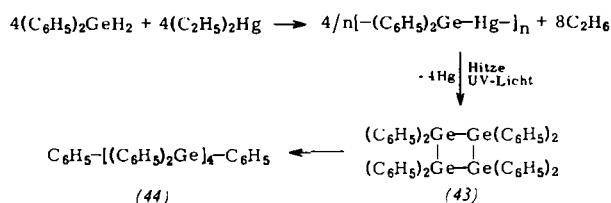


Auf dem gleichen Weg konnten nun kristalline Verbindungen mit $R = CH_2CH(CH_3)_2$, C_2H_5 ($n = 9$), β -Naphthyl ($n = 6$), α -Naphthyl und p -Biphenyl (n noch unbekannt) erhalten werden. Unter anderen Bedingungen entstand hexameres Zinn-diisobutyl. Als Katalysator in (d) dient eine metallorganische Komplexverbindung, z. B. $(C_2H_5)_2SnCl_2 \cdot 2 C_5H_5N$.

Silicium- und Germanium-dialkyle konnten nicht nach (d) dargestellt werden [13], wohl aber entsteht tetrameres und ringförmiges, kristallines Germanium-diphenyl (43) [14, 15] aus dem Dihydrid in guter Ausbeute wie folgt:



(43) kristallisiert aus Benzol, $F_p = 238^\circ C$ (teilw. Zers.), ist an der Luft beständig und geht mit Jod und Phenyllithium sowie mit Lithium und Brombenzol in das kristalline Dekaphenyl-tetragerman (44) über. Die zu (43) führende Synthese ist auf aliphatische Germanium-dialkyle übertragbar. – Aus $(C_6H_5)_2GeCl_2$ entstehen mit feindispersem Lithium in Tetrahydrofuran außer einem Harz pentameres (leicht löslich in Benzol, fällbar mit Äther) und hexameres Germanium-diphenyl (schwer löslich in Benzol), beide ringförmig und gut kristallin, mit Reinausbeuten von 33 bzw. 3 %. Die Molekulargewichte wurden fast ausschließlich mit einem Dampfdruck-Osmometer bestimmt.

Anwendbarkeit der NMR- und der IR-Spektroskopie bei der Analyse von Steinkohlen

H. Oelert, Clausthal

Für eine Überprüfung der in der Literatur vorgeschlagenen Verfahren zur Bestimmung der Verteilung des Wasserstoffes in Kohle auf aromatische und aliphatische Bindungen wurden von einer Reihe Steinkohlenextrakte, die z. T. aus thermisch vorbehandelten Kohlen stammten, die IR- und NMR-Spektren aufgenommen. Dabei zeigten die IR-Spektren, daß die Extrakte ähnlich wie die in Kohlen IR-spektroskopisch erfassbaren Substanzen aufgebaut waren. Das Verhältnis der Bindungen des Wasserstoffes mit aromatischen und gesättigten C-Atomen (Ha/Hs) wurde bestimmt. In den NMR-Spektren ergab sich Ha/Hs aus dem Flächenverhältnis der zugehörigen Signale. Als Signale wurden beobachtet: 1,4; 1,9; 3,0 ppm für Hs und 7,6 ppm für Ha , „chemical shift“ bezogen auf TMS. In den in Lösung gemessenen IR-Spektren wurden die Maximaextinktionen der Bänder bei 3030, 2920 und 2850 cm^{-1} ermittelt. Um aus ihnen das Verhältnis Ha/Hs berechnen zu können, wurde aus einer größeren Anzahl Spektren von substituierten einkernigen Aromaten Gl. (e)

$$Ha/Hs = 2,94 \cdot E_{3030}/(E_{2920} + E_{2850}), \text{ Streuung} = \pm 0,046 \quad (e)$$

ermittelt. Die nach beiden Verfahren errechneten Ha/Hs -Werte stimmen für die gelösten Extrakte mit einer Streuung von $\pm 8,5\%$ überein. Auf die nach der KBr-Preßtechnik IR-spektroskopisch vermessenen festen Extrakte konnte (e) nicht angewendet werden, weil die Extinktionskoeffizienten verschieden waren. Deshalb wurden die Ergebnisse der NMR-

[13] Über das Nichtgelingen beim Diphenylgermanium-dihydrid berichteten kürzlich F. Glockling u. K. A. Hooton, J. chem. Soc. (London) 1963, 1849.

[14] Dem Germanium Research Committee und Prof. Dr. G. J. M. van der Kerk, Utrecht, dankt der Vortragende für wertvolles Ausgangsmaterial.

