

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. Gogonow und E. A. Poray-Koshits (Leningrad, UdSSR) untersuchten Natriumborosilikatgläser mit der Röntgenstrahl-Streumethode bei geringen Neigungswinkeln zur Oberfläche der Gläser, die vorher verschiedenen Temperaturbehandlungen unterworfen wurden. Dabei bilden sich tropfchenförmige Entmischungsbezirke einheitlicher Dimensionen oder Volumina aus. Auch N. S. Andrejew und W. J. Awerjanow (Leningrad, UdSSR) fanden Entmischungen an Natriumsilicatgläsern im Bereich der metastabilen Liquation. Diese Ergebnisse wurden durch Lichtstreuungs- und elektronenoptische Untersuchungen gewonnen. W. J. Awerjanow und E. A. Poray-Koshits (Leningrad, UdSSR) untersuchten elektronenmikroskopisch die Entmischung von $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -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 Mikroliquation von $\text{K}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{SiO}_2$ -Schmelzen und $\text{K}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ -Schmelzen untersuchte F. J. Galachow (Leningrad, UdSSR). In diesen Gläsern laufen sekundäre Entmischungsvorgänge ab, die zu einem dreiphasigen Glas führen. Zwei unterschiedliche tropfchenförmige Mikrophasen sind in ein homogenes Grundglas eingelagert. Damit ist ein weiterer Beweis für sekundäre Entmischungerscheinungen erbracht worden.

Nach N. M. Weisfeld und W. J. Scheljubsky (Moskau, UdSSR) kann man mit Elektronenmikroskopen der Klasse 2 (Auflösungsvermögen $20-30 \text{ \AA}$) einwandfreie Ergebnisse nur beim Nachweis von Strukturelementen erhalten, die größer als 500 \AA 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 Bleisilikatgläsern, von Gläsern der Systeme $\text{NaF}-\text{B}_2\text{O}_3$ und $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 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 $\text{KZ} > 4$ auf $\text{KZ} = 4$ wurde einwandfrei nachgewiesen. Im System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ (Cabalglas) kann der Anteil an Bor-Ionen mit $\text{KZ} = 4$ ermittelt werden. Schon durch kleine Mengen Fluor werden im System $\text{NaF}-\text{B}_2\text{O}_3$ 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 (Muray 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 Wärmeverarbeitung 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 verschieden 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 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. 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-disilikat 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 Fluorsilikatgläsern 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 Trübungsreich für das untersuchte Glas ermittelt. Temperungen im Abkühlungs- und Wiederwärmefall mit verschiedenen Zeiten im Maximum der Trübung ergaben ein etwa siebenmal schnelleres Fortschreiten der Trübung im Wiederwärmefall 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 [η] ermittelt werden. Von besonderem

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

Interesse sind dabei die Dimensionen im ungestörten oder Θ -Zustand [1]. Im Θ -Zustand gilt z. B.

$$[\eta]_\Theta = K_\Theta M_v^{0.5} = \Phi (\bar{h}_0^2 / M)^{3/2} M_v$$

h_0 = Fadenendenabstand, Φ = allgemeine Konstante

Da K_Θ nur noch von den Dimensionen im ungestörten Zustand abhängt, läßt sich über diese Gleichung das Viscositätsmittel des Molekulargewichtes (M_v) ermitteln, vorausgesetzt, daß der Einfluß der Konstitution auf die Dimensionen im ungestörten Zustand bekannt ist.

