

Raman-Spektroskope

S. BHAGAVANTAM, Waltair (Indien): *Untersuchungen von Molekülstrukturen durch Raman-Effekt.*

Die Erniedrigung von C=O-Frequenzen im Falle einer Wasserstoff-Brückenbindung ist bekannt. Genauere Betrachtungen ergaben, daß gleichzeitig die Frequenz benachbarter C—C-Bindungen erhöht wird. Es wird daher vorgeschlagen, bei Raman-Untersuchungen der C=O-Gruppe den benachbarten Bindungen erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken.

H. L. WELSH, Toronto: *Raman-Spektroskopie hoher Auflösung in Gasen.*

Durch eine besondere stark wassergekühlte Quecksilber-Lampe und die Anordnung von Multireflexions spiegeln im Raman-Rohr ist es möglich, die Intensität des gestreuten Lichts so zu erhöhen, daß Spektren von Gasen bei niedrigen Drucken und mit hoher Auflösung aufgenommen werden können.

M. HARRAND, Paris: *Untersuchungen von Raman-Intensitäten im Zusammenhang mit Konjugationen.*

Die Intensitäten der Raman-Linien, die durch Doppelbindungen hervorgerufen werden, steigen erheblich an, wenn sich diese in Konjugation befinden. Substituiert man (als Beispiel Zimtsäure) mit gesättigten Radikalen, so ist die Größe der Intensitätserhöhung stark abhängig von der Stellung des Substituenten.

S. FÉNÉANT, Paris: *Untersuchung der C=O-Frequenz der reinen und gelösten Essigsäure.*

Aus dem Auftreten von drei C=O-Banden mit den Frequenzen 1715, 1760 und 1670 cm⁻¹ schließt Vortragende auf das Vorliegen von zwei dimeren Formen der Essigsäure, bei denen die beiden Molekeln durch eine bzw. zwei Wasserstoff-Brücken aneinander gebunden sind. Die Vermutung wird bestätigt durch das Verhalten der Intensität der Banden in Abhängigkeit von der Temperatur und der Natur des Lösungsmittels.

Internationale Föderation Textilchemischer und Coloristischer Vereine

17. - 19. 9. 1958 in Luzern

Die Internationale Föderation Textilchemischer und Coloristischer Vereine wurde 1951 neu gegründet und steht unter dem Präsidium von Dr. H. Ris, Basel. Sie umfaßt folgende Landesverbände:

Association des Chimistes de l'Industrie Textile, Paris (Präsident: Prof. F. Maillard, Paris); Associazione Italiana di Chimica Tessile e Coloristica, Mailand (Präsident: Dr. L. Sessa, Mailand); Verein der Textilchemiker und Coloristen, Deutschland (Präsident: Prof. Dr.-Ing. E. Elöd, Badenweiler); Nederlandse Vereniging voor Textiel-Chemie, Holland (Präsident: Ing. Chim. E. C. M. Louis A. Driessen, Hengelo); Verein Österreichischer Textil-Chemiker und Coloristen, Österreich (Präsident: Prof. Dr. H. Perndanner, Wien); Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen, Schweiz (Präsident: Dr. E. A. Krähenbühl, Basel).

Am Kongreß nahmen 700 Personen aus 10 Ländern teil.

JEAN MEYBECK, Mülhausen: *Beitrag zur Strukturuntersuchung der Viscosefasern. Anwendung zur Ermittlung der Streifigkeitsursachen beim Färben.*

Mit Hilfe der Untersuchungsmethode von N. Iwanow und J. Meybeck kann man das Eindringen von Farbstoffen längs zur Faserichtung kinetisch studieren. 60 µ lange Faserabschnitte von Zellwolle und Rayon werden unter genauer Einhaltung von Konzentration, Temperatur und Zeit so gefärbt, daß der Farbstoff auf beiden Schnittflächen freien Zutritt hat. Auf den Penetrationskurven ist auf der Abszisse die Eindringtiefe in µ, auf der Ordinate der %-Satz der Fasern aufgetragen, die weniger weit eingedrungen sind als der zugehörige Abszissenwert. Verschieden stark verstreckte Viscosefasern geben die gleichen Penetrationskurven. Gedämpfte Faserproben zeigen eine geringere Penetration. Eingehend wurde die Kinetik der Diffusion von Direktthimbleblau bei drei Qualitäten Viscosefaser untersucht. Mit der Mikroglasskammer von N. Iwanow kann man eine Färbung an einer einzelnen Faser mikroskopisch verfolgen.

