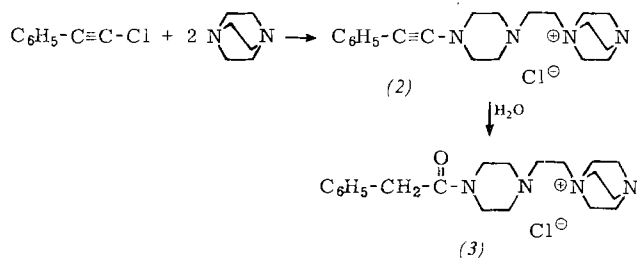
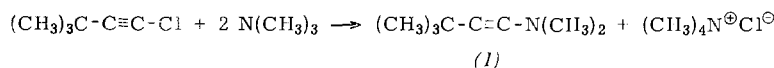


Die Synthese des tert.-Butylamins (1) aus tert.-Butylchloracetylen und Trimethylamin machte die Strukturaufklärung der Phenylacetylenammonium-Salze (2) wünschenswert [4], die in Analogie zu den Reaktionen von Halogenacetylenen mit Triphenylphosphin [4,5] aus Phenylhalogenacetylenen und Triäthylendiamin in Äther-Lösung bei Raumtemperatur erhalten worden waren.



Das sich bei Raumtemperatur aus benzolischer Lösung der Komponenten langsam abscheidende Salz (2) ist sehr hygroskopisch und verliert dem IR-Spektrum zufolge die Dreifachbindung unter Bildung von (3) mit einer Amidbande bei 6,12 μ . Elementaranalyse und Molekulargewicht von (3) zeigen die Vereinigung von 2 Mol Triäthylendiamin mit 1 Mol Phenyl-

chloracetylen an. Das NMR-Spektrum von (3) zeigt ein Verhältnis von 5 Phenylprotonen ($\approx 2,6$ ppm bezogen auf H_2O) zu ≈ 26 Alkylprotonen (≈ 2 bei + 0,45 ppm; ≈ 16 bei + 1,1 bis 1,2 ppm; ≈ 2 bei 1,85 ppm und ≈ 6 bei 2,2 ppm). Offenbar sind quartäre Inammoniumsalze wie quartäre Cyanammoniumsalze instabil und zerfallen analog zum Hofmann-Abbau unter Halogenalkan-Abspaltung in die durch den Elektronenzug der Dreifachbindung nur schwach basischen Inamine. Quartäre Acetylen-N-Brückenkopfverbindungen, wie sie aus Triäthylendiamin und Phenylchloracetylen wohl primär entstehen, können dann in einer Folgereaktion mit einem weiteren Mol tertiären Amins [6] zu (2) kondensieren.

Eingegangen am 25. Mai 1964 [Z 741]

[1] 7. Mitteilung über heterosubstituierte Acetylene. — 6. Mitteilung: H. G. Viehe u. M. Reinstein, Angew. Chem. 76, 537 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, (1964) im Druck.

[2] H. G. Viehe, Patentanmeldungen.

[3] Siehe auch die in [1] zitierte Literatur sowie V. I. Ivanik, J. allg. Chem. (russ.) 33, 1697 (1963); V. Wolf u. F. Kowitz, Liebigs Ann. Chem. 638, 33 (1960).

[4] H. G. Viehe u. E. Franchimont, Chem. Ber. 95, 319 (1962).

[5] G. R. Ziegler, C. A. Welch, C. E. Orzech, S. Kikkawa u. S. I. Miller, J. Amer. chem. Soc. 85, 1648 (1963); C. E. Orzech, C. A. Welch, G. R. Ziegler, J. I. Dickstein u. S. I. Miller, ibid. 84, 2020 (1962); A. K. Kuriakose u. S. I. Miller, Tetrahedron Letters 1962, 905.

[6] Vgl. auch: S. D. Ross, J. J. Bruno u. R. C. Peterson, J. Amer. chem. Soc. 85, 3999 (1963).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Vierte sowjetische Glasstrukturkonferenz

Vom 16. bis 21. März 1964 fand in Leningrad die vierte Allunions-Konferenz über den glasartigen Zustand statt.

Die Konferenz stand wiederum unter der Schirmherrschaft des Nestors der sowjetischen Glaswissenschaft, A. A. Lebedew. Sie wurde von der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, vom Grebenschtschikow-Institut für Silicatchemie, von der Leningrader Chemischen Mendeleejew-Gesellschaft und vom Staatlichen Optischen Institut in Leningrad organisiert.

