpfung (Untergrunddämpfung) mit der Temperatur (-170°C bis 500°C) waren zwei ausgeprägte Maxima überlagert. Die Dämpfung wurde im Einfrierbereich der Gläser (ca. 500°C) unmeßbar groß.

Im einzelnen hatten die Parameter folgenden Einfluß auf den Dämpfungsverlauf:

1. Abschreckungsgrad: Je besser ein Glas getempert ist, um so kleiner ist die Untergrunddämpfung. Die beiden Maxima werden

kleiner und verschieben sich zu höheren Temperaturen. — 2. Alkali-Konzentration: Mit steigender Alkali-Konzentration wird die Untergrunddämpfung größer. Die beiden Maxima werden größer und verschieben sich zu tieferen Temperaturen. — 3. Alkaliart: Mit steigendem Ionenradius (Li—Na—K) wird die Untergrunddämpfung größer. Die beiden Maxima verschieben sich gegenseitig: das Tieftemperatur-Maximum wird kleiner und verschiebt sich zu höheren Temperaturen; das Hochtemperatur-Maximum wird größer und verschiebt sich zu tieferen Temperaturen. — 4. Wassergehalt: Mit steigendem Wassergehalt wird die Untergrunddämpfung größer. Das Tieftemperatur-Maximum wird kleiner und verschiebt sich zu höheren Temperaturen; das Hochtemperatur-Maximum wird größer und verschiebt sich zu tieferen Temperaturen. Dieser Effekt ist bei Kaliumgläsern größer als bei Natriumgläsern und hier wiederum größer als bei Lithiumgläsern. — 5. Zusatz von kleineren Alkali-Ionen in geringen Mengen zeigt dieselbe Wirkung wie Zusatz von Wasser. — 6. Zusatz von größeren Alkali-Ionen in geringen Mengen wirkt wie eine Verringerung der Konzentrationen an Grundalkali-Ionen. — 7. Zusatz von mehrwertigen Ionen (Erdalkali oder Aluminium) verringert das Hochtemperatur-Maximum.

Vortr. schreibt in Übereinstimmung mit H. Rötger und anderen Autoren die Untergrunddämpfung der Beweglichkeit des SiO_4 -Gerüsts zu, während das Tieftemperatur-Maximum der Diffusion von Alkali-Ionen zugeordnet wird. Für das Hochtemperatur-Maximum wird (abweichend von anderen Autoren) postuliert, daß es nur auftritt, wenn einem Alkalglas geringe Mengen von einwertigen Ionen kleineren Durchmessers (Alkali-Ionen oder Protonen) beigefügt werden: dies nur in einem solchen Konzentrationsbereich, in dem die Molvolumskurve eine Kontraktion zeigt, die darauf hinweist, daß das Wechselwirkungspotential zwischen ungleichen Ionen größer ist als zwischen gleichen Ionen.

H. GÄRTNER, Darmstadt: Über die Struktur von Nickelschichten aus der Kathodenerstreuung.

Bei der Herstellung dünner Nickelschichten mittels der Kathodenerstreuung waren seit einiger Zeit zwei Modifikationen bekannt. Eine ist wie kompaktes Material kubisch flächenzentriert, die andere hexagonal kristallisiert. Da es möglich ist die kubisch flächenzentrierte Modifikation durch Tempern bei 400°C in einer Ammoniak-Atmosphäre in die hexagonale zu überführen, lag die Vermutung nahe, daß es sich dabei nicht um reines Nickel, sondern um ein Nitrid des Nickels handelt.

Elektronenbeugungsaufnahmen an dünnen Nickelschichten die durch Kathodenerstreuung mit reinem Argon oder Wasserstoff hergestellt waren, ergaben ein rein kubisch flächenzentriertes Kristallgitter mit der bekannten Gitterkonstante von $3,52 \text{ \AA}$. Zerstäubt man jedoch in Stickstoff oder in mit Stickstoff verunreinigten Gasen, so erhält man Nickelschichten mit hexagonaler Kristallstruktur. Dabei handelt es sich nach den Untersuchungen des Vortr. um Kristalle deren chemische Struktur man mit Ni_3N beschreiben kann.