[15] Ein tetrameres Germanium-diphenyl beschrieben zuerst C. A. Kraus u. C. L. Brown, J. Amer. chem. Soc. 52, 4031 (1930).

Spektren der gelösten Extrakte zur Eichung der IR-Spektren der Festextrakte benutzt. Es ergab sich die Gl. (f).

$$Ha/Hs = 4,1 \cdot E_{3030}/(E_{2920} + E_{2850}) - 0,06, \text{ Streuung} \pm 0,05 \quad (f)$$

Eine von Brown [16] für Steinkohlen angegebene Beziehung wurde überprüft und ergab bei Eichung mit den NMR-Ergebnissen

$$Ha/Hs = 2,1 \cdot (E_{3030}/E_{2920}) + 0,025, \text{ Streuung} \pm 0,09 \quad (g)$$

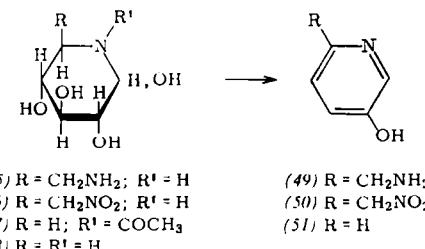
Browns Faktor betrug 2,0. Ferner wurde gezeigt, daß die mit zunehmenden Alter der Kohlen wachsende Aromatizität aus IR-Messungen nach (f) und (g) nachzuweisen ist; die NMR-Spektren ergaben ein gleiches Verhalten bei den Extraktten. An einigen IR-Deformationsschwingungsbanden wurde der Zusammenhang zwischen Intensität und Inkohlung gezeigt und erläutert.

Über Monocaccharide mit Stickstoff im Halbacetalring

H. Paulsen, Hamburg

Bei 5-Aminozuckern tritt bei der Ringbildung zum Halbacetal die Aminogruppe mit einer Hydroxylgruppe in Konkurrenz, wobei sich eine Piperidinose-Form, die Stickstoff im Halbacetalring enthält, oder eine Furanose-Form bilden kann. Eine Reihe von 5-Aminozuckern wurde synthetisiert und ihre Ringbildungstendenz untersucht. 5,6-Diacetamido-5,6-dideoxy-hexosen bevorzugen die Furanose-Form. 5,6-Diamino-5,6-dideoxy-hexosen bilden intermedial eine Piperidinose (45), die spontan 3 Mol Wasser zum 5-Aminomethyl-3-hydroxypyridin (49) abspaltet. Ebenso geht die aus 5-Amino-5,6-dideoxy-6-nitro-hexosen gebildete Piperidinose (46) spontan unter Wasserabspaltung in (50) über. Es wird angenommen, daß die dreifache Wasserabspaltungsreaktion primär über ein Δ_1 -Piperidein verläuft.

5-Acetamido-5-dIDEOXY-D-xylose bildet eine stabile kristallisierte Piperidinose (47) neben der entspr. Furanose. 5-Amino-5-dIDEOXY-D-xylose bildet bei der hydrolytischen Freisetzung intermedial die Piperidinose (48), die spontan in 3-Hydroxypyridin (51) übergeht. Aus den Versuchen lassen sich folgende Ergebnisse ableiten:



5-Acylamido-Zucker können neben der Furanose-Form stabile Piperidinose-Formen bilden, wenn Konfiguration und Konformation und die Reaktivität der Acylamidogruppe diese Bildung begünstigen.

5-Aminozucker mit freier primärer Aminogruppe bilden intermedial Piperidinose-Formen, die in saurer Lösung spontan 3 Mol Wasser zu 3-Hydroxypyridin-Derivaten abspalten.

Wechselwirkung von Aromaten mit Anisolosäuren

H.-H. Perkampus und E. Baumgarten, Hannover

Die IR-Spektren der Komplexe von Benzol und C_6D_6 mit $AlCl_3$, $AlBr_3$ und $GaCl_3$ wurden bei tiefer Temperatur und im festen Zustand in einer temperierbaren Festkörperküvette [17] aufgenommen.

[16] J. K. Brown, J. chem. Soc. (London) 1955, 744.

[17] H.-H. Perkampus u. E. Baumgarten, Spectrochim. Acta 17, 1295 (1961).

