

(s. Abb. 2). Bei dieser Verbindung beträgt die Kopplungskonstante J_{12} nur ≈ 3 Hz. Dieser Wert, der der Signalaufspaltung von H(1) entnommen wurde, entspricht einer Kopplung zwischen axial- und äquatorial-ständigen Protonen. Da aus der Größe der Kopplungskonstanten J_{23} die axiale Anordnung des Protons an C-2 folgt, muß H(1) äquatorial stehen. Die Größe der übrigen Kopplungskonstanten weist auf die axiale Stellung der Protonen an C-3 und C-4 hin. Die Methylsignale der drei *O*-Acetylgruppen sind getrennt wie bei der Tri-*O*-acetylcellulose; eine Zuordnung steht noch aus. Somit wird die bisher angenommene Struktur der Amylose — α -glycosidisch verknüpfte Glucoseeinheiten — durch das ^1H -NMR-Spektrum bestätigt.

Entsprechend hervorragend aufgelöste und analysierbare ^1H -NMR-Spektren erhielten wir für 2,3,6-Tri-*O*-benzoylcellulose und -amylose mit Polymerisationsgraden von 100 bis 200.

Für all diese Polysaccharid-Derivate sind bei Polymerisationsgraden von mehr als 1000 (Mol.-Gew. $> 500\,000$) in den Spektren die Signale sämtlicher Ringprotonen immer noch ge-

trennt; jedoch sind sie so verbreitert, daß die einzelnen Kopplungskonstanten nicht mehr bestimmt werden können.

Die ^1H -NMR-Spektren anderer Polysaccharid-Derivate — wie die von Dextran, Mannan und Pullulan — sind in ähnlicher Weise zu analysieren. Das Spektrum von Tri-*O*-benzoylpullulan (Verknüpfungsart α -1,4 : α -1,6 im Verhältnis 2 : 1) kann z. B. direkt als Überlagerung der Spektren der entsprechenden Amylose- und Dextran(α -1,6)-derivate gedeutet werden.

Inzwischen ist es uns mit dieser Methode der Spektrenanalyse gelungen, ein aus biologischem Material isoliertes, unbekanntes Polysaccharid (ca. 2–3 mg) über das Tri-*O*-benzoyl-Derivat mit Hilfe von Vergleichsspektren als Cellulose zu identifizieren. ^1H -NMR-Untersuchungen haben sich somit als wichtigstes Hilfsmittel zur Strukturaufklärung von Polysacchariden erwiesen.

Eingegangen am 30. Juli 1969 [Z 71]

[*] Dr. H. Friebolin, Dr. G. Keilich und Dipl.-Chem. E. Siefert
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg/Br., Stefan-Meier-Straße 31

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Innere Oxidation und verwandte Erscheinungen in Legierungen

Von J. L. Meijering^[*]

In einigen Metallen (z. B. Ag, Cu, Ni, Fe) ist Sauerstoff einigermaßen löslich. Enthält ein solches Grundmetall (A) eine geringe Menge eines unedleren Elements (B) in fester Lösung, dann wird Sauerstoff bei vielen dieser Kombinationen schneller nach innen diffundieren als B nach außen, und das B-Oxid wird dann nicht an der Oberfläche gebildet, sondern im Innern der Probe. Die Grenze der inneren Oxidation (zwischen A—BO und A—B) ist meist ziemlich scharf. Ihre Tiefe wächst mit der Quadratwurzel der Zeit.

Beim Erhitzen von z. B. Al-haltigem Nickel (1% Al) tritt äußere und innere Oxidation ein. Die innere oxidierte Zone befindet sich dabei unter einer Zunderschicht, die größtenteils aus NiO besteht. In einigen Fällen (z. B. Pd mit 70 Atom-% Cu) kann in der Zunderschicht und im Innern der Probe das gleiche Oxid entstehen, hier Cu_2O ^[1]. Dies hängt u. a. damit zusammen, daß das Löslichkeitsprodukt von Cu_2O in Pd relativ groß ist, wodurch die Grenze recht unscharf wird.

Das Löslichkeitsprodukt des Oxids ist von großer Bedeutung für den Dispersionsgrad. Je kleiner der Unterschied der Sauerstoffaffinität zwischen B und A ist, desto größer ist die Löslichkeit des Oxids, und desto mehr kann es agglomerieren. In Silber bleiben die stabilen Oxide MgO, BeO und Al_2O_3 beinahe molekulardispers, wie aus Messungen der Gitter-

parameter und des elektrischen Widerstands^[2] sowie aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen^[3] hervorgeht. Das feindisperse Oxid verursacht bei der inneren Oxidation von u. a. Ag—Mg- und Cu—Be-Legierungen eine beachtliche Härtung. Durch Ausscheidungshärtung oder Kaltwalzen kann man Silber- und Kupferlegierungen eine vergleichbare Härte erteilen, die durch nachträgliches Erhitzen auf 400 °C aber schon verlorengeht, während die Oxidationshärte bei 800–950 °C erst hervorgerufen wird. Praktische Anwendungen liegen auf dem Gebiet der elektrischen Kontakte^[4].

Bei größeren Konzentrationen des Elementes B werden öfter innere Oxidhäute zwischen den Oxidteilchen gebildet. Regelmäßige Schwankungen in der Oxidkonzentration können durch Störungen in der Reaktionsbilanz an der Oxidationsgrenze zustandekommen. Diese Störungen können durch Änderungen des Sauerstoffdrucks oder der Temperatur hervorgerufen werden, oder auch durch eine spezielle Geometrie der Probe^[5].

Neben der inneren Oxidation gibt es derartige Erscheinungen auch mit Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff usw. Neuerdings ist die innere „Auridierung“ von magnesiumhaltigem Blei dazugekommen^[6]. Diese beruht auf der schnellen Diffusion des Goldes durch das Bleigitter und auf seiner relativ großen Affinität für stark elektropositive Metalle.

[GDCh-Ortsverband Münster, am 30. Juni 1969] [VB 211]

[*] Prof. Dr. J. L. Meijering
Laboratorium voor algemene en anorganische Scheikunde
Technische Hogeschool
Delft, Julianalaan 136 (Niederlande)

[1] D. E. Thomas, Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 191, 926 (1951); C. Wagner, Corrosion Sci. 8, 889 (1968).

[2] J. L. Meijering u. M. J. Druyvesteyn, Philips Res. Rep. 2, 81, 260 (1947).

[3] L. S. Darken, Trans. Amer. Soc. Metals 54, 600 (1961); R. A. Bosch, F. V. Lenel u. G. S. Ansell, ibid. 57, 960 (1964).

[4] H. Spengler u. M. Dihlmann, Metall 22, 694 (1968).

[5] J. L. Meijering, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 824 (1959).

[6] J. M. Hooijer u. J. L. Meijering, Acta metallurg., im Druck.