G. SCHUUR, Delft/Niederlande: Der Autoorientierungsmechanismus bei der Kristallisation von Hochpolymeren.

Einer der grundlegenden Faktoren bei der Kristallisation von Hochpolymeren scheint der Autoorientierungsmechanismus zu sein. Am deutlichsten kommt das in dem Temperaturgebiet zum Ausdruck, in dem die Temperatur und damit die Relaxationsgeschwindigkeit nicht zu hoch, andererseits aber die Temperatur nicht zu niedrig ist, was sich in einer erhöhten Viscosität bemerkbar machen würde. In diesem Zwischenbereich liegen optimale Bedingungen für einen Ausgleich von Spannungen vor, und man erhält Kristallstrukturen, bei denen in benachbarten Zonen die Moleküle senkrecht zueinander liegen, wie z. B. bei Sphärolithen mit Ringstruktur. Man darf aber den Einfluß der Autoorientierung nicht überschätzen, da Polymere durchaus nichtsphärolithisch kristallisieren können.

Zu einem Verständnis der Struktur von Sphärolithen ist es notwendig, nicht nur eines der bisher bekannten Modelle zu verwenden, sondern, da alle nur einen Teil der Erscheinungen erklären, alle zusammen. Eines der Modelle, in dem man Zonen mit zueinander senkrecht orientierten Molekülen annimmt, scheint einerseits im Einklang zu stehen mit dem Autoorientierungsmechanismus, andererseits aber auch durch andere Beobachtungen bestätigt zu sein. Dazu gehört etwa die mittels Becke-Linien erklärte Zunahme der Sichtbarkeit der Ringe in ringförmig kristallisierten Sphärolithen, wenn das Mikroskop entweder etwas über oder etwas unter focus eingestellt ist. Auch die Bildung Popoffscher Doppelblätter kann mittels des Autoorientierungsmechanismus erklärt werden, bei dem im Gegensatz zu den Annahmen von Keller und Waring die Doppelblättchen gleichzeitig mit dem gesamten Sphärolith wachsen. An Gutta-percha konnte Schuur diese Vorstellung durch die Beob-

achtung unterstützen, daß, wenn die Garbe normal kristallisierte, die *Popoffischen* Doppelblättchen als Sphärolithe mit Ringstruktur ausgebildet waren, andererseits konnten in einem Sphärolith mit Ringstruktur Doppelblättchen mit normaler Struktur nachgewiesen werden.

Der Autoorientierungsmechanismus scheint ein Prozeß zu sein, der die Entstehung vieler Kristallstrukturen von Hochpolymeren erklären kann.

A. ENGELTER, Marburg/Lahn: Kalorimetrische Messungen an verstrecktem und unverstrecktem Polyvinylchlorid.

Bei hochpolymeren Substanzen verläuft eine Verformung unterhalb der Einfriertemperatur irreversibel. Hier kann die Wärmeerzeugung durch innere Reibung sowohl mit entropie-elastischen Effekten wie beim Kautschuk, als auch mit energie-elastischen Erscheinungen wie bei Metallen verknüpft sein. Zudem können Kristallisationsänderungen eine Rolle spielen.

Verstreckungsversuche in einem speziell entwickelten Kalorimeter ergaben bei allen untersuchten Hochpolymeren, daß etwa die Hälfte der aufgewendeten mechanischen Arbeit zur Erhöhung der inneren Energie verwendet wurde, was man als einen teilweisen Abbau der vorhandenen Nahordnung interpretieren kann. Nach der Verformung stellt sich ein neuer Ordnungszustand ein. Da dies jedoch sehr langsam vor sich geht, wird der dadurch bedingte Wärmestrom sehr klein und kann mit der direkten Methode nicht mehr festgestellt werden. Man bestimmte diese Wärmeabgabe deshalb indirekt, indem man die Lösungswärmen von verstrecktem und unverstrecktem Material unter gleichen Bedingungen ermittelte.

