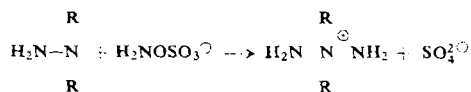


2.2-Dialkyl-triazaniumsalze

Von Dr. R. Gösl

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg

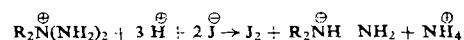
1.1-Dialkylhydrazine bilden mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure (I) quartäre Ammoniumsalze, die das Triazangerüst enthalten:



Die Aminierung des Hydrazinstickstoffs weist einen Weg in die noch wenig bearbeitete Klasse der „Azaverbindungen der Paraffine“ und macht wahrscheinlich, daß die oxydative Zerstörung von Hydrazin und monosubstituiertem Hydrazin durch I oder Monochloramin bei der Raschig-Synthese ebenfalls über eine Aminierung verläuft [1].

Das z. B. mit 1.1-Dimethylhydrazin in 70 bis 80 % Ausbeute erhältliche, farblose und kristalline 2.2-Dimethyltriazanium-

sulfat, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{NH}_2)_2]_2\text{SO}_4$, (II), ist bis etwa 115 °C beständig. Während seine verd. wäßrige und neutrale Lösung bei Raumtemperatur stabil ist, bewirken Alkali oder Säure raschen Zerfall. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ wird erst nach einiger Zeit oder beim Erhitzen reduziert. Dagegen wird aus angesäuerter Jodid-Lösung schnell Jod in Freiheit gesetzt, was eine einfache Bestimmung des Triazanium-Teils ermöglicht.



Das IR-Spektrum des 2.2-Dimethyltriazanium-Ions zeigt neben Banden, die den NH_2 -Gruppen zugeordnet werden können, auffallende Ähnlichkeit mit dem des Tetramethylammonium-Ions [2].

Aus II wurde das entsprechende Oxalat sowie das in Wasser schwerlösliche Tetraphenylborat dargestellt. Mit N-Aminopiperidin und I konnte ein Salz der Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{NH}_2)_2][\text{C}_5\text{H}_9\text{NH}-\text{NH}_2]\text{SO}_4$ gewonnen werden.

Eingegangen am 21. Mai 1962 [Z 284]

[1] Vgl. R. Gösl u. A. Meuwissen, Chem. Ber. 92, 2525 (1959); J. W. Cahn u. R. E. Powell, J. Amer. chem. Soc. 76, 2565 (1954).

[2] F. Nerdel u. W. Lehmann, Chem. Ber. 92, 2460 (1959).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Physikalische Gesellschaft Hessen-Mittelrhein-Saar

vom 4. bis 7. April 1962 in Saarbrücken

Aus den Vorträgen:

Versetzungen in Eisen-Whiskern nach Feldionenmikroskop-Aufnahmen

M. Drechsler, Berlin-Dahlem

Feldionenmikroskop-Aufnahmen von Eisen-Whiskern von Erwin W. Müller und O. Nishikawa wurden im Hinblick auf Versetzungen ausgewertet. Entlang der [001]-Whiskerachse laufen zwei parallele, etwa 30 Å voneinander entfernte Versetzungen. Folgende beiden Versetzungsarten können vorliegen:

1. Zwei Versetzungen mit je einer Stufen- und einer Schraubenkomponente.
2. Zwei unvollständige entgegengerichtete Schraubenversetzungen, die durch eine spezielle Art von Packungsfehlern verbunden sind.

Mehrere Gründe sprechen für das Vorliegen der zweiten Fehlerart. Da der spezielle Stapelfehler anscheinend noch nicht beschrieben worden ist, wurden einige seiner Eigenschaften, z. B. seine Neigung zur Anlagerung von Fremdatomen diskutiert.

Eine Entstehung von „Leerstellen“

an Wolfram-Oberflächen in starken elektrischen Feldern

M. Drechsler, Berlin-Dahlem

Gelegentlich einer systematischen Auswertung von Aufnahmen, die mit Feldionenmikroskopen nach Erwin W. Müller erhalten wurden, ergaben sich Hinweise für die Existenz einer besonderen Art von Leerstellen an Oberflächen. Es ist anzunehmen, daß diese Leerstellen, die bei Wolfram vorzugsweise auf 001 und 012 gefunden wurden, durch einen Platz-

wechsel von Oberflächenatomen in Gegenwart starker elektrischer Felder entstehen. Dieser Platzwechsel findet auch bei 20 °K statt. Die Entstehung der Leerstellen kann auf die gegenseitige Abstoßung der Oberflächenatome infolge der induzierten parallelen Dipole zurückgeführt werden. Die auftretenden Kräfte und ihre Reichweiten wurden auf der Grundlage vereinfachender Annahmen berechnet. Innerhalb der weiten Fehlergrenzen wird eine Übereinstimmung mit den Beobachtungen erhalten. Allgemein wird durch das Feld die Bindungsenergie von Atomen einer Einkristalloberfläche geringer Packungsdichte erhöht, da die Erhöhung infolge der Bildkräfte größer als die Erniedrigung infolge der gegenseitigen Abstoßung der Dipole ist.

