

# Die physikalische Chemie des Färbens und Gerbens

Diskussionstagung der Faraday-Society in Leeds. 8.—10. September 1958

An der Universität Leeds, dem bedeutenden Zentrum englischer Textilforschung, veranstaltete die Faraday-Society (London) vom 8.—10. Sept. 1958 eine Diskussionstagung über „Färbens und Gerben“. Die intensive Aussprache unter Spezialisten stellte die Problematik dieser technisch so wichtigen Vorgänge an Natur- und Kunstprodukten eindringlich und klar heraus. Zugleich wurde offenbar, welche wissenschaftlichen Arbeitsmethoden gegenwärtig zur Aufklärung der komplexen Prozesse herangezogen werden. Die rund 160 Teilnehmer, unter denen sich 16 aus Übersee befanden, diskutierten über 22 vorgelegte Manuskripte. Die Leitung der Diskussion lag in den Händen von Sir Hugh Taylor, dem Präsidenten der Gesellschaft, ferner von Prof. W. Bradley, Leeds, und Dr. H. Phillips, London.

Die Versammlung beschäftigte sich vornehmlich mit zwei Hauptthemen bei den Färbe- und Gerbprozessen, nämlich mit 1.) Fragen der Geschwindigkeit von Vorgängen und 2.) strukturellen Fragen. Es war also letztlich eine physikalisch-chemische Auseinandersetzung, die der Diskussionstagung ihr Gepräge gab. Zielsetzung und Bedeutung der Tagung wurden in einer Ansprache von Sir Eric Rideal vom Chemistry Department des King's College in London umrissen.

Eine kurze Charakterisierung der Manuskripte zeigt die Fülle der zur Diskussion gestellten Einzelheiten.

R. F. HUDSON, London: *Die Kinetik der Säureadsorption an Wollfasern.*

Die Kinetik der Adsorption von Säure an Wolle unter verschiedenen Reaktionsbedingungen wird quantitativ interpretiert durch die Annahme einer Diffusion der Säure durch die Faser, die von einer Adsorption an spezifische Oberflächen (COOH-Gruppen) begleitet ist. Letztere ist geschwindigkeitsbestimmend. Die Größe der errechneten, scheinbaren Diffusionskoeffizienten zeigt, daß die Diffusion von einer kleinen Wasserstoffionenkonzentration in der wässrigen Phase innerhalb der Faser kontrolliert wird. Die Aktivierungsenergie des Prozesses bewegt sich in ähnlicher Höhe wie der Wert für die Diffusion in wässriger Lösung und für die Diffusion von Wasser durch die gequollene Faser. Bei einem Ionenaustausch und beim Färben findet man jedoch hohe Aktivierungsenergien, die auf die Deformation polymerer Ketten zurückzuführen sind. Bei der Säuresorption wird die mechanische Hinderung durch die gleichzeitige Quellung aufgehoben, so daß weniger Energie für die Wanderung durch die Faser benötigt wird.

P. Larose (Ottawa) hält die Argumente für die Ansicht, daß die Diffusionsgeschwindigkeit von der Diffusion durch die Fasern und nicht durch die Flüssigkeitsschicht um die Fasern abhängt, für nicht sehr überzeugend. Die Beziehung zwischen der aufgenommenen Säure und der Konzentration ist nicht linear, gleichgültig ob man die Theorie von Gilbert-Rideal bevorzugt oder das Donnan-Gleichgewicht auf solche Systeme anwendet. Auch R. M. Barrer (Abberdeen) kam zu dem Schluß, daß das Ergebnis der Unterbrechung der Experimente von Hudson während der Säuresorption wohl kaum zwischen Faser- und Filmdiffusion unterscheiden läßt.

L. PETERS und G. H. LISTER, Leeds: *Die Vereinigung von Säuren und Farbstäuren mit Keratin* (vorgetr. von L. Peters).

Gleichgewicht und Diffusionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Salzsäure und Orange II auf Wollfasern wurden unter Beachtung des Einflusses von Temperatur und Konzentration untersucht. Die Resultate wurden unter einem thermodynamischen Gesichtspunkt bewertet. Die Beobachtungen lassen sich auf den Einfluß des Lösungsmittels (Wasser) zurückführen, dessen negative Affinität zum Farbstoff die hohe positive Affinität der Faser erklärt und dessen Hydratation polarer Gruppen sich zu der Diffusionsschranke hinzugliedert.