Untersucht wurden fünf Proben von je 100 mg Polyvinylchlorid gelöst in 1 g Chlorbenzol. Die Differenz der Lösungswärmen des verstreckten und des unverstreckten Materials beträgt 0,83 cal/g. Da aus den Messungen im Verstreckungskalorimeter sich eine Erhöhung der inneren Energie um 3,55 cal/g ergeben hatte, muß während der 24-stündigen Lagerung nach der Verstreckung die innere Energie um 2,72 cal/g abgenommen haben, was man als einen langsamen Aufbau einer neuen Nahordnung interpretieren kann. Dies scheint mit der langsamen Veränderung vieler Eigenschaften von Hochpolymeren nach einer abgeschlossenen Verstreckung in Zusammenhang zu stehen.

H. BOERSCH, H. HAMISCH und L. BINKEL, Berlin: Fixierung von elektronenoptischen Bildern durch Vernetzung von Lackschichten.

Bei elektronenoptischen Aufnahmen müssen Bildschärfe und Auflösung wesentlich von der Korngröße des Filmmaterials abhängen. Vortr. beschrieben ein neues Verfahren zur Herstellung hochauflösender photographischer Schichten für elektronenmikroskopische Abbildungen.

Durch Elektronenbeschuß geeigneter Lackschichten tritt an den Stellen der Einwirkung eine Polykondensation benachbarter Moleküle auf, die unter gleichzeitiger Erhöhung des Molekulargewichtes zur Unlöslichkeit der Schicht führt (Vernetzung). Nach Lösung der nicht bestrahlten, also unvernetzten Teile des Lackfilms erhält man ein Negativ, das durch Vernicklung der freigelegten Bereiche und Zersetzung der restlichen Lackschicht mit einer Chromsäurelösung in ein entsprechendes Positiv umgewandelt wird.

Die Verwendbarkeit eines Lackes wird im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt: 1. Der Lack muß leicht vernetzbar sein, wobei etwa 30–40 eV pro Vernetzung anzusetzen sind. — 2. Der Lack soll ein hohes Molekulargewicht aufweisen, da so mit einem Minimum an Teilchenwirkungen eine Vernetzung der Schicht erzielt werden kann.

Den Idealfall würden große Kettenmoleküle darstellen, die jedoch wegen ihres großen Quellvermögens bei der weiteren Verarbeitung zu Verzerrungen und Bildunschärfen führen würden. Verwendet wird ein plastifizierter Lack (Alkylal V 631, Bayer), der mit einer Schichtdicke von ca. 1000 Å auf einen verkupferierten Glasträger aufgeschwommen wird. Die günstigste Schichtdicke ergibt sich aus einer Betrachtung des Reflexionsvermögens als Funktion der Schichtdicke, das einen sinusähnlichen Verlauf zeigt. Die steilen Flanken dieses Kurvenverlaufes werden als Schichtdicken höchster Empfindlichkeit für den Arbeitsbereich gewählt.

Verschiedene Überlegungen zur Bildpunktsarbeit zeigen, daß eine gewisse Mindestdosis (Gelpunktdosis) für den Vernetzungsvorgang nötig ist. Durch eine Vorvernetzung der Schicht läßt sich dieser Betrag herabsetzen und ein Empfindlichkeitsgewinn des Filmes erzielen.

Die so beschriebene Lackplatte erwies sich als praktisch kornlos, so daß bei der Auswertung das Auflösungsvermögen eines Lichtmikroskopes voll ausgenutzt werden kann.

A. KLOPFER, Hamburg-Stellingen: Die Erzeugung von Hochvakua mit Getterionenpumpen.

Die Wirkungsweise einer Getterionenpumpe läßt sich anschaulich verstehen, wenn man sich Konstruktion und Prinzip des bekannten „Penning-Vakuummeters“ vergegenwärtigt. Zwischen in einem Magnetfeld angeordneten Elektroden werden Gasteilchen ionisiert und unter dem Einfluß der angelegten Spannung in die Kathode dieser Anordnung hineingetrieben. Dadurch entsteht eine Pumpwirkung, die jedoch bestenfalls in der Größenordnung von $1/10$ l/sec liegt. Durch eine Vervielfachung der (meist zylindrischen) Mittelelektrode und Parallelschaltung der einzelnen Zellen kann man nunmehr Pumpleistungen von 5 l/sec erzielen.