Untersuchungen an Polymeren mit unsubstituierten Heteroketten (Nylon 6.6 und Polyheptamethylenharnstoff) ergaben unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Valenzwinkel, Bindungsabstände und mittleren Äquivalentgewichte der Kettenglieder (m_0) praktisch gleiche Rotationsbehinderungen wie beim Polyäthylen im Θ -Zustand. Bei mehreren Polymeren mit C-C-Kette ist die Änderung von K_Θ mit m_0 geringer als berechnet, was auf zunehmende Aufweitung der ungestörten

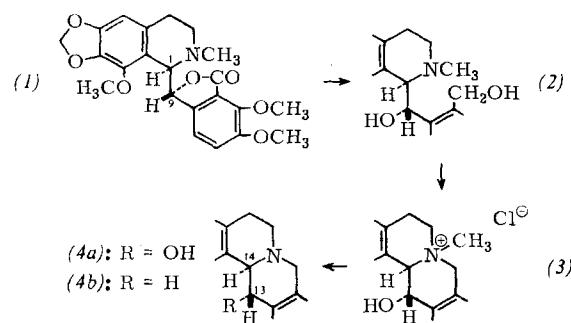
[1] Im Θ -Zustand kompensieren sich alle Wechselwirkungseffekte so, daß nicht-ideale Anteile der freien Verdünnungsenthalpien null werden.

Knäuel mit zunehmender Größe der Substituenten hinweist. Unterschiede zwischen Ketten vom Typ $-\text{CH}_2-\text{CHX}-$ und $-\text{CH}_2-\text{CXY}-$ liegen dabei innerhalb der Fehlergrenzen. Die Streuung der Werte um die „mittlere“ Funktion $K_\Theta = f(m_0)$ ist durch den bisher übersehnen Umstand bedingt, daß die $[\eta]$ -Werte, nach verschiedenen Verfahren bestimmt, sich bis zu 25 % unterscheiden können, vor allem die $[\eta]$ -Werte für den Θ -Zustand. Spezifische Lösungsmittel-Effekte zeigen sich vor allem bei apolaren Polymeren (Polystyrol, Polyisobutylene) in polaren Lösungsmitteln; bei einem gegebenen Polymer können sich die Dimensionen im ungestörten Zustand bis zu 50 % unterscheiden. Solche Lösungsmittel-Effekte sind mindestens zum Teil durch Wechselwirkungen zwischen benachbarten Gruppen bedingt, wie an Copolymeren von Styrol und Methyl-methacrylat nachgewiesen wurde. Bei polaren Polymeren (Polymethyl-methacrylat, Polyvinylpivalat) sind die Lösungsmittel-Effekte geringer, was im Gegensatz zu den Messungen der Rotationsbehinderungspotentiale bei niedermolekularen Verbindungen steht. Zu diesen Effekten kann die Eigenassoziation der Lösungsmittel und Fällungsmittel beitragen, wodurch sich evtl. der Valenzwinkel bei den Molekülketten stark ändert.

[VB 809]

RUNDSCHAU

Die absolute Konfiguration und Stereochemie des Narcotins (1) klärten A. R. Battersby und H. Spencer auf. α -Narkotin (1) wurde mit Lithiummalanat zum α -Diol (2) reduziert, das mit Methansulfonylchlorid in Pyridin das quartäre Tetrahydro-protoberberin (3) ergab. (3) wurde als Chlorid vom $F_p = 220^\circ\text{C}$ isoliert. Durch Pyrolyse entstand daraus die Base (4a), $F_p = 161^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D = -217^\circ$ (CHCl_3). (4a) wurde über Palladium-Tierkohle zu (4b) hydriert, $F_p = 145^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D = -216^\circ$ (CHCl_3). (4b) gehört zur Gruppe der Tetrahydro-protoberberine, deren absolute Konfiguration bekannt ist [1].

