

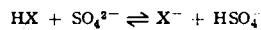
am 9. April 1951

K. F. JAHR, Berlin: *Molekular- und Ionengewichtsbestimmung durch Kryoskopie in Salzlösungen*.

Seit etwa 1941 verwenden Bonneman, Byé, Souchay u. a. Franzosen ein von R. Löwenherz bei van 't Hoff ausgearbeitetes und 1895 publiziertes Verfahren: Umwandlungs- und Schmelzpunkt von Salzhydraten werden durch einen in ihrer Schmelze gelösten Fremdstoff nach den gleichen Gesetzen erniedrigt, wie sie Raoult für die Gefrierpunkte reiner Flüssigkeiten gefunden hat. Das bequemste Lösungsmittel dieser Art ist Natriumsulfat. Die molekulare Erniedrigung seines Umwandlungspunktes (32,38°) beträgt, bezogen auf 1000 g Salz, 3,25°. Salze, die in gesättigten Lösungen bzw. Schmelzen von Salzhydraten gelöst werden, erweisen sich als vollständig dissoziert. Kryoskopisch wirksam sind aber nur diejenigen ihrer Ionen, die sie mit dem Lösungsmittelsalz nicht gemeinsam haben.

Die „Salzkryoskopie“ bietet drei Vorteile: 1) Die Extrapolation der für endliche Konzentrationen gemessenen Werte der molekularen Depressionskonstanten K auf den Grenzwert K_0 für $c = 0$ ist bequemer und genauer möglich, da sich K hier mit zunehmender Konzentration nur wenig und zumeist linear verändert. 2) In Glaubersalz z. B. verhalten sich die Natriumsalze einbasiger Säuren (z. B. NaCl) und die Sulfate zweisäuriger Basen (z. B. CuSO₄) wie undissozierte Stoffe. Bei solchen Elektrolyten erübrigt sich daher die in rein wässriger Lösung oft so schwierige rechnerische Berücksichtigung der Dissoziation. 3) In den gleichen Fällen führt die Verminderung der kryoskopisch wirksamen Teilchen zugleich zu größerer Sicherheit in der Entscheidung zwischen verschiedenen denkbaren Molekulargewichten.

Vortr. untersuchte das Verhalten von Polysäuren und Polybasen in Glaubersalzschmelzen. Starke Säuren dissoziieren vollständig. Die Dissoziation schwächer Säuren mit $K_d \leq 10^{-5}$ ist kryoskopisch nicht mehr feststellbar. Die aus den Messungen berechneten Dissoziationsgrade der mittelstarken Phosphor- und Arsensäure lassen erkennen, daß die Säuren in der Glaubersalzschmelze stärker dissoziert sind als in reinem Wasser. Dies gilt ganz allgemein und ergibt sich daraus, daß sich die Säuren mit den Sulfat-Ionen des Glaubersalzes gemäß



umsetzen, und man kann berechnen, daß die $[H^+]$ der Glaubersalzschmelze bei der Umwandlungstemperatur durch:

$$[H^+] = 4 \cdot 10^{-3} \cdot [HSO_4^-]$$

mit der Hydrogensulfat-Ionen-Konzentration verbunden ist. Ferner läßt sich näherungsweise berechnen, daß die Dissoziationskonstante der Säuren in der Glaubersalzschmelze etwa 240 mal größer ist als in reinem Wasser.

Die Fehlermöglichkeiten wurden erörtert (Metawolframat- und Dichromat-Lösungen), und an Aluminaten wurde gezeigt, wie vorsichtig man bei der Auswertung kryoskopischer Teilchenzahlbestimmungen sein muß: Obwohl Diffusionsversuche die Existenz von Polyaluminat-Ionen beweisen, lassen kryoskopische Messungen diese Polymerisation nicht erkennen. Die Ursache ist, daß im Verlauf der Polymerisation die Gesamtzahl der kryoskopisch wirksamen Teilchen sich nicht ändert.

