

Das Gerät ist für einen Frequenzbereich von 3–300 Herz ausgelegt. Das Zellnullpotential ist von + 0,5 bis –1,0 V variierbar, d. h. bei einem Amplitudenbereich von 2,5 V können Oxydations- und Reduktionspotentiale zwischen + 0,5 und –3,5 V gemessen werden. Die Bezugselektrode liegt an Erde. 10 mm Bildhöhe entsprechen bei höchster Verstärkung  $4 \cdot 10^{-2} \mu A^7$ .

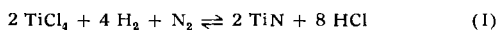
W. LÜTTKE und H. MARSEN, Freiburg: *Spektroskopische Untersuchung der Struktur einiger Acyloine* (vorgetr. von W. Lüttke).

Wie Cramer und Mitarbeiter sowie Mathes, Klein und Sauer-milch feststellten, verhält sich das  $\alpha$ -Pyridoin in seinen chemischen Reaktionen wesentlich anders als die meisten sonstigen Acyloine; es ist z. B. sehr leicht oxydierbar und zeigt keine Carbonyl-Reaktionen. Diese Beobachtungen machen für das Pyridoin eine Endiol-Struktur I wahrscheinlich. Mit Hilfe vergleichender Ultra-rot-, Ultraviolett- und Dipol-Messungen konnte nun nachgewiesen werden, daß dem Pyridoin in der Tat die durch doppelte Chelation stabilisierte Struktur I zukommt, während die übrigen untersuchten Acyloine (darunter das Furoin) in der Ketoform II vorliegen.

Die Ausnahmestellung des Pyridoins, insbesondere gegenüber dem Furoin, hat ihren Grund in der stark ausgeprägten Proton-Acceptor-Fähigkeit des Stickstoff-Atoms im Pyridin-Ring, die dem Sauerstoff-Atom im Furan-Ring fehlt. Dies wird durch neue vergleichende UR-Messungen der Hydroxyl-Absorption des Phenols in verschiedenen Lösungsmitteln belegt.

A. MÜNSTER, Frankfurt/M.: *Oberflächenschichten aus hochschmelzenden Titan-Verbindungen*.

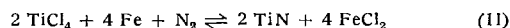
Auf hochoberhitzten Oberflächen kann man nach:



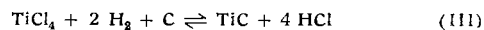
Titannitrid abscheiden. Als Träger diente bei den älteren Untersuchungen (soweit Angaben vorliegen) Wolframdraht; als Reaktionstemperatur wird 1100–1700 °C angegeben. Die ther-

<sup>7)</sup> Eine ausführlichere Beschreibung des Polarographen erscheint a. a. O.

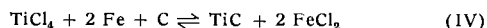
modynamische Rechnung zeigt, daß das Gleichgewicht (I) noch bis herab zu etwa 500 °C günstig für die Nitrid-Bildung liegt. Es gelang, noch bei 650 °C zusammenhängende Schichten aus TiN zu erhalten. Bei der Verwendung von Eisen als Grundmaterial spielt die Reaktion



eine bedeutsame Rolle. Diese Reaktion konnte auch isoliert ausgeführt werden. Das Gleichgewicht verschiebt sich (im Gegensatz zu (I)) mit steigender Temperatur nach links. Durch geeignete Reaktionsführung gelingt es, porenfreie Schichten zu erhalten, deren Dicke, je nach den Bedingungen, zwischen einigen  $\mu$  und ca. 100  $\mu$  liegt. Die Schichten bestehen, unabhängig von der Herstellungstemperatur, im wesentlichen aus stöchiometrischem TiN. Sie zeigen metallisches Aussehen und messinggelbe Farbe: unter bestimmten Bedingungen sind sie völlig glatt und glänzend. Die Mikrohärtigkeit der Schichten beträgt ca. 1400 kg/mm<sup>2</sup>. Trotzdem zeigen sie eine außerordentliche Haftfestigkeit und Deformierbarkeit sowie eine hervorragende Ölhafte. Die Schichten sind sehr korrosionsbeständig (insbes. gegen HCl). Bei dünneren Schichten (einige  $\mu$  Dicke) setzt an der Luft oberhalb 500 °C langsame Oxydation ein. Die Gitterkonstante des TiN wurde an aufgewachsenen Schichten zu  $a = 4,235 \pm 0,001$  bestimmt. Die Schichten besitzen eine Textur, die durch das Grundmaterial bestimmt wird und nach außen abklingt. Bei induktiver Beheizung der Probe bildet sich außen eine neue Textur aus, die von der durch das Grundmaterial bedingten verschieden ist. Die Ursache dieser Erscheinung konnte noch nicht geklärt werden. Verwendet man Gußeisen (Grauguß) als Grundmaterial, so erhält man dichte Schichten aus Titancarbid entsprechend den Bruttoreaktionen