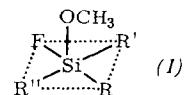


β -Narcotin (umgekehrte Konfiguration an C-9) ergab bei der gleichen Behandlung eine Base wie (4a), aber mit umgekehrter Konfiguration an C-13, $F_p = 185^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D = -298^\circ$ (CHCl_3). Die IR-Spektren (2800 cm^{-1}) zeigen, daß beide Basen in der trans-Chinolizidin-Form vorliegen. Aus dem Kernresonanzspektrum und der leichten Umlagerung der „ α -Base“ (4a) in die weniger gespannte „ β -Base“ ergibt sich die absolute Konfiguration des in der Natur vorkommenden α -Narcotins zu 1 R, 9 S. / Tetrahedron Letters 1964, 11 / -W. [Rd 889]

Den anomalen Verlauf der Reduktion von Cycloalkinen mit Natrium in flüssigem Ammoniak untersuchten M. Svoboda, J. Sicher und J. Závada am Cyclodecin. Sie fanden in Abhängigkeit von der Reaktionszeit neben 1–3 % „normalem“ trans-Cyclodecen zunehmende Mengen (bis 94 %) „anomales“ cis-Cyclodecen. Außerdem konnten in jeder Phase Spuren Cycloocta-1,2-dien nachgewiesen werden. Cyclodecin wird durch Natriumamid teilweise in Cycloocta-1,2-dien um-

gelagert [1], das durch Natrium in flüssigem Ammoniak zu cis-Cyclodecen reduziert wird [2]. Aus der deutlichen Induktionsperiode für die Bildung der cis-Form wird geschlossen, daß sie über eine Allen-Umlagerung entsteht. / Tetrahedron Letters 1964, 15 / -W. [Rd 890]

Die Racemisierung eines optisch aktiven Fluorsilans untersuchten L. H. Sommer und P. G. Rodewald. Optisch aktives α -Naphthyl-phenyl-methyl-fluorsilan ($\text{R}_3\text{Si}^*\text{F}$) racemisiert in Pentan- oder tert.-Butanol-Lösung bei Zugabe von Methanol rasch. Die Racemisierung wird nicht durch HF-Spuren verursacht, denn Zugabe von HF verzögert die Reaktion. Auch eine Ionisierung von $\text{R}_3\text{Si}^*\text{F}$ unter Bildung von F^- -Ionen liegt nicht vor, denn die Racemisierung verläuft in der stark polaren Ameisensäure langsamer als in dem schwach polaren Pentan. Das Methoxyl-Derivat $\text{R}_3\text{Si}^*\text{OCH}_3$ tritt nicht als Zwischenstufe auf, denn in einem Gemisch von $\text{R}_3\text{Si}^*\text{F}$ und $\text{R}_3\text{Si}^*\text{OCH}_3$ racemisiert nur das erstere. Die Reaktion verläuft nach erster Ordnung bezüglich CH_3OH . Eine Reaktionszwischenstufe, die diesen Beobachtungen gerecht wird, besteht in dem pentakovalenten Anion (1), das durch Addition des (infolge Autoprotolyse im Methanol vorhandenen) CH_3O^- -Ions an $\text{R}_3\text{Si}^*\text{F}$ entsteht. Die Wiederabspaltung von CH_3O^- aus (1)



erfolgt sehr viel rascher als die Weiterreaktion zu $\text{R}_3\text{Si}^*\text{OCH}_3$ unter Abspaltung von F^- , denn die Methoxyl-Verbindung konnte nach Ablauf der zur Racemisierung benötigten Zeit im Reaktionsgemisch nicht gefunden werden. Möglich, aber weniger wahrscheinlich ist auch eine hexakorale Zwischenstufe. / J. Amer. chem. Soc. 85, 3898 (1963) –Ko. [Rd 851]

Eine neue Synthese von Monoalkylphosphaten beschreibt A. J. Kirby. Oxydation von Phosphit-Anion mit Jod im Alkohol als Lösungsmittel gibt quantitativ Monoalkylphosphat. Die reaktionsfähige Zwischenstufe ist vermutlich das Anion JPO_3^{2-} oder, weniger wahrscheinlich, monomeres Metaphosphat.

[1] W. R. Moore u. H. R. Ward, J. Amer. chem. Soc. 85, 86 (1963).

[2] D. Devaprabhakara u. P. D. Gardner, J. Amer. chem. Soc. 85, 648 (1963).