Vortr. beschrieb eine Ultrahochvakuum-Anlage mit einer derartigen Getterionenpumpe vom Typ „Vac-Ion“, die sich neben den außerordentlich geringen erreichten Drucken durch ihre Einfachheit im Aufbau auszeichnet. Die Getterionenpumpe benötigt einen Startdruck von 10^{-3} Torr, der sich mit einer zweistufigen rotierenden Vorpumpe leicht erreichen läßt. Eine nachgeschaltete Kühlzelle und ein Pennig-Meßrohr, das nach Abschaltung der Vorpumpe als zusätzliche Getterpumpe arbeitet, vervollständigen den Vakuumteil der Anlage. Der eigentliche Ultrahochvakuumteil besteht aus einer dreiarmigen Verzweigung, deren Enden jeweils durch die Getterionenpumpe, ein Omegatron zur Messung der Partialdrücke und ein Ionisationsmanometer (Bayard-Alpert) zur Messung des Totaldruckes abgeschlossen werden. Die Apparatur wird 25 h ausgeheizt. Dabei tritt eine Druckspitze von über 10^{-3} Torr auf, die durch nochmaliges Abpumpen aufgefangen wird, ebenso wie eine geringere Druckerhöhung beim Einschalten des Ionisationsmanometers.

Der Verlauf des Totaldruckes als Funktion der Pumpzeit wurde diskutiert sowie das Verhalten der Partialdrücke des Restgasanteiles, der nach dem Abschalten der Pumpe einen Druckanstieg auf 10^{-9} Torr bewirkt. In vier Pumpversuchen wurden folgende Totaldrücke $7 \cdot 10^{-11}$ Torr, $2 \cdot 10^{-11}$ Torr, $8 \cdot 10^{-11}$ Torr und $6 \cdot 10^{-12}$ Torr als Enddrücke gemessen, wobei darauf hinzuweisen ist, daß diese geringen Drücke nur mit peinlich sauberen Kathodenoberflächen erreicht werden können, da andernfalls die Entladung in der Getterionenpumpe frühzeitig abreißt.

In der Diskussion wurde bemerkt, daß bei einem Druck von 10^{-12} Torr sich nurmehr 10^2 Teilchen im cm^3 befinden und dem Verfahren bei 10^{-14} Torr eine theoretische Grenze zu setzen sei, wo dann noch 1 Teilchen in der Volumeneinheit anzutreffen wäre.

G. GRAMBERG, Darmstadt: Über das Infrarot-Spektrum des Polypropylen.

Das IR-Spektrum von zwei Sorten isotaktischer Polypropylen-Folien wurde im Bereich von 650 – 4000 cm^{-1} mit einem Leitz-Spektrographen bei polarisiertem Licht mit NaCl -, LiF - und KBr -Prismen aufgenommen. Die Spektren waren trotz verschiedener Röntgendiagramme (entspr. den beiden Kristallmodifikationen des Polypropylen) der Folien identisch, was bedeutet, daß die Wechselwirkung benachbarter Kristallmoleküle keinen Einfluß auf die Eigenschwingungen hat.