Irreversible Formänderungen bei $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlungen des Eisens

P. Höller, Oberhausen/Rheinl.

Reines Eisen, Kohlenstoffstähle und niedriglegierte Stähle erleiden bei $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlungen Formänderungen; Reineisenstäbe verlängern sich, während sich die Stahlstäbe verkürzen und verdicken. Die Formänderungen je Umwandlung klingen bei den Stählen innerhalb der ersten Umwandlungen exponentiell mit der Anzahl der Umwandlungen ab und erreichen dann einen nahezu konstanten Wert, der sich bis zu 1000 Umwandlungen nicht mehr ändert. Bei Drähten und Stäben zwischen 200 und 500 mm Länge und 0,5 bis 2 mm Ø sind Verkürzungen bis zu 30 % und entsprechende Verdickungen leicht zu erreichen. Bei den Formänderungen der weichen Stähle bleibt die Dichte konstant. Zur Erklärung wird darauf hingewiesen, daß infolge der Volumvergrößerung beim Wachstum der α -Kristalle in der Umgebung deren Grenzflächen zur γ -Phase die Fließgrenzen weit überschritten werden und bei Stählen eine Unterdrückung plastischer Verformungen durch Verfestigung bei langsamer Temperaturführung ausgeschlossen

sen ist. Sobald die verformte Zone eine freie Oberfläche erreicht, erfolgt eine bevorzugte Verformung senkrecht dazu. Die Korngrößenabhängigkeit der Formänderungen entspricht diesem Modell.

Über die Lumineszenz von Edelgasen bei Elektronenbeschuß

E. Kugler und A. Schmillen, Gießen

Die Edelgase Ne, Ar, Kr und Xe wurden zwischen etwa 1 bis 500 Torr mit 50 keV-Elektronen beschossen. Das dabei ausgestrahlte sichtbare Lumineszenzlicht wurde mit Interferenzfiltern in einzelne enge Spektralbereiche zerlegt und auf sein Abklingverhalten untersucht. Alle Abkling- bzw. Verzögerungszeiten τ , welche länger als 1 nsec sind, können gemessen werden: entweder mit einem Phasenfluorometer oder einem Oszillographen. Die Analyse der Meßergebnisse gestattet es, die für die Lumineszenz bedeutsamsten Elementarprozesse weitgehend aufzuklären. Es zeigt sich, daß der Lumineszenzmechanismus im Einzelnen stark von der Gasart abhängt. Als Beispiel wird im folgenden das Xenon behandelt.

Das sichtbare Lumineszenzspektrum des Xe besteht aus Bogen- und Funkenlinien und einem Kontinuum, das bei Drucken über ca. 100 Torr außerordentlich intensiv ist.

Die Abklingzeiten τ_F der Xe-Funkenlinien sind schon bei Drucken p von etwa 20 Torr sehr kurz und ändern sich nicht mehr mit wachsendem p : $\tau_F = 1,5$ bis 3,0 nsec für $p > 20$ Torr. Die angeregten Xe-Ionen (Xe^{+}), von denen die Funkenlinien emittiert werden, müssen daher durch den Primärprozeß (1) entstanden sein:



Die Xe-Bogenlinien haben dagegen 1000-mal längere Verzögerungszeiten τ_B : $\tau_B = 5 \mu\text{sec}$ bei 30 Torr; $\tau_B = 2 \mu\text{sec}$ bei 250 Torr.

Die Diskussion zeigt, daß sie fast ausschließlich von Xe-Atomen ausgestrahlt werden, welche erst bei der dissoziativen Rekombination (2)



angeregt wurden. Somit ist die Bedeutung dieser Rekombinationsart (2) auch für Xe (1 bis 500 Torr) nachgewiesen. Aus den Zeiten τ_B erhält man abschätzungsweise für die Rekombinationskonstante $\alpha \approx 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$.

Das Xe-Kontinuum wird von Xe-Molekülen emittiert, die im Dreierstoß (3) entstehen.



Die Verzögerungszeit τ_K der Kontinuumsemission nimmt mit wachsendem Druck p rasch ab: $\tau_K = 70 \text{ nsec}$ für $p = 150$ Torr; $\tau_K = 22 \text{ nsec}$ für $p \approx 250$ Torr.