Wie die Untersuchungen mit extrem getrocknetem Benzol zeigten, ist für die Wechselwirkung die Anwesenheit von Halogenwasserstoff erforderlich. Die „ternären Komplexe“ sind demnach als „Protonadditions-Komplex“ zu formulieren. Auch IR-spektroskopisch läßt sich ein Protonadditions-Komplex nachweisen, der durch ein Gegen-Ion stabilisiert wird. Es zeigt sich ferner, daß diese ternären Komplexe oberhalb -60°C nicht beständig sind. Die in den IR-Spektren der Komplexe neu auftretenden Banden lassen sich auf Grund der Symmetrieveränderung bei der Protonaddition größtenteils IR-inaktiven Benzolschwingungen zuordnen. Zur Unterstützung hierfür wird der Isotopieeffekt des perdeuterierten Benzols und des ternären Komplexes $\text{C}_6\text{D}_6\text{-GaCl}_3\text{-DCl}$ herangezogen. Im Komplex Benzol-GaCl₃-DCl sowie $\text{C}_6\text{D}_6\text{-GaCl}_3\text{-HCl}$ findet bereits bei -100°C ein H/D-Austausch statt.

Zur Kenntnis einiger Quecksilber-Chalkonium-Verbindungen

H. Puff, Kiel

Von den Verbindungen $\text{Hg}_3\text{Y}_2\text{X}_2$ mit $\text{Y} = \text{S, Se, Te}$ und $\text{X} = \text{Cl, Br}$, J [18] kristallisieren $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ [19], $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ und $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ kubisch [20], $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$ rhombisch, $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{J}_2$ monoklin [18]. Die positiven Ladungen eines Polykations mit zweibindigem Hg und dreibindigem Chalkogen, Baugruppe ($\text{Hg}_3\text{X}_2^{++}$), werden durch isolierte Halogenid-Ionen kompensiert. Analoge Struktur haben

$\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ rhomb. $a = 9,24$ $b = 18,36$ $c = 9,11 \text{ \AA}$ $Z = 8$
 $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{J}_2$ rhomb. $9,78$ $18,68$ $9,43$ 8 .

Die kubischen Verbindungen, deren Auftreten an ein bestimmtes Verhältnis von Kationen-Baugruppen-Radius zu Anionen-Radius geknüpft ist, bilden untereinander Mischkristalle, ebenso $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ mit $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$; diese Reihe ist jedoch nicht lückenlos. Der von 180° abweichende Winkel Chalkogen – Hg – Chalkogen ist auf eine schwache Atombindung zwischen Hg und Halogen und eine daraus folgende geringe sp^3 -Hybridisierung zurückzuführen, wie man aus der Abstandsverkürzung schließen kann.

Weitere derartige Verbindungen sind $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{SO}_4$, farblos, hexagonal, $a = 7,10 \text{ \AA}$, $c = 8,25 \text{ \AA}$, $Z = 2$; $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{SO}_4$, farblos, $\text{Hg}_3\text{Te}(\text{SO}_4)_2$, gelb, kubisch, $a = 10,07 \text{ \AA}$, $Z = 4$, ist wahrscheinlich als $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{ HgSO}_4$ zu formulieren. $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{ClO}_4)_2$, farblos, hexagonal, $a = 7,15 \text{ \AA}$, $c = 17,0 \text{ \AA}$, $Z = 3$, ist explosiv.

Die Verbindungen der hexagonalen Gruppe können nicht, wie das innerhalb einer Gruppe meist möglich ist, durch Austausch des Anions in solche der kubischen Gruppe überführt werden. Das läßt auf einen grundsätzlich anderen Typ des Kationengerüsts schließen.

Erfahrungen mit dem Röntgenstrahl-Mikroanalysator

A. Rabenau, Aachen

Bei dem abtastenden Röntgenstrahl-Mikroanalysator [21] kann die Sonde ein beliebiges Gebiet der Oberfläche einer Probe bis $400 \times 400 \mu$ abtasten und so ein Röntgenbild dieses Abschnittes liefern, das die Verteilung eines gewählten Elementes – von Atomnummer 12 bis 92 – wiedergibt. Darüber hinaus kann der Verlauf der Intensität einer Strahlung längs einer beliebigen Linie über diesen Ausschnitt registriert und zugeordnet werden.