Das einzige Symmetrieelement eines Polypropylen-Moleküls im kristallinen Zustand ist eine dreizählige Schraubachse. Die Identitätsperiode, die drei Monomere umfaßt, hat theoretisch eine Länge von $6,2 \text{ \AA}$, wenn man alle Valenzwinkel als Tetraederwinkel (also $109,5^\circ$) annimmt. Röntgenographisch ergaben sich $6,5 \text{ \AA}$. Jede Elementarzelle enthält neun Atome, so daß, nach Abzug der Freiheitsgrade für Rotation und Translation, die vorliegende Anordnung zu 25 symmetrischen Schwingungen, welche achsenparallele Absorption hervorrufen (A-Typ), und zu 26 Paaren entarteter Schwingungen (Typ-E), welche achsen senkrechte Absorption hervorrufen, fähig ist. (Schwingungen sind nur dann IR-aktiv, wenn analoge Punkte aller Elementarzellen in Phase schwingen, d. h. zwischen benachbarten Monomeren muß ein Phasenunterschied von 0° oder $\pm 120^\circ$ vorhanden sein).

Um eine Zuordnung der Absorptionsbanden des Polypropylen zu ermöglichen, von denen eine große Zahl im Gebiet unterhalb 1300 cm^{-1} liegt, in welchem die Eigenschwingungen des Kohlenstoff-Gerüsts (Skelettschwingungen) und Deformationsschwingungen der CH_2 -, CH_2 - und CH_3 -Gruppen liegen, deren Lage wiederum stark von der Struktur des Kohlenstoff-Gerüsts abhängt, wurden Eigenfrequenzen des Kohlenstoff-Gerüsts unter den Annahmen berechnet, daß das Molekül die von *Natta* angegebene Struktur besitzt, die CH_2 -, CH_2 - und CH_3 -Gruppen als Massenpunkte (mit den Massen 13, 14 und 15) aufgefaßt werden können und die Valenzkraftkonstanten in Bindungsrichtung nach *Sutherland* $4,65 \cdot 10^8 \text{ dyn cm}^{-1}$ und senkrecht dazu $1/10$ dieses Wertes betragen. (Die für die beiden Schwingungstypen gewonnenen Säkulargleichungen wurden mit einer IBM 650 auf Hauptachsen transformiert und so ihre Eigenwerte bestimmt). Die Berechnung ergab

sechs Frequenzen im NaCl-Gebiet und drei im KBr-Gebiet. Acht dieser Schwingungen konnten im IR-Spektrum identifiziert werden. Die Abweichungen von der Rechnung betragen maximal 50 cm^{-1} . Im NaCl-Gebiet findet eine starke Kopplung mit Deformationsschwingungen der CH_2 - und CH_3 -Gruppen statt. Bei Berücksichtigung der Skelettschwingungen lassen sich alle Absorptionsbanden zwischen 650 und 1500 cm^{-1} verstehen. Von den 29 im Spektrometerbereich liegenden Frequenzen konnten vier im Spektrum nicht identifiziert werden. [VB 402]

Helix und der β -Schicht des Polypeptids läßt vermuten, daß die Anordnung in einer α -Helix einen wesentlich größeren Beitrag der $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindung zuläßt als die β -Form, da $\alpha \rightarrow \beta$ -Übergänge relativ leicht eintreten. [VB 406]

GDCh-Ortsverband Aachen

am 9. Dezember 1960

C. G. CANNON, Pontypool (England): *Molekulare Konfigurationen von Polyamiden.*

Vortr. berichtete über die IR-Spektren von Polyamiden¹⁾. Die Analyse der durch Wasserstoff-Deuterium-Austausch in schwefelhaltigem Wasser hervorgerufenen Effekte gestattet es, die Frequenzunterschiede der OCN-Schwingungen in Polyurthanen, Polyharnstoffen, Polyamiden und Polyoxalamiden zu erklären. Die π -p-Konjugation zwischen der C=O-Gruppe und dem einsamen Elektronenpaar des Stickstoffs ist am wenigsten in der Urethan-Gruppierung ausgeprägt, nimmt bei der Harnstoff-Gruppierung eine Mittelstellung ein und ist am stärksten ausgeprägt bei der Oxalamid-Gruppierung. Die Amid-Frequenzen sind in amorphen und kristallinen Polymeren gleich, d. h. die Umgebung (d. h. die Assoziation) der Amidgruppe ist unabhängig von der Konfiguration der Moleküllkette. Dagegen hängt die Feinstruktur der $-\text{CH}_2-$ -Frequenzen vom Ordnungsgrad ab. In den kristallinen Bereichen sind die Kohlenwasserstoff-Segmente eben und in „doppelt-geradzahligen“ Polymeren mit der Amidgruppe ungefähr coplanar. In „geradzahlig-ungeradzahligen“ oder „doppelt-ungeradzahligen“ Polymeren werden die Kohlenwasserstoff-Segmente aus der Ebene herausgedreht, so daß eine vollständige Assoziation der Amidgruppen durch eine Kontraktion der c-Achse zustande kommt²⁾.