E. ELÖD, Badenweiler: *Zur Kenntnis der Mikrostruktur von Chemiefasern.*

Die Elödsche Abschälmethode für Chemiefasern wird an neuen schrägbeleuchteten Querschnittsbildern erläutert. Besonders wurde auf die kraterförmige Einbuchtung des Kerns der gequollenen Querschnitte hingewiesen. Dieser Effekt beruht auf der

J. WAGNER, Graz: *Beitrag zur Struktur des Methylnitrits.*

Die Intensität der für die Nitrit-Gruppe charakteristischen Raman-Linien zeigt einen deutlichen Temperatureinfluß. Dieses Verhalten wird, gestützt auf Modellrechnung und Befund der Elektronenbeugung, versuchsweise auf die Ausbildung einer inneren Wasserstoff-Brücke in der cis-Form zurückgeführt.

Mikrowellen

M. DAVIES und A. H. PRICE, Aberystwyth (Wales): *Dielektrische Absorption in Lösungen von Aminen zwischen 10⁴ und 10⁸ Hz.*

Die untersuchten Substanzen, mono-, di-, tri-Benzylamin, di-, tri-Äthylamin usw., zeigen in mehreren Fällen den Debye-Beziehungen für Dipole entspr. Relaxationen in der Größe von 10⁻⁸ bis 10⁻⁹ sec. Im Triäthylamin wurde eine Resonanz-Absorption mit einer Zeitkonstante von 1·10⁻⁸ sec gefunden, die entsprechend der bekannten NH₃-Absorption bei 3·10¹⁰ Hz als Inversionsfrequenz gedeutet wird.

Theorie der Spektren

H. W. THOMPSON, R. L. WILLIAMS, H. J. CALOMON, I. MILIS, J. PICKWORTH, D. R. J. BOYD, E. C. CRAINE, J. OVEREND und R. J. GRISENTHWAITE, Oxford: *Rotations-schwingungsbanden von vielatomigen Molekeln und Bestimmung von Rotationskonstanten.*

Mit Hilfe eines Gitterspektrometers mit Halbleiterphotozellen konnte eine Auflösung von 0,15 cm⁻¹ (bei 2500 cm⁻¹) erreicht werden. Es war so möglich, die Rotationskonstanten und Isotopieaufspaltung vieler Molekeln zu messen wie z. B. Wasserstoff- und Deuterium-halogenide, Methylhalogenide, COS, N₂O, Cyan, Diacetylen, Methylacetylen, Deutero-methylacetylen, Allen, Dimethylacetylen und Diazomethan.

—M. [VB 506]

Ausweitung des Kerns beim Quellen und der Ausrichtung der stark eingebuchteten Mantelzone. Schrägbeleuchtete Aufnahmen, von gequollenen Kupferreyon-Querschnitten waren weniger kontrastreich. Um die starke Querquellung zu ermöglichen, platzt die Mantelschicht in Segmente auf. Versuche mit einem Farbstoffgemisch aus grob-, mittel- und feindispersen Komponenten ergaben, daß die Mantelschicht von Viscosereyon die grobdispersen Teilchen nicht aufnimmt, während die Mantelzone von Kupferreyon diese bindet.

Vortr. ging kritisch auf eine Publikation von N. H. Chamberlain und M. P. Khera ein. Diese hatten behauptet, daß beim Abschälen von Cellulosehydrat-Fasern der Faserkern chemisch geschädigt wird. Versuche haben jedoch ergeben, daß die Reißfestigkeit, die Bruchdehnung und der durchschnittliche Polymerisationsgrad bei verschiedenen stark abgeschälten Rayonproben (Abschälgrade 0,4 bis 16,5 %) nicht verringert sind.

Kunstharze werden vom Faserkern stärker gebunden als von der Mantelschicht im Falle von Viscosefasern, bei Kupferreyon kehrt sich dieses Verhältnis um. Bei formalisierten Cellulosehydrat-Fasern wurde gefunden, daß die Mantelzonen der Viscosefasern weniger Formaldehyd enthalten als der Faserkern. Auch hier waren die Verhältnisse bei Kupferfasern umgekehrt. Vollständig acetylierte Viscosefasern werden von Chloroform bis auf die Mantelschicht aufgelöst. Auch bei Acetatreyon kann man die Mantelschicht ähnlich nachweisen. Die Kinetik der Quellung von Cellulosehydrat-Fasern wurde in einem Gemisch von Diglykol und Wasser bei verschiedenen Abschälgraden untersucht und Zusammenhänge mit der Beschaffenheit der Mantel/Kernstruktur gefunden.