Es gilt $\tau_K = \tau_M + \tau_L$; (τ_M = Bildungszeit von Xe_2 ; τ_L = Lebensdauer von Xe'_2). Aus der kurzen Bildungszeit τ_M folgt,

daß – entgegen der Annahme anderer Autoren – Xe' in Prozeß (3) nicht metastabil ist. Der Wirkungsquerschnitt für die Xe'_2 -Bildung liegt zwischen 10^{-15} und 10^{-14} cm^2 .

Nachweis kleiner Mengen γ -strahlender Radionuklide im Menschen

E. Oberhausen, Homburg/Saar

Der Vergleich von Ganzkörperzählern, die teilweise mit NaJ-Kristallen, teilweise mit flüssigem Szintillator arbeiten, ergibt, daß optimale Bedingungen nur durch die Kombination beider Meßmöglichkeiten erreicht werden. Daher wurde der in Los Alamos von Anderson und Mitarbeitern gebaute 2π -Ganzkörperzähler dahingehend modifiziert, daß in der gemeinsamen Bleiabschirmung sowohl der Tank mit 280 l flüssigem Szintillator als auch ein Kristallszintillator von 20 cm Durchmesser und 10 cm Dicke untergebracht werden. Während Serienmessungen, wie beispielsweise der Kalium- und Caesium-137-Gehalt von Normalpersonen mit dem flüssigen Szintillator durchgeführt werden, wird zur Identifizierung von nicht genau bekannten inkorporierten Radionukliden der Kristallszintillator verwendet. An Hand von Spektren, die an Beschäftigten in Isotopenlaboratorien aufgenommen wurden, wurden die Möglichkeiten der Identifizierung auch bei gleichzeitiger Inkorporierung mehrerer Radionuklide gezeigt. Auch der Nachweis von ^{131}I im Menschen (aus dem fall-out der russischen Testexplosionen im September-Oktober 1961) war möglich. Zwar läßt sich keine generelle Nachweisgrenze angeben, doch können alle γ -Strahler mit Energien $> 100 \text{ keV}$ noch in der Größenordnung 10^{-9} Curie nachgewiesen werden.

Elektronenemission kristallwasser-abgebender Stoffe

A. Scharmann und G. Seibert, Gießen

Kristallwasserhaltige Kristalle ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$) wurden im Hochvakuum aufgeheizt und dabei festgestellt, daß mit dem Kristallwasseraustritt eine Elektronenemission verbunden ist. Der Nachweis der emittierten Elektronen geschah mit einem Sekundärelektronenvervielfacher. Gemessen wurde bis maximal 300°C . Nochmaliges Aufheizen gab keinen Effekt mehr. Bestrahlung mit α - und β -Teilchen hatte keinen Einfluß auf die kristallwasserhaltigen Proben, dagegen zeigten die entwässerten nach Bestrahlung eine Elektronenglowkurve mit qualitativ demselben Verlauf wie bei den wasserhaltigen, nicht bestrahlten Kristallen.

Bei entwässertem Na_2CO_3 wurde nach Anregung durch energiereiche Strahlung bei Einstrahlung mit sichtbarem Licht eine intensive Elektronenemission (induzierte Photoelektronenemission) beobachtet. Zur Deutung dieser Befunde wurde von den Vortr. ein Oberflächenmodell vorgeschlagen.

[VB 586]

Internationale Gesellschaft für Fettforschung

London, 9. – 13. April 1962

Die Vorträge des VI. I.S.F.-Kongresses galten besonders der Autoxydation der Fette, der Erforschung der natürlichen Fettbegleitstoffe und den „Oleochemicals“, d. h. synthetischen Produkten auf Fett- bzw. Fettsäurebasis. Über letztere sprachen u. a. Swern (Philadelphia) und Kaufmann (Münster).

Bei Diels-Alder-Synthesen auf dem Fettgebiet können sowohl natürlich vorkommende Fettsäuren als auch Fettalkohole als Diene dienen. Sie lassen sich u. a. durch katalytische Konjugierung oder Totalsynthese gewinnen. Als dienophile

Partner können einmal die konjugierten Fettsäuren selbst fungieren, zum anderen kommen aber auch zahlreiche andere Monoen-Verbindungen in Betracht. Die Diensynthesen des Fettgebietes dienen 1. analytischen Zwecken bzw. der Konstitutionsermittlung, 2. der Herstellung technischer Produkte (Standöle, modifizierte Öllacke usw.) und 3. präparativ zur Gewinnung neuer substituierter hydroaromatischer Verbindungen, aus denen sich etwa durch Dehydrierung die entspr. Benzolderivate, durch nachfolgende Oxydation die Carbonsäuren gewinnen lassen.