

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 zweizeitige 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 Vortr. 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 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 hier für 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 Natriumbisulfit. 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 Stickstofflostes 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, Natriumdiäthyl-dithiocarbamat, Kaurit 140, Dimethylol-harnstoff.

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

Im Druckbecher befindet sich das zu färbende Material in Stahlkörbchen 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-hexamethylenediamin, Mono-adipoyl-hexamethylenediamin, Adipoyl-bis-hexamethylenediamin und Bis-adipoyl-hexamethylenediamin als kristallisierten Oligomeren des Poly-hexamethylenadipinamids 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 Na₂S werden Disulfid-Bindungen gespalten und bei der Oxydation wieder regeneriert. Die freien Thiophenolat-Gruppen könnten 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 476]

GDCh-Ortsverband Marl

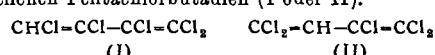
am 15. April 1953

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

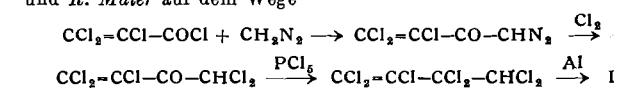
Vortr. berichtet über den Stand seiner Arbeiten zur Synthese und Konstitutionsbestimmung von höheren aliphatischen Polychlor-Verbindungen¹.

Die zur Darstellung von Polychlor-polyenen und deren Cyclisierungsprodukten verwendete aufbauende Dechlorierung von Polychlor-olefinen mit reaktiver CHCl₂- und CCl₄-Gruppe mittels Al oder Cu in organischen Lösungsmitteln ist, unter erheblicher Verbesserung der Ausbeuten, auch mit NaJ in Aceton nach Art der Finkelsteinschen Reaktion²) 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).

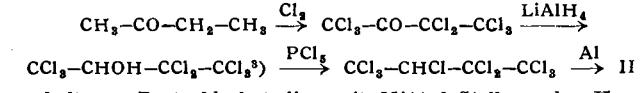


Pentachlorbutadien aus Trichloräthylen sowie ein mit A. Kling und R. Maier auf dem Wege



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

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 lassen⁴). 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 ($\lambda_{\text{max}} 265 \text{ m}\mu$) gegenüber I ($\lambda_{\text{max}} 250 \text{ m}\mu$) 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]

¹) Vgl. diese Ztschr. 64, 566 [1952].

²) H. Finkelstein, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1528, 1533 [1910].

³) M. Geiger, E. Usteri u. Ch. Gränacher, Helv. Chim. Acta 34,

1335 [1951].

⁴) Vgl. diese Ztschr. 65, 267 [1953].