Hierzu teilte J. L. Horner (Leeds) mit, daß er für die Vereinigung von Alkali mit dem Wollprotein eine theoretische Titrationskurve erhalten habe, was die Gegenwart von freien COOH-Gruppen in dem isoelektrischen Protein beweise. Ein kleiner Überschuß von COOH-Gruppen in dem nativen Protein ergibt sich auch aus nichtpublizierten Untersuchungen von Corfield und Robson über den Gehalt an basischen Seitenketten in Wolle.

B. OLOFSSON, Gothenburg: *Ein Beitrag zur Theorie der Diffusion von sorbierten Substanzen in und aus Fasern.*

Diskutiert wurden Beziehungen zu der Sorptionsisotherme des Gleichgewichts und der mit der Sorption gekoppelten Diffusion bei Fasern. Unter bestimmten Voraussetzungen lassen sich für ein endliches Bad exakte Lösungen für die Diffusionsgleichungen erhalten. Die Gültigkeit der abgeleiteten Beziehungen wurde an

Sorptionskurven mit HBr + Wolle überprüft. Hierbei ließ sich für einen bestimmten Versuchsansatz eine befriedigende Konstanz der Diffusionskonstanten feststellen. Die Überlegungen wurden auch angewandt auf das Auswaschen von Säuren aus Wollwaren, auf die Diffusion von Farbstoffen in die Fasern und auf die Sorption von Feuchtigkeit an Fasern.

Zu dem Problem der Bindungskräfte zwischen polyvalenten Anionen (Farbstäuren) und Proteinen berichtete K. H. Gustavson (Stockholm) über unpublizierte Untersuchungen, die die irreversible Fixierung einiger aromatischer Polysulfonsäuren (sog. synthetische Tannine) an Kollagen betrafen. Wahrscheinlich gestaltet das Kollagen-Gitter den Eintritt größerer Anionen leichter als die Keratin-Struktur mit ihren großen kristallinen Bereichen, die schweren Anionen unzugänglich sind. Die polyvalenten Sulfonsäure-Anionen werden im Protein-Gitter durch verschiedene Kräfte festgehalten, die von der Struktur der Anionen und den experimentellen Bedingungen abhängen.

G. A. Gilbert (Birmingham) meinte, daß die Frage, ob einfache anionische Farbstoffe bevorzugt mit den positiv geladenen Gruppen in Wolle reagieren, sich am besten durch Untersuchungen an gelösten Proteinen entscheiden lasse.

Im übrigen führte die Diskussion zu keiner Klärung darüber, welche der Theorien von Donnan, Steinhardt-Harris und Gilbert-Rideal zur Deutung der Wechselwirkung zwischen Eiweißfasern und Lösungsmittel bzw. Säure am zweckmäßigsten herangezogen werden kann. Nach D. M. G. Armstrong (London) sollte eine solche Theorie in gleicher Weise auf die Titration von Keratin, Kollagen und Ionenaustauschern, die einander sehr ähnliche Systeme darstellen, anwendbar sein. Weder die Steinhardt-Harris noch die Gilbert-Rideal-Theorie scheint für Kollagen zuzutreffen. Für synthetische Polymere mit ionisierbaren Gruppen besteht beim Färben eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen der Konzentration der Farbstoff-Ionen und eben diesen Haftstellen (H. E. Schroeder, Delaware). Polyamide werden an endständigen NH<sub>2</sub>-Gruppen gefärbt. In solchen Fällen braucht die Donnan-Theorie nicht herangezogen zu werden.