J. WEGMANN, Basel: *Neuere Untersuchungen über die färbereischen Eigenschaften der Küpenfarbstoffe.*

Für das Aufziehen von Küpenfarbstoffen sind neben dem Elektrolytgehalt die Alkalinität und die Temperatur des Färbebades maßgebend. Vortr. hat für zahlreiche Küpenfarbstoffe graphische Darstellungen angefertigt, aus denen hervorgeht, wie die aufziehende Menge von der Natronlaugekonzentration, der Temperatur (zwischen 20 und 60 °C) und der Kochsalzkonzentration (0–40 g NaCl/l) abhängt. Zur Bestimmung des Verbrauchs der einzelnen Farbstoffe unter verschiedenen Bedingungen wurde die Flotte nach der Färbung genau auf das Ausgangsvolumen von 200 cm³ verdünnt und 10 cm³ davon mit einer Pipette mit feiner Ausflußöffnung in kräftigem Strahl unter die Oberfläche von 400 cm³ einer Lösung folgender Zusammensetzung ausgeblasen: 900 cm³ Wasser, 0,5 g Natriumhydroxyd, 75 cm³ 30proz.

Perhydrol, 25 cm³ Neolansalz P 10proz. Hierbei entstehen sehr klare kolloidale Lösungen des oxydierten Küpenfarbstoffes, welche sich mühelos gegen eine Vergleichslösung kolorimetrisch bestimmen lassen. Diese neue Methode der quantitativen Bestimmung von Küpenfarbstofflösungen wird allgemein empfohlen. Es wurde gefunden, daß sich Baumwolle und Viscose gegenüber den Küpenfarbstoffen sehr verschieden verhalten. So gibt es z. B. keine kalt färbenden Küpenfarbstoffe für Viscose, da alle diese Farbstoffe ihr Optimum bei höheren Temperaturen erreichen. Bei Baumwolle hängt dagegen die färbende Ausbeute viel weniger von der Temperatur ab und läßt sich außer bei ausgesprochenen IN-Farbstoffen durch Salzzusätze regulieren.

L. MARCOU, Paris: Anomalien bei der kolorimetrischen Bestimmung des pH -Wertes.

In Gegenwart oberflächenaktiver Stoffe wird das Farbumschlagsintervall der Indikatoren bis um mehr als 1 pH -Einheit verschoben. Außerdem verschoben oberflächenaktive Stoffe das Absorptionsspektrum der Farbstoffmolekeln. Entscheidend für die Wirkung ist der Ionencharakter sowohl des verwendeten Indikators als auch des Netzmittels. Bei der kritischen Konzentration der oberflächenaktiven Produkte, wo die Micellenbildung in Lösung beginnt, schlagen die Indikatoren um. So kann man die kritische Konzentration mit Hilfe von Pinacyanolchlorid bestimmen, welcher Farbstoff von Violett nach Blau umschlägt. Es wird angenommen, daß die Micellen des oberflächenaktiven Mittels die Indikatormolekeln peptisieren und dadurch weniger reaktionsfähig machen.

H. ZAHN und H. ZUBER, Heidelberg: Zur Kenntnis der chemischen Modifizierung der Naturseide¹⁾.

Um die Aminoend-Gruppen von Seidenfibroin festzulegen, wurde mit 2-Nitro-1-fluor-benzolsulfonsäure-(4)²⁾ 96 h bei 45 °C behandelt. Nach der Totalhydrolyse isolierte man O-(2-Nitro-4-sulfo-phenyl)-tyrosin. Das Filtrat wurde auf pH 8,4 eingestellt und an der Aluminiumoxydsäule getrennt. ϵ -Nitrosulfo-phenyl-Lysin und die freien Aminosäuren laufen durch, die Endgruppen-derivate von Aminosäuren bleiben als gelber Ring hängen. Man eluiert mit 1 n HCl. Gefunden wurden als Endgruppen Glycin und Alanin sowie eine dritte noch nicht identifizierte Aminosäure. Die Menge der Endgruppen läßt auf ein Kettengewicht zwischen 80000 und 100000 schließen. Die Endgruppenbestimmung mit 2-Nitro-4-sulfo-fluorbenzol wurde auch bei Insulin erprobt.