Die meisten Vorträge befaßten sich mit Untersuchungen von Mikroheterogenitäten im Glase. Während bei der dritten Glasstrukturkonferenz noch die Gegensätze zwischen Kristallit- und Netzwerk-Theorie Hauptgegenstand der Diskussion waren, wurde auf der diesjährigen Tagung von den meisten Teilnehmern eine relativ einheitliche Auffassung von einer mikroheterogenen Struktur der Gläser vertreten.

E. A. Poray-Koshits (Leningrad, UdSSR) berichtete über kristallchemische Aspekte der Struktur anorganischer Gläser. Für die Strukturuntersuchung von Gläsern können Daten aus Kristalluntersuchungen herangezogen werden. Die Eigenschaften des Quarzglases, dessen Struktur den Vorstellungen der Netzwerktheorie am besten entsprechen sollte, können nach seiner Auffassung befriedigend durch die Vitronen-Theorie (Tilton) beschrieben werden. Bei Si-O-Si-Winkeln von $143 \pm 17^\circ$ und Atomabständen Si-O von 1,60 Å sowie Si-Si von 3,0 Å sollen Si_2O_7 -Strukturelemente die Grundbausteine darstellen. Im übrigen verglich er Ergebnisse elektronenoptischer Untersuchungen mit denen von Röntgenkleinwinkel-Streuungen an Mehrkomponentengläsern, die beide zur Vorstellung eines mikroheterogenen Aufbaus der Gläser führten.

W. A. Florinskaja (Leningrad, UdSSR) untersuchte die Glasstruktur mit mehreren physikalischen Methoden, in erster Linie durch Infrarotspektroskopie, aber auch auf elektronenmikroskopischem Wege. Untersuchungen am System

$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ haben gezeigt, daß ab 20 Mol-% Li_2O die Entmischungserscheinungen zurückgehen und bei Gehalten über 33 Mol-% wieder zunehmen (Gläser mit weniger als 20 Mol-% Li_2O wurden nicht untersucht). Dies stimmt mit den Ergebnissen von Vogel und Mitarbeitern überein. Bereits in der Schmelze sind Inhomogenitäten in Form der beständigsten Silicate vorhanden. Beim Abkühlen einer Schmelze überlagern sich mehrere neu entstehende Struktureinheiten. Den mikroheterogenen Charakter des Glases bestimmen die stabilsten Verbindungen. Mikroheterogenitäten haben oftmals Dimensionen von 100 Å und weisen eine höhere Ordnung als ihre Umgebung auf. Beim Studium der Kristallgleichgewichte in Abhängigkeit von der Temperatur wurde festgestellt, daß die Kristallisationszeiten bei Raumtemperatur und bei sehr hohen Temperaturen zur Einstellung der Gleichgewichte etwa 30 Jahre betragen.

Über die Vielgestaltigkeit der Glasstruktur berichtete O. K. Botwinkin (Moskau, UdSSR). Für die verschiedenen Auffassungen über die Glasstruktur gibt es zwar zutreffende Beispiele, jedoch können die Eigenschaften der meisten zusammengesetzten Gläser und vor allen Dingen die Herstellung neuer Produkte aus Glas nur mit der Vorstellung über einen mikroheterogenen Aufbau des Glases verstanden werden. Bei Versuchen zum Studium des Kanalsystems in ausgelaugten Borosilicatgläsern wurden die Poren mit einem zunächst flüssigen organischen Kunststoff gefüllt und anschließend das SiO_2 -Gerüst weggelöst. Botwinkin regte an, künftig besonders Keimbildung und Kristallisation in Verbindung mit einer Schwarmbildung der Ionen und mit Entmischungserscheinungen zu studieren.

Die Glasbildung als Gesamtheit zweiseitiger Prozesse erforschte A. A. Appen (Leningrad, UdSSR). Gleichgewichtseinstellungen im Glase sind entscheidend z. B. bei den Vorgängen:

Assoziation \rightleftharpoons Dissoziation
oder Lösung \rightleftharpoons Kristallisation.

Appen forderte auf, die grundlegenden Untersuchungen von Lebedew und Stocharow über die Gleichgewichtseinstellung von Brechzahl und Zähigkeit wieder aufzunehmen. Als Anhänger der Netzwerktheorie auch bei zusammengesetzten Gläsern vertritt er die Meinung, daß die experimentell nachzuweisenden Mikroheterogenitäten evtl. infolge ungenügender Homogenisierung der Schmelzen entstehen und als Glasfehler anzusehen sind.