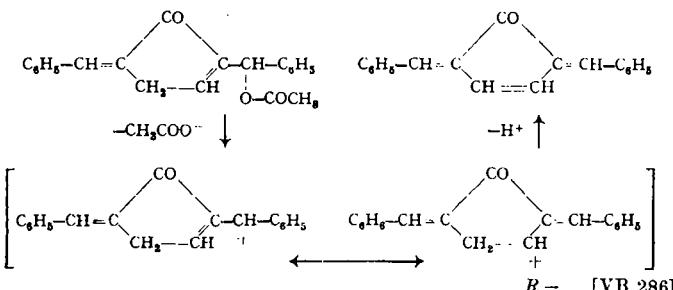
Die Versuche wurden im Laboratorium des Vortr. von R. Kubens und H. Plätschke sowie Fr. H. Wendt durchgeführt.

am 23. April 1951

H. W. WANZLICK, Berlin: *Die Dehydrierung des Dibenzalcyclopentanons*.

Dibenzalcyclopentanon (I) reagiert mit SeO₂ in Eisessig-Essigsäure-anhydrid unter Bildung einer Acetoxy-Verbindung, die mit dem erwarteten Produkt allyl-isomer ist. Umsatz des (farblosen) Acetates mit Natriumphenolat liefert je nach Versuchsbedingungen eine farblose oder gelbe Phenoxy-Verbindung. Wie auch an anderen Umsetzungen gezeigt wird, reagiert die Acetoxy-Gruppe immer als ganze; sie verhält sich also wie ein (bewegliches) Halogenatom. Dabei entstehen teils gelbe I_a, teils farblose Benzalbenzylcyclopentanon-Derivate. Das von Cornubert¹⁾ dargestellte I_a-Isomere erwies sich als identisch mit dem Grundkörper der farblosen Reihe. Es ergibt sich also: 1) SeO₂ reagiert mit $-C=CH_2-CH_2-C=$ -Systemen und mit Monoolefinen primär in gleicher Weise. 2) Bei acetylierenden Oxydationen ist mit Allyl-Umlagerungen zu rechnen. 3) Es gibt Carbonsäureester, die anomal vereist werden.

Die Trienon-Bildung aus dem Acetat wird vorgeführt. Der in wenigen Sekunden bei Zimmertemperatur ablaufende, durch Laugenzusatz bewirkte Vorgang ist ebenfalls (krypto-)ionisch zu formulieren:



¹⁾ Bull. Soc. Chim. France 5, 1494 [1938].

Hauptversammlung des Vereins der Textil-Chemiker und Coloristen

26. bis 28. April 1951 in Baden-Baden

Die dritte Hauptversammlung des VTCC wurde durch dessen Präsidenten, Prof. Dr.-Ing. E. Elöd, Badenweiler, eröffnet. Begrüßungsansprachen hielten Dr. H. Ris, Präsident des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen, Dr. F. Gasser als Vertreter österreichischer Chemieverbände und Dr. Ziersch, Vorsitzender des Gesamtverbandes der deutschen Textilveredelungsindustrie. Die Tagung war von 700 Teilnehmern, darunter etwa 100 aus dem Ausland, besucht.

E. ELÖD, Badenweiler: *Aktuelles aus der Faserforschung*.

Nach einer Übersicht über Struktur und Eigenschaften der Faserstoffe wird mitgeteilt, daß zusammen mit Th. Schachowskoy und H. G. Fröhlich eine Abschälmethode für Reyon ausgearbeitet wurde, um die radiale Verteilung der Packungsdichte der Cellulose aufzuklären. Es wurden Reyonfasern in Toluol mit Essigsäureanhydrid topochemisch acetyliert und die acetylierte Außenhaut in einem Gemisch von Chloroform und Methanol aufgelöst. Die Außenschichten waren dichter als der Kern bzw. die Restfaser. Packungsart und -dichte der Mantelzonen beeinflußt die Diffusion der Farbstoffe. Untersuchungen (gemeinsam mit H. Rauch und M. Kramer) über die Knitterfestigkeit von Reyon ergaben, daß der Polymerisationsgrad praktisch ohne Einfluß ist, während Querschnittsform, Titer, Verstreckung und Dicke des Mantels der Fasern für die Knittereigenschaften von Bedeutung sind. Die Entdeckung von Langperioden bei Polyamiden und Polyestern, also synthetischen Faserstoffen, durch Heß und Kießig stellt einen der wichtigsten Befunde auf dem Gebiete der Feinstrukturforschung dar.

O. ZIEGLER, Frankfurt/Main-Höchst: *Moderne Stückfärberverfahren*.

Das Färben im geschmolzenen Metallbad (Standfast-Verfahren) wird eingehend behandelt und betont, daß sich gerade dieses System für europäische Produktionsverhältnisse besonders eignen dürfte.