In den ungeordneten Bereichen aller Polymeren sind die Kohlenwasserstoff-Segmente nicht eben und vermutlich durch Drehungen um die C—C-Bindungen statistisch ungeordnet. Trotzdem bleiben die Amidgruppen stark assoziiert. Die Wechselwirkung zwischen den Amidgruppen bestimmt somit die Packung und Konfiguration der Moleküle im geordneten wie im ungeordneten Zustand. Der relative Beitrag (a) der Dipol-Dipol-Wechselwirkungskräfte zwischen den polaren OCN-Gruppen und (b) der NH···O-Wasserstoffbrückenbindungen konnte durch die Berechnung des Beitrags der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur Gitterenergie der kristallinen Bezirke abgeschätzt werden³⁾. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Polymer	Dipolenergie ($\mu = \text{Dipolmoment} \cdot 10^{-24}$)
Nylon-6,6, vollständ. Gitter einzelne ab- oder ac-Schicht a-Achse	$-0,0434 \mu^2 \text{ erg/Dipol} \equiv 9,3 \text{ kcal/Mol}$ $\text{für } \mu = 3,9 \text{ Debye}$ $-0,0417 \mu^2 \text{ erg/Dipol}$ $(95 \% \text{ d. Gesamtenergie})$ $-0,0405 \mu^2 \text{ erg/Dipol}$ $(90 \% \text{ d. Gesamtgitters})$
Nylon-6, einzelne Schicht	Parallelle Ketten: $-0,046 \mu^2 \text{ erg/Dipol}$ antiparallele Ketten: $-0,041 \text{ erg/Dipol}$ $-0,035 \mu^2 \text{ erg/Dipol}$
Tetradecanamid (einzelne Schicht)	
Poly-L-Alanin einzelne α -Helix einzelne β -Schicht	$-0,0162 \mu^4 \text{ erg/Dipol}$ parallele Ketten: $-0,0510 \mu^2 \text{ erg/Dipol}$ antiparallele Ketten: $-0,0515 \mu^2 \text{ erg/Dipol}$

Tabelle 1. Anteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie an der Gitterenergie von Polyamiden

Im Nylon-6.6 kommen 90 % der gesamten Dipolenergie der Wechselwirkung in Richtung der a-Achse zu, d. h. der kolinearen Anordnung der Dipole. Die Dipol-Wechselwirkung trägt nur wenig zum Zusammensetzen derjenigen Ebenen bei, in denen die OCN-Ebenen liegen ((010) im Nylon-6.6). Dieser Zusammensetzen wird durch Dispersionskräfte zwischen den Ketten bewirkt.

Im Nylon-6 besteht kein wesentlicher Unterschied der Dipolenergien zwischen der parallelen und der antiparallelen Anordnung der Ketten. Die Bevorzugung der antiparallelen Kristallstruktur dürfte mit einer gefalteten Konfiguration der einzelnen Moleküle zusammenhängen (wie es bei Einkristallen des Polymeren beobachtet wurde). Die Unterschiede zwischen den Dipolenergien der α -

GDCh-Ortsverband Bonn

am 22. November 1960

R. D. PEACOCK, Birmingham: *Einige Fluor-Verbindungen der Übergangselemente¹*).

Reduziert man Molybdänhexafluorid mit Kaliumjodid in flüssigem Schwefeldioxyd, so erhält man zunächst den kürzlich entdeckten Komplex des fünfwertigen Molybdäns, $KMoF_6^{2-}$). Anschließend entstehen nacheinander die Hexafluoro-Komplexe des vierwertigen und des dreiwertigen Molybdäns, K_2MoF_6 und $K_3MoF_6^{3-}$). K_2MoF_6 besitzt offenbar die gleiche Struktur wie K_2ReF_6 . Der dreiwertige Komplex K_3MoF_6 entsteht auch durch Einwirkung von geschmolzenem KHF_2 auf $MoBr_3^{(4)}$); seine Elementarzelle ist kubisch: $a_0 = 8.78 \text{ \AA}$.