D. M. G. ARMSTRONG, London: *Untersuchung von Diffusionsprozessen beim Gerben.*

Immer wenn zwei Phasen miteinander in Berührung sind, ist es möglich, den Stofftransport aus der einen Phase in die andere zu verfolgen. Es wurde die Anwendbarkeit einer pyknometrischen Methode für Haut in Wasser oder Gerbstoff-Lösungen diskutiert. Bei der Diffusion von Tannin in Haut wird ein Teil durch das Protein gebunden und sehr oft bilden sich scharfe Diffusionsfronten aus. Die von Hill und Hermans für diesen Typ eines Diffusionsprozesses entwickelte Theorie läßt sich auf das Gerben anwenden. Damit wurde festgestellt, daß das scheinbare Hautgewicht in einer Gerbstofflösung konstanter Konzentration mit der Quadratwurzel aus der Zeit variiert. Es wurde dies nachgeprüft durch Versuche mit Tannin aus Mimosarinde (Acacia Catechu) und Gallusgerbsäure. Der Gerbstoff mit Mimosarinde ist wesentlich einfacher. Die Gallusgerbsäure-Menge, die von Rinderhaut aufgenommen werden kann, erreicht mit der Erhöhung der Konzentration der Gerbstofflösung einen Grenzwert; daher ist es möglich, daß bei zunehmender Konzentration die Menge des gebundenen Gerbstoffes abnimmt.

Im Anschluß hieran berichtete K. H. Gustavson (Stockholm) ausführlich über die Umsetzungen der zwei Gerbstoffe mit Kollagen und anderen Substraten, die die Beobachtungen von Armstrong bestätigen. Es wurden Kurven über die Fixierung von Mimos-Tannin einerseits und Gallusgerbsäure andererseits durch Kollagen und Polyamide gezeigt. Im pH-Bereich 2—9 tritt eine irreversible Fixierung der beiden Gerbstoffe durch Hautpulver, esterifiziertes Hautpulver und hydratisiertes Polyamid ein. Das Polyamid bindet unabhängig von der H-Ionenkonzentration große Mengen Tannin, was für die Bindung polyphenolischer Tannine an die CO-NH-Gruppen über H-Brücken sprechen soll. Oberhalb pH = 9 stehen keine OH-Gruppen für H-Bindung mehr zur Verfügung. Für die Fixierung von kondensierten Tanninen spielt die CO-NH-Gruppe eine beherrschende Rolle. Die Fixierung von Gallusgerbsäure mit ihren stark- und schwachsäuren Gruppen ist komplizierter. Das Polyamid bindet Gerbsäure nur in sehr starksaurem Bereich. Hier spielt die CO-NH-Gruppe nur eine untergeordnete Rolle. In der Fixierung von Gerbsäure und Mimos-Tannin durch esterifiziertes Kollagen bestehen große Unterschiede. Bei der Bindung eines Teiles der Mimos-Tannine spielen wahrscheinlich ionisierte und nichtionisierte (H-Bindung) Gruppen eine Rolle. Es sind also bei diesen Vorgängen zwei Typen von Valenzkräften zu diskutieren.

Auch über die Geschwindigkeit der Fixierung der beiden Gerbstoffe wurden Angaben gemacht. Die rasche Anfangsfixierung soll für die Beteiligung ionisierter Protein-Gruppen sprechen. Der Mechanismus des Gerbens von Kollagen mit Gerbsäure betrifft in erster Linie ionisierte Protein-Gruppen, mit kondensierten pflanzlichen Tanninen jedoch nichtionisierte Gruppen.

*M. L. WRIGHT*, Leeds: *Die Selbstdiffusion eines Farbstoffes in einer polaren polymeren Membran.*

Es wurde über die Messung der Selbstdiffusions-Koeffizienten des Anions von Orange II in einer Membran aus Hornkeratin berichtet. Die qualitativ durch Membranpotentialmessungen bestätigte Abschätzung der Beweglichkeit des H-Ions ließ sich zusammen mit Membranleitfähigkeitsmessungen auswerten. Die Beweglichkeit des Farbstoff-Anions ist viel kleiner als die der H-Ionen und variiert sehr stark mit der Konzentration.

*R. M. Barrer* (Aberdeen) schlägt vor, an Stelle des in seiner Bedeutung festgelegten Begriffes Selbstdiffusion eine andere Bezeichnung des von Wright diskutierten Prozesses zu wählen.

*D. L. UNDERWOOD* und *H. I. WHITE*, Princeton: *Die Absorption von Natriumsulfat und Schwefelsäure durch Haare* (vorgetr. von *M. L. Wright*).