Damit konnten die bisher bestehenden Unsicherheiten über die Phasenverhältnisse im binären System Bi-Te geklärt werden [18] H. Puff u. R. Kohlschmidt, Naturwissenschaften 49, 299 (1962). [19] H. Puff u. J. Küster, Naturwissenschaften 49, 299 (1962). [20] H. Puff u. J. Küster, Naturwissenschaften 49, 464 (1962). [21] Microscan der Firma Cambridge Instrument Co., Ltd.

den, welches das thermoelektrisch interessante Bi_2Te_3 enthält. Im thermischen Gleichgewicht vermag Bi_2Te_3 erhebliche Mengen Bi zu lösen, und die Phasengrenze liegt bei RT zwischen 52,5 und 55 At.-% Bi. Sie schließt damit die Zusammensetzung des Minerals Wehrlit, $\sim \text{BiTe}$, ein. Dieses Verhalten wurde auch durch die Bestimmung der Soliduslinie bestätigt. Dagegen ist die Löslichkeit von Te in $\text{Bi}_2\text{Te}_3 < 1 \text{ At.}\%$. Zwischen der Bi_2Te_3 -Phase und einer weiteren in diesem System bestehenden Phase, die die Zusammensetzung Bi_2Te einschließt und die als Mineral Hedleyit in der Natur gefunden wird, liegt ein Zweiphasengebiet (Deneke, Ober).

Der Einfluß kleiner Mengen – $< 1 \text{ Gew.}\%$ – Nickel und Mangan auf Verdichtungsablauf und Kornwachstum von TaC beim Drucksintern wurde untersucht und örtliche Verteilung und Löslichkeit der Hilfsmetalle bestimmt. Die Löslichkeit in einem bei 2600°C und 300 kp/cm^2 druckgesinterten TaC beträgt etwa 2 At.-% für Mangan und weniger als 0,2 At.-% für Nickel (Roeder, Klerk) [22].

Quellungsgleichgewichte und Güte der Lösungsmittel bei vernetzten Hochpolymeren

G. Rehage und W. Borchard, Aachen

Aus Messungen der Temperaturabhängigkeit des Quellungsgleichgewichtes von vernetztem Polystyrol und Polymethylmethacrylat in guten und schlechten Lösungsmitteln wurden die thermodynamischen Eigenschaften dieser Systeme ermittelt. Die Messungen wurden nach der Theorie für vernetzte Systeme von Flory ausgewertet.

Die Messungen ergaben, daß sich der Entropie-Anteil α und der Enthalpie-Anteil β des Wechselwirkungsparameters γ mit dem χ -Wert ändern: α ist um so kleiner und β um so größer, je größer χ , d.h. je schlechter das Lösungsmittel ist. Der Entropie-Term α war bei den untersuchten Polymerisat-Lösungsmittel-Systemen nahezu eine lineare Funktion des Enthalpie-Terms β . Für $\beta = 0$, d.h. für verschwindende Quellungswärme, war $\alpha \approx 1/2$. Dieses Verhalten war von Huggins vorausgesagt worden.

Die Systeme Polystyrol/Äthylbenzol und Polymethylmethacrylat/Methylisobutyrat erwiesen sich als fast athermisch. Hier gilt näherungsweise die Wertekombination $\alpha = 1/2$; $\beta = 0$. Das athermische Verhalten entsprach den Erwartungen, da die gewählten Lösungsmittel den Baueinheiten der Polymerisate am ähnlichsten sind und deshalb als indifferent bezeichnet werden können. Bei Lösungsmitteln, die besser sind als das indifferenten, war die Quellungswärme negativ, bei schlechteren dagegen positiv. In einigen Systemen war der γ -Parameter konzentrationsabhängig.

Diffusion in konzentrierten hochmolekularen Lösungen

G. Rehage und O. Ernst, Aachen

Die Diffusionskoeffizienten des Polystyrols in verschiedenen Lösungsmitteln wurden mit Hilfe eines Interferometers bei mehreren Temperaturen bis zu Konzentrationen von 30–40 Gewichtsprozenten des Polymerisates bestimmt. In Chlorbenzol, Toluol und Äthylbenzol nahm der Diffusionskoeffizient mit steigender Polystyrolkonzentration stark zu und durchlief in einigen Fällen ein Maximum. Beim Cyclohexan dagegen nahm er mit steigender Konzentration des Polymerisates zunächst ab, durchlief ein Minimum und stieg dann wieder an.

Cyclohexan bildet als schlechtes Lösungsmittel mit Polystyrol unterhalb 27°C eine Mischungslücke. Die kritische Entmischungskonzentration stimmte mit der Konzentration des Minimums in der Diffusions-Konzentrationskurve überein. Dieses Ergebnis bestätigt eine allgemeine thermodynamische Überlegung.

[22] Erscheint demnächst ausführlich in Z. Metallkunde.