und



Diese Gleichgewichte zeigen eine analoge Temperaturabhängigkeit wie (I) und (II). Die unter der Schicht liegende Zone des Grundmaterials wird bei der Bildung von TiC weitgehend entkohlt. Die TiC-Schichten besitzen eine Mikrohärtigkeit von ca. 1800 bis 1900 kg/mm<sup>2</sup>, große Haftfestigkeit und chemische Widerstandsfähigkeit, dagegen keine Textur. Die Gitterkonstante des TiC wurde zu  $a = 4,314 \pm 0,002$  bestimmt. [VB 479]

## Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft

25. und 26. April 1953 in Erlangen

Vor einem Jahre feierten die Naturwissenschaftler der ganzen Welt den 40. Jahrestag der Entdeckung der Röntgenstrahlbeugung an Kristallen durch Max von Laue. Aus diesem Grund stand die im zweijährigen Turnus stattfindende Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde unter dem Leitwort: 40 Jahre Struktur-forschung. In seinem einleitenden Vortrag unterstrich der Sektionsleiter, Prof. G. Menzer, München, die Bedeutung des v. Laueschen Ergebnisses und gab einen Überblick über die Entwicklung der Struktur-forschung, besonders in den vergangenen 10 bis 15 Jahren.

Daß die Kristallstruktur-forschung heute vornehmlich mit hochkomplizierten Problemen zu arbeiten hat, ist natürlich auf die reine Methodik nicht ohne Einfluß geblieben. Fourier- und Patterson-Analysen und -synthesen sind heute das mächtigste Forschungsinstrument des reinen Struktur-forschers. Eine komplette Fourier-Analyse einer Struktur setzt neben der Kenntnis der Streuamplituden der Röntgeninterferenzen auch die Kenntnis ihrer Phasen voraus, die leider nicht gemessen werden können. Die Patterson-Analyse benötigt dagegen die Phasen nicht, liefert aber dafür nur die auf einen Punkt zusammengefalteten Umgebungsfunktionen aller Streuelektroden, d. h. die Patterson-Analyse gibt bestenfalls nur die Abstände aller Atome mit ihren Raumrichtungen, nicht aber die Struktur selbst. Die Lösung des Struktur-problems läuft also darauf hinaus, die Patterson-Analyse eines Kristallbeugungsbildes wieder zu entfalten. Ist diese Entfaltung gelungen, so ist die Frage wichtig, ob dieses Ergebnis eindeutig ist oder nicht. Verschiedene Kristallstrukturen, die das gleiche Patterson-Diagramm (also auch Beugungsbild) liefern, werden homometrisch genannt.

Der Frage der Vorzeichenbestimmung bei der Fourier-Analyse zentrosymmetrischer Kristalle und der Interpretation (= Entfaltung) des Patterson-Diagramms wurde eine besondere Sitzung gewidmet. Prof. W. Nowacki, Bern, gab einen modernen allgemeinen Überblick über die Verfahrenstechnik der Entfaltung von Patterson-Diagrammen. – In einer weiteren Sitzung wurden die homometrischen Strukturen besprochen. Prof. C. Hermann, Marburg,

und Dr. S. N. Bagchi, Calcutta, berichteten über zwei Verfahren zur Auffindung homometrischer Strukturen. Ersterer benutzt dazu das Babinetsche Prinzip der Optik, mit dessen Hilfe er unter Benutzung einiger gruppentheoretischer Überlegungen Wege angeben kann, die zu homometrischen Strukturen führen. Letzterer wandte das Faltungstheorem der Laplace-Transformation an, für das sich die Bedingungen für homometrische Strukturen sehr leicht angeben lassen. – In der gleichen Sitzung berichtete Dr. R. Hosemann, Berlin, über die Eindeutigkeit der Kristallstrukturbestimmung. Er wies nach, daß bei zentrosymmetrischen Strukturen für endliche Kristalle eine eindeutige Strukturanalyse dann möglich wäre, wenn man die Intensitätsverteilung beliebig genau messen könnte. Diese Voraussetzung ist für die Praxis zwar nicht erfüllt, jedoch läßt sich für sehr kleine Kristalle mit Idealbau zeigen, daß die Messung der Reflexverschiebungen durch die Strukturamplitude eine eindeutige Lösung der Vorzeichenfrage erlaubt.