Zur Aufklärung, welche reaktionsfähigen Gruppen des Seidenfibroins mit bifunktionellen Gruppen reagieren können, wurde entbastete Seide mit o,o'-Difluor-m,m'-dinitro-phenylsulfon umgesetzt, bis die Millon-Reaktion auf freie Tyrosinphenol-Gruppen praktisch negativ geworden war. Gewichtszunahme der Faser, Titration des während der Reaktion abgespaltenen HF und die präparativ isolierte Menge an O,O'-(Dinitrodiphenylsulfon)-bityrosin sprechen dafür, daß 75 % der Tyrosin-Reste eine Brückenverbindung eingegangen sind. Daraus kann abgeleitet werden, daß die Tyrosin-Reste im nichtkristallinen Bereich konzentriert sind und daß die Tyrosin-Reste benachbarter Ketten jeweils räumlich nahe beieinander stehen. Auch aus zwei Molekeln Lysin und einer Molekel Difluor-dinitro-diphenylsulfon bildete sich im Seidenfibroin eine Brücke. Die vernetzte Faser geht in konz. Salzsäure erst nach mehr als 5 h in Lösung. Nach 40–100 h Einwirkungsdauer kann man mit Wasser Peptide ausfällen, welche außer der Tyrosin-Brücke Asparagin-, Glutaminsäure, Glycin, Alanin und Serin in gleichen Mengen enthalten. Durch Blockierung der Tyrosinphenole durch hydrophobe Reste bzw. Verknüpfung über eine Brücke gelingt es demnach, in einfacher Weise Peptide zu isolieren, welche Aminosäuren enthalten, die im ursprünglichen Fibroin in unmittelbarer Nachbarschaft des Tyrosins angeordnet waren. Die Isolierung von Peptiden aus den nichtkristallinen Bereichen und die Aufklärung ihrer qualitativen Zusammensetzung ist ein neuer Hinweis für die Annahme, daß die chemische Zusammensetzung der Polypeptidketten des Seidenfibroins in den kristallinen und nichtkristallinen Bereichen stark verschieden ist.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen zusammen mit AEG/Zeiss, Mosbach, ergaben, daß die Fibrillen von Seidenfibroin parallel angeordnet sind und eine bandartige Struktur aufbauen. Einzelne Bänder besitzen die Dicke einer einzelnen Fibrille von etwa 100 Å. Während man diese Bänder bei unbehandelter Seide durch längeres Behandeln im Starmix in Wasser in Einzelfibrillen auflösen kann, gelingt dies bei vernetzter Seide nicht mehr, da offensichtlich die Fibrillen in den Bändern miteinander vernetzt sind. Die vernetzte Seide verkürzt sich in konz. Salzsäure, Kupfer(II)-äthylendiamin u. a. um 60 bis

70 %. Nach dem Auswaschen kann man die kautschukelastische Faser wieder auf die ursprüngliche Länge dehnen und findet wieder das ursprüngliche Röntgenogramm.

H. EGLI, Sandoz: Eine chromatographische Methode zur Untersuchung der färbischen Eigenschaften saurer Wollfarbstoffe.

Das Ziehvermögen, die Ziehgeschwindigkeit und die Migration bedingen das sog. Egalisiervermögen. Diese Vorgänge werden beeinflusst von pH von Flotte und Material, Temperatur, Salz und anderen Zusätzen, Farbstoffmenge, Flottenverhältnis. In einer neuen chromatographischen Methode wird der Einfluß der Ziehgeschwindigkeit berücksichtigt. Eine Säule aus Wollfilzscheiben erlaubt eine gleichmäßige und reproduzierbare Packung. Die Flotte befindet sich im Vorratsgefäß. Das ganze Chromatographierrohr wird mittels eines Heizmantels auf einer bestimmten Temperatur gehalten. Läßt man die Farbstoff-Flotte sehr langsam bei Kochtemperatur durch die Wollsäule sickern, so werden nur wenige Filzscheiben zuoberst in der Säule angefärbt. Die vollständig entfärbte Flotte wird nun mehrmals bei Kochtemperatur durch die Säulen fließen gelassen. Dabei wandert der Farbstoff als mehr oder weniger geschlossene Front durch die Säule. Die leicht zu bestimmende Lage des Intensitätsmaximums ist ein Maß für die Egalisierung. Die Lage des Maximums schiebt sich mit steigendem pH -Wert in der Säule nach unten. Aufschlußreich sind Kurven, in welchen als Abzisse der pH -Wert der Flotte und als Ordinate die Nummer der am stärksten angefärbten Filzscheibe aufgetragen sind. Diese pH -Egalisierungskurven von schwefelsaurer bis zu neutral ziehenden Farbstoffen unterscheiden sich in ihrer Lage sehr stark voneinander.

