

sechs Frequenzen im NaCl-Gebiet und drei im KBr-Gebiet. Acht dieser Schwingungen konnten im IR-Spektrum identifiziert werden. Die Abweichungen von der Rechnung betrugen maximal  $50\text{ cm}^{-1}$ . Im NaCl-Gebiet findet eine starke Kopplung mit Deformationsschwingungen der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen statt. Bei Berücksichtigung der Skelettschwingungen lassen sich alle Absorptionsbanden zwischen  $650$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  verstehen. Von den 29 im Spektrometerbereich liegenden Frequenzen konnten vier im Spektrum nicht identifiziert werden. [VB 402]

### GDCh-Ortsverband Aachen

am 9. Dezember 1960

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

Vortr. berichtete über die IR-Spektren von Polyamiden<sup>1)</sup>. Die Analyse der durch Wasserstoff-Deuterium-Austausch in schwerem Wasser hervorgerufenen Effekte gestattet es, die Frequenzunterschiede der OCN-Schwingungen in Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polyamiden und Polyoxalamiden zu erklären. Die  $\pi$ -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 Molekülkette. Dagegen hängt die Feinstruktur der  $-\text{CH}_2-$ -Frequenzen vom Ordnungsgrad ab. In den kristallinen Bereichen sind die Kohlenwasserstoff-Segmente eben und in „doppelt-geradzähligen“ Polymeren mit der Amidgruppe ungefähr koplanar. In „geradzähligen-ungeradzähligen“ oder „doppelt-ungeradzähligen“ Polymeren werden die Kohlenwasserstoff-Segmente aus der Ebene herausgedreht, so daß eine vollständige Assoziation der Amidgruppen durch eine Kontraktion der c-Achse zustande kommt<sup>2)</sup>.

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  $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen konnte durch die Berechnung des Beitrags der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur Gitterenergie der kristallinen Bezirke abgeschätzt werden<sup>3)</sup>. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

| Polymer  | Dipolenergie ( $\mu$ = Dipolmoment) $\cdot 10^{-24}$  |
|--|---|
| Nylon-6,6, vollständ. Gitter   | $-0,0434\ \mu^2\text{ erg/Dipol} \equiv 9,3\text{ kcal/Mol}$<br>für $\mu = 3,9\text{ Debye}$  |
| einzelne ab- oder ac-Schicht   | $-0,0417\ \mu^2\text{ erg/Dipol}$<br>(95 % d. Gesamtenergie)  |
| a-Achse  | $-0,0405\ \mu^2\text{ erg/Dipol}$<br>(90 % d. Gesamtgitters)  |
| Nylon-6, einzelne Schicht  | Parallele Ketten: $-0,046\ \mu^2\text{ erg/Dipol}$<br>antiparallele Ketten: $-0,041\text{ erg/Dipol}$   |
| Tetradecanamid (einzelne Schicht)                                      | $-0,035\ \mu^2\text{ erg/Dipol}$  |
| Poly-L-Alanin<br>einzelne $\alpha$ -Helix<br>einzelne $\beta$ -Schicht | $-0,0162\ \mu^2\text{ erg/Dipol}$<br>parallele Ketten: $-0,0510\ \mu^2\text{ erg/Dipol}$<br>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 Zusammenhalt derjenigen Ebenen bei, in denen die OCN-Ebenen liegen ((010) im Nylon-6,6). Dieser Zusammenhalt 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  $\alpha$ -

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

### GDCh-Ortsverband Bonn

am 22. November 1960

R. D. PEACOCK, Birmingham: *Einige Fluor-Verbindungen der Übergangselemente<sup>1)</sup>*.

Reduziert man Molybdänhexafluorid mit Kaliumjodid in flüssigem Schwefeldioxyd, so erhält man zunächst den kürzlich entdeckten Komplex des fünfwertigen Molybdäns,  $\text{KMoF}_6$ <sup>2)</sup>. Anschließend entstehen nacheinander die Hexafluoro-Komplexe des vierwertigen und des dreiwertigen Molybdäns,  $\text{K}_2\text{MoF}_6$  und  $\text{K}_3\text{MoF}_6$ <sup>3)</sup>.  $\text{K}_2\text{MoF}_6$  besitzt offenbar die gleiche Struktur wie  $\text{K}_2\text{ReF}_6$ . Der dreiwertige Komplex  $\text{K}_3\text{MoF}_6$  entsteht auch durch Einwirkung von geschmolzenem  $\text{KHF}_2$  auf  $\text{MoBr}_3$ <sup>4)</sup>; seine Elementarzelle ist kubisch;  $a_0 = 8,78\text{ Å}$ .