Auch spezielle Probleme der Strukturanalyse kamen zur Sprache. Dr. H. Müller, Frankfurt, machte durch eine Patterson-Analyse wahrscheinlich, daß von den beiden Struktur-vorschlägen für das Tricalciumsilicat der von Jefferey ausgearbeitete wahrscheinlich ist. Dr. Jumpertz, Bonn, führte eine nochmalige Fourier-Analyse an Diamant und Zinkblende durch, um damit die noch strittige Raumgruppenfrage zu lösen, die nur durch die Feinheiten der Valenzelektronen entschieden werden kann.

Der Vortrag von Dr. K. Schubert, Stuttgart, befaßte sich mit neuen Ergebnissen der Kristallchemie der Legierungen. Bekanntlich kann man die Brillouin-Zonen – das sind Bereiche verbotener Energie und damit auch Bereiche verbotener Wellenlänge (de Broglie-Beziehung) für die Elektronen – so deuten, daß solche Wellenlängen (Energien) für die Elektronen nicht auftreten können, die der Bragg'schen Gleichung genügen, d. h. an den Netzebenen in den Außenraum reflektiert werden. Da die Elektronen wegen des Pauli-Prinzips auch ohne Temperaturaktivierung bereits sehr hohe Energiestufen besetzen, ist die Energieverteilung der Elektronen ziemlich temperaturunabhängig durch die sog. Fermi-Kugel gegeben. Die verbotenen Energiebereiche bilden

Brillouin-Körper, die der Kristallsymmetrie entsprechen. Bei Metall-Legierungen einer Valenzelektronenarmen und -reichen Komponente hat man nun die Möglichkeit, die Valenzelektronenzahl je Atom zu verändern (Änderung des Radius der Fermi-Kugel), und es läßt sich zeigen, daß Strukturänderungen dann auftreten, wenn eine Berührung oder Überlappung des Brillouin-Körpers durch die Fermi-Kugel stattfindet.

So kann man bei verschiedenen Beispielen wahrscheinlich machen, daß eine tetragonale Verzerrung eines kubischen Gitters durch eine 2-seitige Überlappung eines würfelförmigen Brillouin-Körpers, ähnlich die orthorhombische Verzerrung durch eine zwei-seitige Überlappung eines hexagonalen Brillouin-Körpers gedeutet werden kann. Das Achsenverhältnis in Abhängigkeit von der Valenzelektronenzahl je Atom kann in vielen Fällen auf diese Weise erklärt werden. Eine weitere Möglichkeit für den Kristall, die ungünstige Überlappung der Brillouin-Körper zu umgehen, ist die Lückenbildung im Gitter, wie sie z. B. die komplizierten Lückenstrukturen einiger im Prinzip raumzentrierter Gitter aufweisen. Diese einfache Vorstellung ist natürlich deswegen idealisiert, weil sie die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander vernachlässigt. Diese ergeben Gebiete größerer Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen im Kristall, also gitterartige Anordnungen der Valenzelektronen. Für die Raumverteilung der Valenzelektronen lassen sich gewisse Bedingungen ableiten, die bestimmte Konfigurationen wahrscheinlich machen. Der Vortrag diskutierte diese Vorstellung für den Diamant, Graphit und viele andere Strukturen. Diese noch im Anfangsstadium befindliche Entwicklung der Erklärung der vielen komplizierten Legierungsstrukturen scheint ein sehr verheißungsvoller Anfang für eine endgültige Klärung der Kristallchemie der Legierungen zu sein.