D. A. Goganow und E. A. Poray-Koshits (Leningrad, UdSSR) untersuchten Natriumborosilicatgläser mit der Röntgenstrahl-Streumethode bei geringen Neigungswinkeln zur Oberfläche der Gläser, die vorher verschiedenen Temperaturbehandlungen unterworfen wurden. Dabei bilden sich tröpfchenförmige Entmischungsbezirke einheitlicher Dimensionen oder Volumina aus. Auch N. S. Andrejew und W. J. Awerjanow (Leningrad, UdSSR) fanden Entmischungen an Natriumsilicatgläsern im Bereich der metastabilen Liquefaction. Diese Ergebnisse wurden durch Lichtstreuungs- und elektronenoptische Untersuchungen gewonnen. W. J. Awerjanow und E. A. Poray-Koshits (Leningrad, UdSSR) untersuchten elektronenmikroskopisch die Entmischung von Li_2O - SiO_2 -Gläsern mit ansteigendem Li_2O -Gehalt. Die Dimension der Entmischungsbezirke durchläuft ein Maximum und strebt dann oberhalb 29 Mol-% Li_2O einem Minimum zu, wie bereits W. Vogel und H. G. Byhan fanden.

Bei der Größenbestimmung von Mikroheterogenitäten im Glas durch Röntgenkleinwinkel-Streuung läßt sich nach A. B. Schatilow (Leningrad, UdSSR) eine Genauigkeit von $\pm 10\%$ erreichen. Durch Infrarotstreuung sollen Bezirke von $0,25\ \mu\text{m}$ Durchmesser nachweisbar sein. Die Ergebnisse hängen von der Wellenlänge der Strahlung ab. —

Die Mikroliquefaction von K_2O - SrO - SiO_2 -Schmelzen und K_2O - BaO - SiO_2 -Schmelzen untersuchte F. J. Galachow (Leningrad, UdSSR). In diesen Gläsern laufen sekundäre Entmischungsvorgänge ab, die zu einem dreiphasigen Glas führen. Zwei unterschiedliche tröpfchenförmige Mikrophasen sind in ein homogenes Grundglas eingelagert. Damit ist ein weiterer Beweis für sekundäre Entmischungserscheinungen erbracht worden.

Nach N. M. Weisfeld und W. J. Scheljubsky (Moskau, UdSSR) kann man mit Elektronenmikroskopen der Klasse 2 (Auflösungsvermögen 20–30 Å) einwandfreie Ergebnisse nur beim Nachweis von Strukturelementen erhalten, die größer als 500 Å sind (es wurde ausschließlich an Luft nach dem Abdruckverfahren präpariert). Direktdurchstrahlung, Vakuumpräparation und Dekorationsmethoden wurden bisher nicht angewendet.

Aniuta Winter-Klein (Paris, Frankreich) behandelte die Glasbildung vom Gesichtspunkt der Elektronenanordnung in den Atomen. Verbindungen der Elemente mit 4p-Elektronen auf der Außenschale sind die besten Glasbildner. Es wurde nun versucht, aus der Elektronenanordnung der Elemente weitere Gesetzmäßigkeiten für die Glasbildung abzuleiten. In den vier charakteristischen Temperaturbereichen des Glases (1. Glas als hochviscose Flüssigkeit, 2. Glas als unterkühlte Flüssigkeit, 3. Glas im Zustand des Transformationsbereiches, 4. Glas als fester Körper) erfahren die physikalischen Eigenschaften unterschiedlich starke Änderungen.

P. J. Bray (Providence, R.I., USA) untersuchte die Struktur von glasiger und kristalliner Borsäure, von Lithiumboratgläsern, von Bleisilicatgläsern, von Gläsern der Systeme NaF - B_2O_3 und CaO - Al_2O_3 - B_2O_3 sowie von Phosphatgläsern durch NMR-Messungen. Schon kleine Mengen Li_2O überführen Bor-Ionen (mit KZ = 3) in die tetraedrische Koordination. Auch der Koordinationswechsel der Blei-Ionen in binären Silicatgläsern im Bereich hoher PbO -Konzentrationen von KZ > 4 auf KZ = 4 wurde einwandfrei nachgewiesen. Im System CaO - Al_2O_3 - B_2O_3 (Cabalglas) kann der Anteil an Bor-Ionen mit KZ = 4 ermittelt werden. Schon durch kleine Mengen Fluor werden im System NaF - B_2O_3 Bor-Ionen von der Dreierkoordination ($[\text{BO}_3]$ -Plandreieck) in die Viererkoordination ($[\text{BO}_4]$ -Tetraeder) überführt. An Phosphatgläsern wurde nachgewiesen, daß die Strukturelemente im Glas und in den entsprechenden kristallinen Verbindungen sehr ähnlich sind.