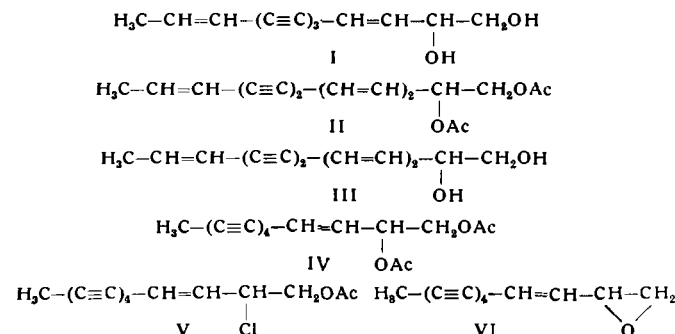
Eine vorläufige Röntgenstrukturanalyse an festem  $\text{MoF}_5$  ergab, daß im festen Zustand ein tetrameres  $\text{Mo}_4\text{F}_{20}$  vorliegt. Die vier Molybdänatome befinden sich in den Ecken eines nahezu quadratischen Rhombus; sie sind über Fluor-Brücken verbunden, die in der gleichen Ebene liegen<sup>5)</sup>. 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

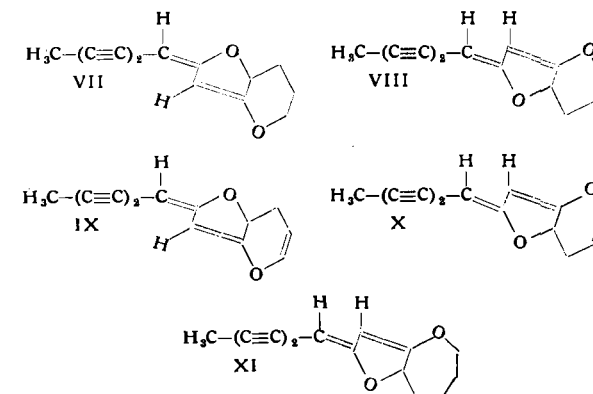
am 30. November 1960

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 Polyinen 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,



<sup>1)</sup> Am 23. November 1960 auch in Münster vorgetragen.

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

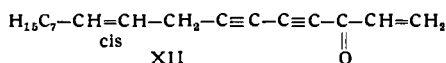
<sup>3)</sup> A. J. Edwards u. R. D. Peacock, unveröffentl.

<sup>4)</sup> R. D. Peacock u. A. Said, unveröffentl.

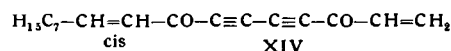
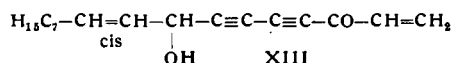
<sup>5)</sup> A. J. Edwards, R. D. Peacock u. R. W. H. Small, unveröffentl.

aus *Chrysanthemum leucanthemum* L. IX und X und aus *Tanacetum vulgare* L. XI. Vier weitere Polyine sind noch nicht eindeutig geklärt.

In den Doldengewächsen sind Polyine ebenfalls weit verbreitet. Aus der Sichelmlöhre — *Falcaria vulgaris* L. — läßt sich das sehr reaktive Keton XII isolieren. XII kommt auch im Efeu und im Franzosenkraut vor. Es ist der erste Fall, daß das gleiche Polyin in verschiedenen Familien gefunden wurde.