Es wurden noch einige experimentelle und spezielle Vorträge gehalten, die aber vorwiegend für den reinen Kristallographen von Bedeutung sind und deshalb hier nicht besonders besprochen werden sollen. Die anregenden Diskussionen nach allen Vorträgen, bewiesen eine große Resonanz, so daß der Tagung als Ganzes ein guter Erfolg beschieden war. Es wäre wünschenswert, daß sich auf künftigen Tagungen der Sektion für Kristallkunde nicht nur der relativ kleine Kreis der Fachwissenschaftler, sondern auch die interessierten Wissenschaftler der verwandten Fachgebiete (Chemiker, Physiker und Physikochemiker) träfen. H. J. [VB 477]

### Verein der Textilchemiker und -Coloristen

Hauptversammlung; Bad Kissingen, 30. April bis 2. Mai 1953

Aus dem Vortragsprogramm:

P. ALEXANDER, London: Über Brückenbildungen bei Faserstoffen. Die gesundheitsschädigende Wirkung von einigen hierfür verwendeten Chemikalien.

Die Bildung neuer Querbrücken in Wolle erkennt man an der verringerten Löslichkeit der oxydierten Faser in Ammoniak und der herabgesetzten Superkontraktion in Lithiumbromid und Natriumbisulfid. Der Mechanismus der Vernetzungsreaktionen folgender Verbindungen mit Proteinen wird diskutiert: Formaldehyd, Epoxyde, Äthylenimine, Senfgas, Stickstofflost, Diäthylthiocarbamat, 1,5-Difluor-2,4-dinitrobenzol, Mesyloxy-Verbindungen, Isocyanate, Divinylsulfon. Auf Grund der Arbeiten von Haddow ergab sich, daß bifunktionelle Stickstofflose das Wachstum von Zellen verzögern und gleichzeitig cancerogen sind. Das gleiche gilt für bifunktionelle Epoxyde und Äthylenimine. Biologisch sehr aktiv sind die Mesyloxy-Verbindungen, z. B. das Methansulfonyloxy-Derivat des Butans. Biologisch inaktiv sind die folgenden Vernetzungsmittel: Diisocyanate, Isocyanat-Abspalter, Chloräther, 1,5-Dihalogen-2,4-dinitrobenzol-Derivate, Epichlorhydrin, Divinylsulfon, Natriumdiäthylthiocarbamat, Kaurit 140, Dimethylol-harnstoff.

W. JUSTUS, Leverkusen: Über das Färben bei Temperaturen über 100 °C.

Im Druckbecher befindet sich das zu färbende Material in Stahlkörbechen und wird von außen magnetisch bewegt. Die Farbstoffaufnahme von Reyon, Baumwolle, Viscose und Wolle wurde bis zu 130 °C untersucht und gezeigt, daß durch den Rückgang der Quellung bei höheren Temperaturen Spinnkuchen aus Reyon gleichmäßiger gefärbt werden. Zum Schutz der substantiven Farbstoffe muß der pH-Wert reguliert werden oder es müssen Sauerstoff-abspaltende Mittel zugesetzt werden. Eingehende Untersuchungen über die Schädigung der Wolle durch Naßfestigkeitsmessungen ergaben ein optimales pH-Gebiet zwischen 3 und 6,5 und eine maximale Temperatur von 110 °C.

H. ZAHN, Heidelberg: Über die Bestimmung der Amino-Endgruppen in Polyamidfasern.

Die Zahl der Amino-Gruppen in Perlon und Nylon wurde durch Umsetzung mit 2,4-Dinitrofluorbenzol und Colorimetrie des gelb

gefärbten DNP-Polyamids (in Propargylalkohol gelöst) bestimmt und mit Daten verglichen, welche durch Titration erhalten worden waren. Die DNFB-Methode ist genauer und spezifischer als die bisherigen Methoden. Modellversuche wurden an Mono-benzoyl-hexamethyldiamin, Mono-adipoyl-hexamethyldiamin, Adipoyl-bis-hexamethyldiamin und Bis-adipoyl-hexamethyldiamin als kristallisierten Oligomeren des Poly-hexamethylen-adipinamids ausgeführt. Diese Oligomeren zeigen im Röntgenogramm dieselben paratropen Röntgenreflexe wie das Polymere. Zusätzlich treten Basisreflexe auf.

