

Die Entfernungsabhängigkeit von Anziehungskräften zwischen zwei Körpern bestimmte *Anita Bailey* (London, England). Zwei Glimmerplatten wurden an einer Kante fest miteinander verbunden und an der gegenüberliegenden Kante durch einen zwischen sie gelegten Glasstab gespreizt. Bei Fehlen von Anziehungskräften zwischen beiden Platten ergibt sich die Form der gebogenen Platten aus der Elastizitätstheorie. Die zusätzliche Anziehungskraft zwischen den beiden Platten ist besonders wirksam in dem Gebiet, wo sich die beiden Platten fast berühren. Diese Kraft verändert die Form der gebogenen Platten, die interferometrisch sehr genau gemessen werden kann. Damit ist die Bestimmung des Charakters der Anziehungskräfte möglich, die sich umgekehrt proportional zur dritten Potenz des Abstandes verändern.

P. Weiss (Warren, Mich., USA) berichtete über die Haftfestigkeit von Materialien, die sich chemisch relativ geringfügig unterscheiden. Die Haftfestigkeit der Substanzen wurde durch einen „Peeling-Test“ bestimmt. Untersucht wurden u. a. Copolymerisate auf der Basis Methylmethacrylat, bei denen z. B. die Anwesenheit von nur 2 Mol-% Dimethylaminoäthyl-methacrylat die Haftfestigkeit des Polymethylmethacrylats verdoppelt. In der Diskussion wies *Brunt* (Delft, Niederlande) auf die unübersichtlichen Energieumsetzungen beim Peeling-Test hin, welche Haftfestigkeitseinflüsse möglicherweise überdecken können.

A. Neuhaus (Bonn) behandelte die Ausbildung von Phosphatierungsschichten auf Metallen unter Verhältnissen, die den in der Praxis angewendeten ziemlich nahe kommen. Mit einem für die Untersuchung derartig dünner Schichten und geringer Materialmengen geeigneten Röntgeninterferenz-Verfahren wurde nachgewiesen, daß einige Vorstellungen über die Zusammensetzung der Phosphatschichten nicht zutreffen, z. B. konnte von den vielen Zink- und Eisenphosphaten nur das Auftreten von Hopeit und Phosphophyllit bestätigt werden. Eisen(III)-Verbindungen sind nach den Redoxbedingungen bei Entstehung der Phosphatschichten nicht möglich. Die Untersuchungen lieferten ferner Aufschlüsse über die Texturen, die sich durch epitaktisches Aufwachsen der Phosphate auf den Gastmetallen ergeben. Für die Praxis wurden schwach übersättigte Phosphatierungsbäder empfohlen, in denen sich aber noch keine Phosphatierungskeime bilden können.

A. Dietzel (Würzburg) behandelte die Mechanismen der Haftung von Emailschichten auf Metallen: die mechanische Verzahnung, die Auswirkung einer oxydischen Zwischenschicht, das Auftreten von Elektronenübergängen zwischen Metall und Metall-Ionen im Email und schließlich die Ausbildung von Sauerstoffbrücken aus der Oberflächenschicht bis hinein in das Metallgitter. Der Sauerstoff ist für die Haftung von Oberflächenschichten sehr wesentlich.

Über die Messung der Haftfestigkeit berichtete *Th. Heumann* (Münster). Das Material, welches von seiner Unterlage getrennt werden soll, wird Trägheitskräften unterworfen. Der Probenträger wird z. B. in der Ultrazentrifuge, durch Schlag von einem schnell laufenden Rotor, durch magnetostriktive Schwingungen (Ultraschall) oder durch ein Geschoß in einer gewehrartigen Vorrichtung beschleunigt. — Neben diesen Methoden, die noch nicht allgemein angewendet werden, sind der Peeling-Test, das Abheben der Haftschrift mit einer Rakel und das senkrechte Abziehen der Haftschrift durch einen mit ihr verklebten Stempel in der Zerreißmaschine zu nennen. Schließlich schilderte *Heumann* eine Meßmethode zur Bestimmung der Haftfestigkeit einer Deckschicht (Oxydschicht) auf Metallen, wenn die Haftung durch Unterwanderung von Quecksilber aufgehoben wird.