Die Gittereigenschaften von Glas teilte O. L. Anderson (Murray Hill, N.J., USA) in drei Klassen ein: 1. in Eigenschaften, die denen eines Einkristalls entsprechen, 2. in Eigenschaften, die denen von Flüssigkeiten gleichen und 3. in Eigenschaften, die denen allgemeiner Festkörper ähneln, also nicht wie die der Einkristalle eindeutige Funktionen von Druck, Volumen und Temperatur sind und von der Wärmevorbehandlung abhängen. Diese drei Klassen von Eigenschaften wurden aus einem linearen Kettenmodell eines dynamischen Gitters hergeleitet, unter der Annahme von unharmonischen Kräften zwischen den Atomen der als zweiatomig angenommenen Ketten und unter Zulassung von kleinen Störungen der Schwingungsenergien.

R. D. Maurer (Corning, N.Y., USA) untersuchte durch Lichtstreuung und Röntgenkleinwinkel-Streuung das Wachstum von Kristallkeimen in Glas in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit. Für verschiedene starke Streuung wurden die Brechzahlunterschiede gemessen und berechnet.

Die Beweglichkeit der Ionen im Glas stellte K. Kühne (Berlin) durch elektrische Potentialmessungen fest. Messungen an elektrischen Potentialketten aus zwei unterschiedlichen Gläsern erlaubten Rückschlüsse auf Störungen durch Blasenbildung an der Grenzfläche Metall-Glas bei Metalleinschmelzungen.

W. Vogel (Jena) berichtete über die mikroheterogene Struktur von Gläsern im System Li_2O - SiO_2 . Elektronenoptische Untersuchungen (Abdruck und Direktdurchstrahlung) haben gezeigt, daß im Bereich von 0–33 Mol-% Li_2O ein Entmischungsmaximum existiert. Während im mittleren Bereich also eine stark mikroheterogene Struktur vorhanden ist, sind Gläser mit etwa 33 Mol-% Li_2O homogen im Sinne eines unendlich großen Tröpfchens. Durch spezielle Flußsäurebehandlung isolierte Tröpfchenbezirke oder der die Tröpfchenbezirke einschließenden Glasphase erlaubten auch getrennte Untersuchungen dieser Mikroglasphasen. Die Zusammensetzung der Tröpfchen strebt dem Lithium-disilicat zu; im Bereich von 16 bis 27 Mol-% Li_2O tritt eine sekundäre Entmischung in eine SiO_2 - und eine metasilicatische Phase ein.

Das Trübungsverhalten von optischem Glas in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung untersuchte H. Besen (Jena). Bei langsamer Kühlung von Fluorsilicatgläsern treten Trübungen auf, welche die für Rayleigh-Streuung an den submikroskopischen Tröpfchen charakteristischen Farbeffekte aufweisen. Die Tröpfchen entstehen durch Entmischung. Durch systematische Temperaturbehandlungsversuche wurden die Farbeffekte hervorgerufen und mit spektralen Durchlässigkeitsmessungen an 100 mm dicken Proben untersucht. Als definiertes, reproduzierbares Ausgangsmaterial dienten auf 950°C erhitzte und mit konstanter Abkühlgeschwindigkeit enttrübte Proben. Durch 24-stündige Temperungen während der Abkühlung wurde der sehr scharf begrenzte Trübungsbereich für das untersuchte Glas ermittelt. Temperungen im Abkühlungs- und Wiedererwärmungsfall mit verschiedenen Zeiten im Maximum der Trübung ergaben ein etwa siebenmal schnelleres Fortschreiten der Trübung im Wiedererwärmungsfall als während der Abkühlung [1]. [VB 820]

Konstitution und Lösungseigenschaften von Makromolekülen

H.-G. Elias, Zürich (Schweiz)

GDCh-Ortsverband Marl, am 11. März 1964

Eine der wichtigsten Eigenschaften gelöster Makromoleküle ist ihre Dimension. Dimensionen können z. B. direkt durch Lichtstreuungsmessungen oder indirekt durch Bestimmung der Staudinger-Indices $[\eta]$ ermittelt werden. Von besonderem

[1] Zur strukturtheoretischen Auswertung vgl. H. Rötger, Silicatechnik 15, 71 (1964).