Aussprache:

Rath, Frankfurt/M.: Das Standfast-Verfahren ist sehr teuer. Die General Dyestuff Corp. hat ein nicht patentiertes Verfahren entwickelt, bei welchem mit heißem Paraffinöl gearbeitet wird. Vorteile des Verfahrens sind hohe Farbstoffausbeute, Chemikalienersparnis und leichte Auswaschbarkeit der geringen anhaftenden Ölmengen durch Igepal. *F. Gund*, Leverkusen: Bei Ausführung des Pigmentklotzverfahrens mit Entwicklung im geschmolzenen Metallbad reichen die von der Firma Standfast angegebenen Entwicklungsszenen nicht zur vollständigen Fixierung aus. *W. Dietrich*, Ludwigshafen: Bei dem von der Gen. Dyestuff Corp. entwickelten Ölverfahren handelt es sich nicht um etwas prinzipiell Neues, es wird vielmehr mit Zwischenrocknung nach der Pigmentierung gearbeitet, das Öl dient nur als Wärmeüberträger in der „Williams-Unit“. Das Standfast-Verfahren arbeitet ohne Zwischenrocknung, das geschmolzene Metall ist nicht nur Wärmeträger, sondern übernimmt auch die Rolle des Einquetschfoulards. Die Bedeutung des Einquetschfoulards wird vielfach übersehen.

W. SCHÖNBERGER, Leverkusen: *Färbeschädigung durch Küpenfarbstoffe*.

Beim Färben von Indanthrenrot FBB auf der Haspelkufe oder auf der Garnfärbemaschine traten bei Reyon erhebliche Faserschäden auf, die nicht auf Lichteinwirkung beruhten. Bei der Oxydation der Leukofarbstoffe im Luftgang bilden sich aktive Peroxyde, welche Reyon oxydativ angreifen, bevor sie vom Hydrosulfit reduziert werden. Bei der Überprüfung des Indanthrensortimentes in der 5 Kufen-Laborfärbemaschine (1000 maliger Luftgang in drei Stunden) wurde gefunden, daß Oxazol- und Thiazolringe in der Farbstoffmolekül eine Aktivität auszulösen vermögen (Färbeschädiger). Faktoren für die Färbeschädigung sind Art und Dauer des Färbens, Konstitution der Küpenfarbstoffe und ihre Konzentration auf der Faser sowie die Färbetemperatur. Reyon spricht im Durchschnitt zweimal so stark auf die Färbeschädigung an als Baumwolle. Gegenmittel sind aromatische Polyoxy-Verbindungen, welche die Peroxyde abfangen, bevor sie die Faser oxydieren. Diese phenolischen Substanzen werden selbst oxydiert und in der Küpe wieder regeneriert. Untersucht wurden Sulfitablauge, Hydrochinon, Tannin, Brenzöl und Protocatechusäure. Brenzöl erwies sich als besonders zuverlässig und besitzt den Vorteil der Billigkeit. Sulfitablauge und Hydrochinon waren nicht allgemein anwendbar. Brenzöl beeinflußt weder Farbton noch -tiefe wesentlich. Zwischen Färbeschädigung im vorgetragenen Sinne und der bekannten Faserschädigung, die beim Belichten gewisser Küpenfärbungen auftritt, bestehen qualitative und quantitative Unterschiede.

O. MECHEELS, Hohenstein: *Textilveredlung und Textilverbesserung*.

Ein Überblick über die Begriffe von Schädigung und Veredlung sowie eine kritische Bewertung der Meßmethoden.

Aussprache:

H. Stocker, Horn (Schweiz): Man sollte bei den Bewertungen nicht nur die Gewebe, sondern auch die Einzelfasern und die Mizellen auf ihre Eigenschaften prüfen und jeder Ausrüster sollte die Gebrauchswertformel, die den bestimmten Verwendungszwecken angepaßt ist, aus den verschiedenen physikalischen Daten ermitteln. *H. Rath*, Reutlingen: Durch Erhöhung des Orientierungsgrades lassen sich Reyongarne z. B. durch eine Behandlung mit kaliwuchchlorid-haltiger Kalilauge unter Spannung in ihrer Reißfestigkeit verbessern. *J. Müller*, Krefeld: TiO₂ sollte für Mattierungszwecke durch Behandlung mit Cr- oder Mn-Verbindungen inaktiviert werden, um katalytisch beeinflußte Oxydationsschäden bei der Belichtung der Fasern zu verhindern.

H. ZAHN, Heidelberg: *Zusammenhänge zwischen Röntgenstruktur und textilen Eigenschaften bei Polyurethanfäden*.

Polyurethanborsten (Perlon U) aus Leverkusen wurden zunächst der Röntgenstrukturanalyse unterworfen und eine Identitätsperiode in Faserrichtung von 19,1 Å gefunden. Die 8. Schichtlinie ist besonders stark. Die paratropen Netzebenenabstände konnten an unter dem Gewicht eines