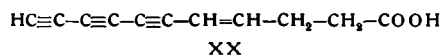
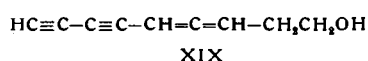
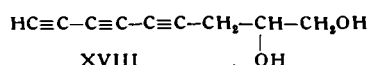
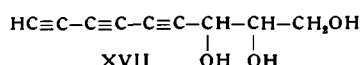
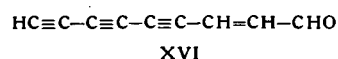
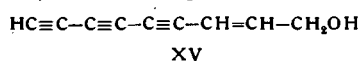
XIII und XIV findet sich z. B. im Kümmel — *Carum carvi* L. — sowie in weiteren Doldengewächsen.



Polyine mit endständigen Dreifachbindungen sind nach folgendem Schema erhältlich:



Die aus Mikroorganismen isolierten Polyine XV–XIX und das Nemotin A (XX) wurden so dargestellt.



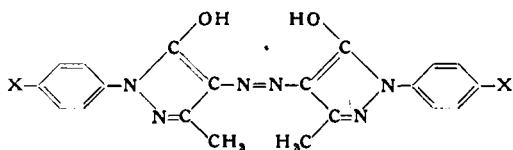
[VB 411]

## GDCh-Ortsverband Marburg/L.

am 11. November 1960

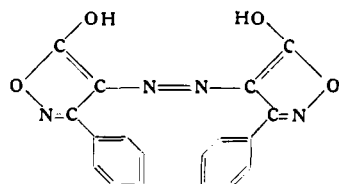
H. KLAMBERG, Marburg/L.: Neue Azofarbstoffe als Metallindikatoren in der Komplexometrie.

Fünf symmetrische o,o'-Dihydroxyazo-Farbstoffe<sup>1,2</sup> (F<sub>1</sub> bis F<sub>5</sub>) wurden auf ihre Verwendbarkeit untersucht.



F<sub>1</sub>: X = H 1,1'-Diphenyl-3,3'-dimethyl-5,5'-dihydroxy-4,4'-azopyrazol

F<sub>2</sub>: X = Cl, F<sub>3</sub>: X = COOH, F<sub>4</sub>: X = SO<sub>3</sub>H



F<sub>5</sub>: 3,3'-Diphenyl-5,5'-dihydroxy-4,4'-azo-isoxazol

Die pK-Werte für die beiden o-ständigen Hydroxy-Gruppen, die spektrophotometrisch<sup>3</sup> bestimmt wurden, liegen für F<sub>1</sub>, F<sub>3</sub> und F<sub>4</sub> zwischen 3,5 und 4,5 bzw. 9 und 10, für F<sub>5</sub> bei 2,3 und 6,7 (Ionenstärke = 0,1; Lösungsmittel: Methanol/Wasser für F<sub>1</sub>, F<sub>3</sub> und F<sub>5</sub> bzw. Wasser für F<sub>4</sub>). Die Werte für F<sub>2</sub> wurden infolge der Schwerlöslichkeit des Farbstoffes nicht bestimmt.

<sup>1</sup>) Vgl. W. Pelz, Belg. Pat. 562524 vom 20. 11. 1957.

<sup>2</sup>) Vgl. H. Balli, Angew. Chem. 70, 442 [1958].

<sup>3</sup>) H.-H. Perkampus u. Th. Rössel, Z. Elektrochem. 60, 1102 [1956]; vgl. M. Pestemer u. D. Brück in Houben-Weyl, 4. Aufl. 1955, Bd. 3/2, S. 754 ff.

Die Metallkomplexe sind in Lösung ebenso wie das (in bezug auf die beiden Hydroxy-Gruppen) Dianion und die protonierte Form gelb (λ<sub>max</sub> für F<sub>1</sub>: 420–440 mμ), während das zugehörige Monoanion maximal bei 510 mμ absorbiert. Die spektrophotometrische Bestimmung der Komplexzusammensetzung<sup>4</sup>) ergab das Verhältnis Farbstoff:Metall = 1:1.

Die beständigsten Komplexe bilden die C-Metall-Kationen Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup>, für die aus den Job-Kurven<sup>4</sup>) nach einem von G. Schwarzenbach<sup>5</sup>) verwendeten Verfahren die Bildungskonstanten ermittelt und z. T. durch ein weiteres spektrophotometrisches Verfahren kontrolliert wurden. Die Konstanten für die Komplexe aus Me<sup>2+</sup> und F<sub>1</sub> folgen mit den Werten für log K: 5,0 (Co), 5,3 (Ni), ~ 7,4 (Cu) und 5,3 (Zn) gut der Stabilitätsreihe von Irving-Williams.