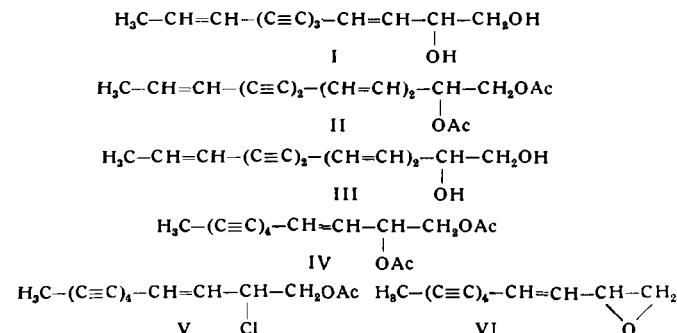
Eine vorläufige Röntgenstrukturanalyse an festem MoF_5 ergab, daß im festen Zustand ein tetrameres Mo_4F_{20} vorliegt. Die vier Molybdänatome befinden sich in den Ecken eines nahezu quadratischen Rhombus; sie sind über Fluor-Brücken verbunden, die in der gleichen Ebene liegen⁵⁾. Drei Metall-Fluor-Abstände von 1,7, 1,8 und 2,0 Å lassen sich erkennen, wobei der größte Abstand den brückenbildenden Fluoratomen zukommt. [VB 405]

GDCh-Ortsverband Ludwigshafen-Mannheim

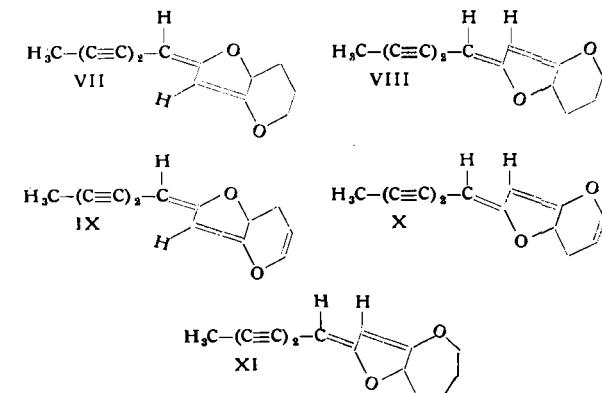
am 30. November 1960

F. BOHLMANN, Berlin-Charlottenburg: *Polyacetylen-Verbindungen.*

Aus der Naturstoffklasse der Polyine sind bereits über 100 Verbindungen bekannt. Es wurden die Strukturen weiterer Polyine aus *Centaurea ruthenica* Lamb. angegeben. Neben I bis III wurden neue Tetraine (IV bis VI) isoliert.



Aus dem *Tribus Anthemideae L.* sind eine Reihe von Pflanzen untersucht worden, die eine neue Klasse von optisch aktiven Polyninen ergeben haben, für die die Strukturen wahrscheinlich gemacht wurden. Aus *Matricaria chamomilla L.* — der Kamille — erhält man die cis-trans-isomeren Verbindungen VII und VIII.



¹⁾ Am 23. November 1960 auch in Münster vorgetragen.

²⁾ G. B. Hargreaves u. R. D. Peacock, J. chem. Soc. [London] 1957, 4212.

³⁾ A. J. Edwards u. R. D. Peacock, unveröffentl.

⁴⁾ R. D. Peacock u. A. Said, unveröffentl.

⁵⁾ A. J. Edwards, R. D. Peacock u. R. W. H. Small, unveröffentl.