Die beiden letzten Vorträge behandelten neuartige Möglichkeiten der Metallverschweißung. So berichtete *W. Gans* (Aachen) in seinen Ausführungen über Preßschweißen und Löten zunächst über die Methoden zur Erzeugung der hierfür notwendigen reinen Oberflächen, die Vakuumschmelzprozesse erfordern, und über die Messung von Haftkräften bei zahlreichen Metallen in Abhängigkeit von der Kontaktzeit beim Preßvorgang und den Gasbeladungen der Oberflächen.

Anschließend berichtete *W. Hofmann* (Braunschweig) über die Benetzung und Haftung bei der Kaltpreßschweißung von Metallen. Bei dieser Methodik werden Metallstäbe mit ihren Stirnflächen unter solch starkem Druck aufeinander gepreßt, daß sich in der Nähe der Berührungsfläche ein Wulst ausbildet. Dabei werden die Berührungsstellen echt verschweißt. Es ist auch möglich, zwei Stäbe aus Stahl unter Verwendung einer dünnen Zwischenlage aus Blei nach dem gleichen Verfahren zu verbinden, wobei sich eine beachtenswerte Zugfestigkeit ergibt.

[VB 816]

Versuche mit Kaliumnadeln

K. Neumann, Gießen [1]

Chemisches Kolloquium der Universität Bonn,
am 25. Februar 1964

Beim Aufsublimieren von Kalium auf Drähte aus Metallen wie Silber, Gold und Platin entstehen bei mäßigen Übersättigungen sehr dünne Nadeln von einigen hundert Å Dicke und bis zu 1 mm Länge. Bei geeigneter Beleuchtung kann man ihre Beugungsbilder als helle Striche im Mikroskop sehen und ihr Wachstum verfolgen. Die Länge nimmt zuerst exponentiell mit der Zeit zu, bis eine maximale konstante Wachstumsgeschwindigkeit erreicht wird. Diese ist um mehrere Zehnerpotenzen größer als für direkte Kondensation aus dem Dampf auf die wachsende Spitze berechnet. Vielmehr kondensiert sich das Kalium auf den langen Mantelflächen und wandert von dort zur Spitze. Schließlich bricht das schnelle Längenwachstum plötzlich ab, die Nadeln werden stattdessen langsam dicker, so daß man ihre wirkliche Gestalt erkennen kann: sechseckige (selten quadratische) Prismen mit einem Dach aus drei bzw. vier {011}-Rhomben. Auch die langen Seitenflächen sind {011}-Flächen. Der ungehemmte Einbau an der Spitze ist vermutlich auf eine dort mündende Spiralversetzung zurückzuführen.

Durch Beobachten der Wachstums- (oder Abbau-) Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Übersättigung (bzw. Untersättigung) im Dampf kann man wichtige Daten über die Selbstdiffusion der K-Adatome gewinnen. Außerdem zeigen die Nadeln wegen ihrer geringen Dicke eine gut meßbare Dampfdruckerhöhung, aus der man die freie Oberflächenenergie der {011}-Flächen ermitteln kann, eine sonst bei festen Körpern nicht experimentell zugängliche Größe. Sie beträgt $170 \pm 15 \text{ erg/cm}^2$ bei 25°C .

Bei einer etwa 15-fachen Übersättigung im Dampf hört das schnelle Längenwachstum auf infolge zweidimensionaler Keimbildung auf den Seitenflächen. Geht man nach einiger Zeit auf eine kleinere Übersättigung zurück, wachsen die Nadeln wieder in der Längsrichtung, jedoch langsamer als vorher, weil sie dicker geworden sind. Auf diese Weise läßt sich auch das Dickenwachstum im kritischen Gebiet verfolgen, in dem die Flächenkeimbildung geschwindigkeitsbestimmend ist. — Bei 16-facher Übersättigung und einer Kristalltemperatur von 25°C wurde z. B. ein Dickenwachstum von 10^{-9} cm/sec beobachtet, was einem Kondensationskoeffizienten von 0,2 bzw. der Bildung von etwa einem Flächenkeim pro Minute auf jeder Prismenfläche entspricht. Derselbe Wert ergibt sich aus der Keimbildungstheorie der Idealkristalle, wenn man zur Berechnung der atomaren Anlagearbeiten eine freie Oberflächenenergie von 167 erg/cm^2 zugrunde legt.