Die komplexometrische Titration in saurer Lösung wurde u. a. von Kobalt, Zink und Cadmium untersucht (Pufferlösungen; innerhalb der pK-Werte für die beiden Hydroxy-Gruppen). Bei 1–40 mg Metall betrug der durchschnittliche relative Fehler 0,3 %.

[VB 410]

## VII. Metallfachabend Freiberg i. Sa.

am 1. November 1960

K. LÜCKE, Aachen: Versetzungsdämpfung und ihre Anwendung auf die Strahlenschädigung von Metallen.

Da Versetzungen in Metallen unter dem Einfluß sich periodisch ändernder Schubspannungen erzwungene Schwingungen auszuführen vermögen, lassen sich mit Hilfe von Dämpfungsmessungen Aussagen über die Energieverlustmechanismen bei Versetzungsbewegungen gewinnen. Der am besten verstandene Mechanismus ist die Resonanzdämpfung, die dadurch entsteht, daß die zwischen einzelnen Ankerpunkten frei beweglichen Versetzungsbögen nach Art einer gespannten Seite Schwingungen nach Maßgabe der entsprechenden Resonanzkurve ausführen. Als Ankerpunkte wirken dabei hauptsächlich Verzweigungspunkte der Versetzungslinie, Fremdatome, Zwischengitteratome und Leerstellen. Die Größe der Dämpfung und ihre Frequenzabhängigkeit sind durch die Granato-Lücke-Theorie quantitativ mit der Versetzungsdichte, der freien Bogenlänge der Versetzung und der Reibungskonstante bei ihrer Bewegung verknüpft.

Zur Bestimmung dieser Größen wurden die Änderungen der Dämpfung im Megahertz-Gebiet nach Verformung bzw. Bestrahlung und anschließender Erholung experimentell mit Hilfe der Puls-Echo-Methode verfolgt und vom Standpunkt der Granato-Lücke-Theorie diskutiert. Es ergab sich, daß oberhalb der Temperatur der flüssigen Luft die Versetzungsschwingungen überdämpft sind. Weiterhin ergab sich, daß wie zu erwarten, infolge der Erzeugung von Leerstellen und Zwischengitteratomen bei Verformung und Strahlung die Versetzungsdämpfung abnahm. Die Zahl der an den Versetzungen ankommenden Fehlstellen konnte als Funktion der Zeit bestimmt werden. Da die Stufenversetzungen in stärkerem Maße Fehlstellen anziehen als die Schraubenversetzungen ist es möglich, zwischen diesen beiden Versetzungstypen mit Hilfe von Dämpfungsmessungen zu unterscheiden.

[VB 412]

## GDCh-Fachgruppe

### „Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie“

Arbeitskreis Nordrhein-Westfalen, 28. Oktober 1960 in Gelsenkirchen

Aus den Vorträgen:

L. ACKER, Münster: Über den Stand der Phosphatid-Chemie in lebensmittelchemischer Sicht.

Es sind heute Lecithinpräparate im Handel, die nur wenig reines Lecithin (Phosphatid-cholin) enthalten. Häufig liegen Mischungen vor, die folgende Phosphatide enthalten können: Kephaline, Sphingomyeline, Serinkephaline, inosit-haltige Phosphatide, Acetalphosphatide und Lysophosphatide. Ei-lecithin weist wenigstens 70 % Phosphatidcholin auf, Sojalecithin dagegen nur 15–20 %.

G. NAGEL, Bielefeld: Über die Genauigkeit der Widmark-Methode.

Auf Grund zahlreicher Versuche, die sich über 1 Jahr erstreckten und von 6 Instituten ausgeführt wurden, konnte die Zuverlässigkeit der Widmark-Methode bestätigt werden. Der größte absolute Fehler lag unter 0,12 %.

[VB 408]

<sup>4</sup>) P. Job, Ann. chim. [10] 9, 113 [1928]; [11] 6, 67 [1935].

<sup>5</sup>) G. Schwarzenbach, Helv. chim. Acta 32, 839 [1949].