C. van BOCHOVE, Delft: Einige grundlegende Betrachtungen über die Knitterfestausrüstung von Cellulose-Geweben.

Vortr. gibt zunächst einen Überblick über chemische, morphologische und physikalische Fragestellungen der Knitterfestausrüstungen: Ein neuer Gesichtspunkt ist der Einbau biegsamer Querbrücken zwischen die Cellulose-Hauptvalenzketten. Geeignete bifunktionelle Molekeln müssen neben den beiden reaktionsfähigen Gruppen einen Paraffin-artigen Teil besitzen. Die Verbindung muß wasserlöslich und stabil sein. Die entstehende Cellulose-Brückenbindung muß alkalische Behandlungen aushalten und geringe Chlor-Zurückhaltung zeigen. Es bewährten sich die Methylol-Verbindungen der Diamide aliphatischer Dicarbonsäuren von der Oxalsäure bis zur Sebacinsäure. Aus wirtschaftlichen Gründen dürfte das Dimethylol-adipinsäureamid am günstigsten liegen. Mit Hilfe eines sauren Katalysators und höherer Temperatur werden echte Querbrücken eingebaut und eine Eigenpolymerisation vermieden. Die Bäder sind auch in Gegenwart von Säuren hitzestabil. Die Bruchdehnung der veredelten Cellulose-Fasern nimmt nur wenig ab. Die Steifheit und Knickbruchfestigkeit ist kaum verändert. Die Knitterfestigkeit ist stark verbessert, wenn auch nicht die Knitterfestigkeiten erreicht werden konnten, wie man sie bei der Kunstharzausrüstung kennt. Kocht man die Querbrücken-enthaltende Cellulose-Faser mit Sodalösung, so nimmt der Stickstoff-Gehalt zu Beginn etwas ab, bleibt jedoch hierauf konstant. Mit Kunstharzen ausgerüstete Cellulose verliert dagegen den größten Teil ihres Stickstoff-Gehaltes. Ein weiterer Beweis für den Einbau von Querbrücken wird in der Tatsache gesehen, daß die Viskosität in Cuoxam größer ist als vor der Ausrüstung, was auf eine Vergrößerung des Molekulargewichts schließen läßt.

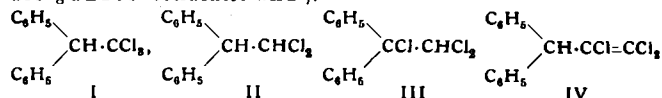
Z. [VB 502]

Chemisches Kolloquium der Universität Freiburg GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 31. Juli 1953

R. RIEMSCHEIDER, Berlin-Charlottenburg: Konfiguration und Wirkung von Insektiziden. Stereochemische und toxikologische Untersuchungen in der DDT- und HCH-Gruppe.

Zur Beurteilung der kontakt-insektiziden Wirksamkeit von DDT-Analogen sind bisher folgende Kriterien herangezogen worden: Molgewicht, Schmelzpunkt, Lipoidlöslichkeit, Konstitution der Kontaktophoren I bis IV und Art, Zahl und Stellung der positiven Auxokontakten (F, Cl, Br, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅), d. h. nur Kriterien, nach denen die Molekel von DDT-Analogen als ganzes betrachtet wird¹⁾.



Als neues Kriterium wird der „räumliche Bau“ der DDT-Analogen eingeführt.

¹⁾ R. Riemschneider, diese Ztschr. 60, 70 [1948].

¹⁾ H. Zuber, Dissertat. Heidelberg 1953.

²⁾ Vgl. H. Zahn u. H. Zuber, Chem. Ber. 86, 172 [1953].