Es wurde auch eine kritische Untersättigung beobachtet. Bei weiterer Druckverminderung im Dampf hört der schnelle Abbau an der Spitze auf, weil die Seitenflächen von den oberen Kanten her zu verdampfen beginnen. Diese Kanten werden bei kleineren Untersättigungen durch den Diffusions-

[1] Nach Arbeiten von *F. Hock*, *W. Dittmar*, *H. D. Meissner* und *A. Köhler*.

strom von den angrenzenden Dachflächen geschützt, deren Versetzungsstufe einen etwas höheren Dampfdruck besitzt. Nach der Theorie kann der Schutz unter Umständen bis ins hohe Vakuum hinein wirksam bleiben, so daß eine kritische Untersättigung nicht bei allen Nadeln aufzutreten braucht.

[VB 808]

Die Bestimmung von Polarität und Asymmetrie chemischer Bindungen aus Kernquadrupol-Kopplungskonstanten

W. Zeil, Kiel [*]

GDCh-Ortsverband Freiburg, am 28. Februar 1964

In Fortführung unserer Untersuchungen über die Abhängigkeit der Bindungseigenschaften vom Grade der Hybridisierung sowie über den physikalischen Nachweis der Delokalisierung von π -Elektronen in Acetylenen haben wir mit Hilfe eines selbstgebauten Kernquadrupolresonanz-Spektrometers, das den Bereich von 15 bis 45 MHz überstreicht, sowie eines Gerätes für den Bereich von 150 bis 350 MHz, die Kernquadrupol-Kopplungskonstanten von Tellur- und Chloracetylen-Verbindungen gemessen.

An den Tellur-Verbindungen erhielten wir folgende Ergebnisse:

	eQq [MHz]	Ionencharakter		Orbital-Elektronegativität des Te für	
		Te—C	Te—X	sp ²	pd
Te(CH ₃) ₂ Cl ₂	35,88	2 %	54 %	2,6	1,9
Te(CH ₃) ₂ J ₂	335,0 668,4	4 %	36 %	2,8	1,6

An den Acetylen-Verbindungen wurden folgende Kernquadrupol-Kopplungskonstanten gemessen und der partielle Doppelbindungscharakter der C—Cl-Bindung nach Townes und Dailey [1] berechnet:

	eQq [MHz]	π -Charakter
(CH ₃) ₃ C—C \equiv C—Cl	78,3	0,58
(CH ₃) ₃ Si—C \equiv C—Cl	76,3	0,62
(CH ₃) ₃ Ge—C \equiv C—Cl	76,4	0,62

[VB 810]

Neues über Acyl-heterocumulene

J. Goerdeler, Bonn

GDCh-Ortsverband Krefeld,
am 30. April 1964 in Krefeld-Uerdingen

Acyl-isothiocyanate (1) addieren sich an das β -C-Atom primärer und sekundärer Enamine (2) [2] zu den Verbindungen (3); wie Enamine reagieren auch Acetimidester und -amidine mit aktivierenden Gruppen (Ester, Keton) in α -Stellung. Kondensation von (3) (alkalisch ausgelöst oder spontan) liefert Pyrimidin-4-thione (4) mit Amino- oder Alkoxy-Gruppen in 6-Stellung. Entsprechend werden bei der dehydrierenden Cyclisierung 3,5-Diamino-isothiazole (5) oder 3-Alkoxy-5-amino-isothiazole (5) erhalten (Arbeiten mit U. Keuser).

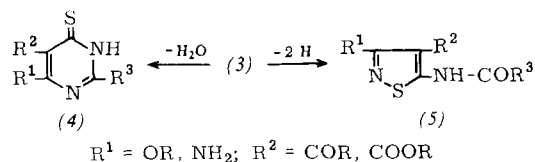
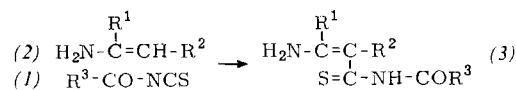
Die monomeren Imido-yl-isothiocyanate (6) gehen leicht in Dimere (Imido-yl-triazin-dithione) über [3]. Andererseits lie-

[*] Anschrift: Karlsruhe, Hertzstr. 16 (Westhochschule).