Zur Erhöhung der Absorption von  $H_2SO_4$  und  $Na_2SO_4$  durch menschliche Haare wurden in einer neuartigen Technik radioaktive Isotope verwendet (Gleichgewichts- und Geschwindigkeitsmessungen). In Bezug auf die  $H_2SO_4$ -Aufnahme konnte gute Übereinstimmung zwischen dieser Technik und den sonst üblichen Titrationsmethoden erzielt werden. Die merkliche Aufnahme von  $Na_2SO_4$  durch die Haare läßt vermuten, daß die Absorption an Bindungshaftstellen innerhalb der Faser eintritt. Auch an Einzelfasern wurde die Geschwindigkeit der Absorptions- und Desorptionsprozesse untersucht.

Nach *A. Parisot* (Paris) wurde in den bisherigen Diskussionen auf die besondere Architektur der Wollfaser zu wenig Rücksicht genommen. Die physikalische Struktur der wirklichen Faseroberfläche unterscheidet sich von jener der unmittelbar darunter liegenden Schichten. Die Epicuticula beherrscht die gesamten Diffusionserscheinungen der Wollfaser. Auch die Morphologie der Faser ist ein bestimmender Faktor. So wurde festgestellt, daß die Allwördensche Reaktion bevorzugt im konvexen Teil der Kräuselungen auftritt. Absorption von  $Na_2SO_4$  innerhalb der Faser bedeutet nach *D. M. G. Armstrong* (London) noch keineswegs Salzadsorption auf dem Haar und *P. Larose* (Ottawa) weist darauf hin, daß bei der Aufnahme von Säure oder Salz durch Wolle der normale Feuchtigkeitsgehalt der Faser berücksichtigt werden müsse. Ferner berichtete *M. L. Wright* (Leeds) ergänzend von Versuchen über die Aufnahme von radioaktivem  $NaBr$  durch Hornkeratin bei Anwesenheit von Luft. Na- und Br-Ionen werden nicht in gleicher Menge absorbiert. H-Ionen, die durch die  $CO_2$ -Aufnahme der Lösungen aus der Luft entstehen können, erhalten die Elektroneutralität der Lösungen aufrecht. Keratin und ähnliche Polymere sollen aus verdünnten Salzlösungen hauptsächlich die Säuren jener Salze aufnehmen.

*H. B. MANN* und *T. H. MORTON*, Baintray: *Die Kinetik der Absorption von Wasser und wässrigen Lösungen durch trockene Viscosecellulose* (vorgetr. von *T. H. Morton*).

Bei gefärbten Waren hängt das Ergebnis ab von der Farbstoffmenge, die während der sehr kurzen Verweilzeit in dem Farbbad aufgenommen wird. Daher ist die Geschwindigkeit der Wasser- und Farbstoffaufnahme von großer technischer Bedeutung. Unter drei Aspekten studierten die Vorträger die Kinetik der Absorption an einzelnen Viscosefäden: Kinetik der Benetzung, Kinetik der Absorption einfacher, gelöster Substanzen (anorganische Salze, Harnstoff), Kinetik der Farbstoffabsorption beim Benetzen der Faser in einer Farbstofflösung. Die Benetzung der Faser verläuft verhältnismäßig rasch, bei 20 °C in etwa 20 sec. Ihre Geschwindigkeit hängt ab von den Faserdimensionen und der Temperatur und ist ungefähr der Faseroberfläche proportional. Die Geschwindigkeitserhöhung mit der Temperatur entspricht einer Aktivierungsenergie von etwa 7 kcal/mol. Einfache anorganische Salze, Harnstoff, Glycerin und Rohrzucker werden aus wässrigen Lösungen von der Faser proportional viel langsamer als Wasser aufgenommen. Die Absorption eines direkt ziehenden Baumwoll-Farbstoffes aus einer wässrigen Lösung verläuft anders. Während der Benetzung wird wenig Farbstoff absorbiert und der Farbstoff wird bevorzugt in der Lösung an der Grenzfläche der gequollenen Faser konzentriert; hieran schließt sich eine Wiederverteilung des Farbstoffes durch gut zu verstehende Diffusionsprozesse.