H. RATH, Reutlingen: Zur Reaktionsweise von Schwefel-Farbstoffen und Schwefel-Färbungen.

Beim Lösen der Schwefel-Farbstoffe mit Na<sub>2</sub>S werden Disulfid-Bindungen gespalten und bei der Oxydation wieder regeneriert. Die freien Thiophenolat-Gruppen konnten mit mono- und bifunktionellen Reagenzien zu Thioäthern und Bis-thioäthern umgesetzt werden. Es eigneten sich quaternierte Verbindungen von Halogen-Derivaten, z. B. N,N'-Äthylen-bis-dimethyl-phenyl-ammoniumbromid. Diese spalten in der Hitze das reaktionsfähige Dihalogenid wieder ab. Auch substituierte Diäthylenharnstoffe eignen sich für die Reaktion. Eine bifunktionelle Umsetzung mit den Thiophenolat-Gruppen führt im Vergleich zu einer monofunktionellen Reaktion zu vorteilhafteren Echtheiten der Schwefel-Färbungen auf der Faser, was durch Auslaufproben gezeigt wird. Die Chinonimin-Farbstoffe verhalten sich gegen die Halogen-Derivate indifferent. Z. [VB 478]

### GDCh-Ortsverband Marl

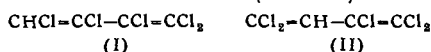
am 15. April 1953

A. ROEDIG, Würzburg: Höhere aliphatische Polychlor-Verbindungen und ihre Cyclisierungsprodukte.

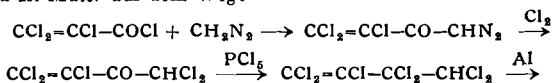
Vortrag berichtet über den Stand seiner Arbeiten zur Synthese und Konstitutionsbestimmung von höheren aliphatischen Polychlor-Verbindungen<sup>1)</sup>.

Die zur Darstellung von Polychlor-polyenen und deren Cyclisierungsprodukten verwendete aufbauende Dechlorierung von Polychlor-olefinen mit reaktiver CHCl<sub>3</sub>- und CCl<sub>3</sub>-Gruppe mittels Al oder Cu in organischen Lösungsmitteln ist, unter erheblicher Verbesserung der Ausbeuten, auch mit NaJ in Aceton nach Art der Finkelsteinschen Reaktion<sup>2)</sup> möglich.

Zur Unterscheidung von Ketten- oder Ringstruktur bei Polychlor-Verbindungen ist die Reduktion mit Zn in Alkohol brauchbar, die bei rein aliphatischen Verbindungen zu Polyacetylenen führt. Diese Methode eignet sich in manchen Fällen auch zur Ortsbestimmung von einzelnen H-Atomen in polychlorierten Ketten, z. B. bei dem durch Kondensation von Trichloräthylen erhältlichen Pentachlorbutadien (I oder II).

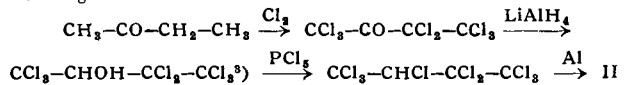


Pentachlorbutadien aus Trichloräthylen sowie ein mit A. Kling und R. Maier auf dem Wege



dargestelltes Produkt mit definierter End-Stellung des H liefern bei der Reduktion Diaacetylen.

Dagegen führt die Zn-Behandlung bei einem durch die Reaktionsfolge



erhaltenen Pentachlorbutadien mit Mittel-Stellung des H zu ausschließlicher Bildung von Vinylacetylen.

Polychlor-polyene besitzen theoretisches Interesse, weil sie den Effekt der sterischen Mesomeriebehinderung vielfach in deutlich abgestufter Weise erkennen lassen<sup>4)</sup>. So stimmen die beiden Pentachlorbutadiene I und II wohl im Siedepunkt und in der Dichte, nicht aber im Brechungsindex überein. Aus den unterschiedlichen Exaltationen der Molekularrefraktionen (0,37 für I und 0,86 für II) sowie aus der Rotverschiebung der Lichtabsorption von II ( $\lambda_{\text{max}}$  265 mμ) gegenüber I ( $\lambda_{\text{max}}$  250 mμ) ist auf eine erheblich größere Störung der Konjugation bei I zu schließen, was auf Grund von Modellbetrachtungen und theoretischen Überlegungen verständlich ist. R. [VB 465]

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 64, 566 [1952].

<sup>2)</sup> H. Finkelstein, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 1528, 1533 [1910].

<sup>3)</sup> M. Gelger, E. Usteri u. Ch. Gräner, Helv. Chim. Acta 34, 1335 [1951].

<sup>4)</sup> Vgl. diese Ztschr. 66, 267 [1953].