[1] C. H. Townes, Handbuch der Physik. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, Bd. XXXVIII/1, S. 377.

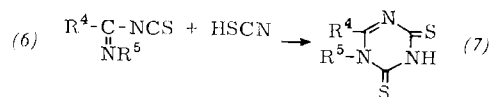
[2] J. Goerdeler u. H. Pohland, Chem. Ber. 96, 526 (1963).

[3] J. Goerdeler u. D. Weber, Tetrahedron Letters 1964, 799.

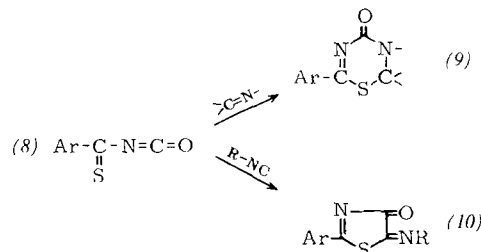


R¹ = OR, NH₂; R² = COR, COOR

fern sie Triazindithione (7) auch glatt mit Rhodanwasserstoff. Das bestätigt eine Hypothese von I. Ugi und F. Rosendahl [4], nach der bei der Addition von HSCN an Isonitril intermediär ein Imido-yl-isothiocyanat entstehen soll. Bemerkenswert ist jedoch, daß Methyl- und Phenylsenföli sich nicht an die monomeren Imido-yl-isothiocyanate addieren.



Die thermische Spaltung von 2-Aryl-thiazol-4,5-dionen liefert Thioacyl-isocyanate (8) [5], von denen das Phenyl-Derivat in Substanz isoliert werden konnte (Fp = 16,5 °C). Addition von aromatischen und heterocyclischen Aminen an (8) führt zu den thioacylierten Harnstoffen; im aliphatischen Bereich spielen Nebenreaktionen hinein. Thiobenzoyl-harnstoff kann jedoch glatt durch Verseifung von N-Thiobenzoyl-N'-benzoyl-harnstoff erhalten werden.



Cyclo-1,4-Additionen an (8) mit Morpholinocyclohexen, Dicyclohexylcarbodiimid, Benzalanilin und Phenylisocyanat ergeben Thiazin- oder Thiadiazin-Derivate (9), mit Isonitrilen 2-Aryl-4-oxo-thiazolin-5-imide. Entsprechend reagiert Benzoylisocyanat mit Isonitrilen [6]. Diese (reversiblen) Cycloadditionen lassen sich meist schon mit den Vorstufen der Thioacyl-isocyanate ausführen (Arbeiten mit H. Schenk).

[VB 821]

Zum biologischen Transport von Aminosäuren und Peptiden

J. F. Diehl, Little Rock, Arkansas (USA)

Kolloquium des Deutschen Wollforschungsinstituts an der Technischen Hochschule Aachen, am 5. Mai 1964 [7].

Frühere Untersuchungen über die Geschwindigkeit des Umsatzes von Gewebeproteinen haben darauf hingewiesen, wie wichtig es ist, die Beschaffenheit der intrazellulären Aminosäurepools zu kennen [8]. Diese wird u. a. durch die Geschwindigkeit des Aminosäuretransports durch die Zell-

[4] I. Ugi u. F. Rosendahl, Liebigs Ann. Chem. 670, 80 (1963).

[5] J. Goerdeler u. H. Schenk, Angew. Chem. 75, 675 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 552 (1963).

[6] Unabhängig hat R. Neidlein die gleiche Isonitril-Reaktion mit Benzoyl- und Thiobenzoyl-isocyanat beobachtet. (Angew. Chem. 76, 500 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 446 (1964).

[7] Ebenfalls vorgetragen im Kolloquium des Max-Planck-Instituts für medizinische Forschung, Heidelberg, am 11. Mai 1964.

[8] J. F. Diehl, Angew. Chem. 73, 684 (1961).