*J. POURADIER*, Vincennes: *Viscosimetrische Untersuchungen der Härtung von Gelatine durch Chromalaun.*

Durch Bestimmung der Viscositätsänderung konnte die Reaktion zwischen Chromalaun und Gelatine verfolgt werden. Diese hängt ab von der Gelatine-Konzentration und dem pH. Bei verhältnismäßig hoher Gelatine-Konzentration kommt es zu einer Erhöhung der Viscosität, die bei höchsten Konzentrationen an Chromalaun und Gelatine zur Bildung eines starren Geles führt. Bei niedrigen Gelatine-Konzentrationen und beim isoelektrischen Punkt kann ein Viscositätsabfall eintreten. Diese Effekte werden durch Annahme von Änderungen in der Häufigkeit inner- und zwischenmolekularer Bindungen erklärt. Intramolekulare Bindung soll begünstigt sein durch niedrige Gelatinekonzentrationen und in der Nähe des isoelektrischen Punktes, wobei die Gelatine-Molekeln am stärksten eingerollt ist.

*C. L. BIRD*, *F. MANCHESTER* und *P. HARRIS*, Leeds: *Theoretische Aspekte beim Färben von Celluloseacetat-Seide* (vorgetr. von *C. L. Bird*).

Behandelt wurde die Bestimmung der Löslichkeit einer Anzahl dispersoider Farbstoffe in Wasser. Einige davon haben bei der üblichen Färbetemperatur (80 °C) eine merkliche Löslichkeit. Sogar die unlöslichsten unter ihnen werden durch das normalerweise dem Farbbad zugesetzte Dispersionsmittel teilweise löslich gemacht. In solchen Fällen wird dann die Geschwindigkeit des Färbens von Celluloseacetat-Seide erhöht. Die Zulässigkeit der Annahme, daß das Färben aus einer verdünnten, gesättigten Lösung heraus eintritt, wurde diskutiert. Eine Untersuchung der Gleichgewichtsverteilung zwischen Faser und Farbbad bei einem der löslicheren dispersoiden Farbstoff zeigte, daß eine lineare Verteilung besteht ähnlich der, die bei der Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln beobachtet wird. Zwei H-Bindungen sollen einen solchen Farbstoff an die Faser binden.

Da anzunehmen ist, daß die Farbstoffmoleküle hydratisiert sind, glaubt *H. Zollinger* (Basel) nicht, daß der für die Wärmestönung des Färbens errechnete Wert für die Existenz von zwei H-Bindungen zwischen Farbstoff und Faser spricht. Nach *T. Vickerstaff* (Manchester) sind bei einer Theorie über das Färben von Celluloseacetat folgende Gesichtspunkte zu berücksichtigen: Konstantes Verteilungsverhältnis des Farbstoffes zwischen Faser und Farbbad bei Desorptionsversuchen, Einfluß der Teilchengröße auf die Gleichgewichtsabsorption, Änderung der Färbe geschwindigkeit mit der Konzentration des dispersoiden Farbstoffes. *H. E. Schroeder* (Delaware) bemerkte, daß für die Sorption nichtionisierter Farbstoffe durch Celluloseacetat nicht die Annahme einer beschränkten Zahl von Haftstellen gemacht zu werden braucht. Die Annahme einer Lösung des Farbstoffes in der Faser scheint die beste Beschreibung der Situation zu sein.

*M. M. ALLINGHAM*, *C. H. GILES* und *E. L. L. NEUSTÄDTER*, Glasgow: *Eine Untersuchung der Färbevorgänge durch Verwendung des monomolekularen Filmgleichgewichts* (vorgetr. von *C. H. Giles*).

Diese Untersuchungen über die möglichen Arten einer Farbstoff-Faser-Vereinigung gründet sich auf die Ermittlung des Einflusses von Farbstoffen oder Modellsubstanzen für Farbstoffe und Fasern als Lösungspartner in der wässrigen Schicht unter monomolekularen Filmen einer Anzahl von oberflächenaktiven Verbindungen. Experimentell wurden zur Interpretation der Wechselwirkungen die molekularen Oberflächen und die Kompressibilitäten bestimmt. Cetylacetat (repräsentiert Celluloseacetat) und Dimethyl-terephthalat (repräsentiert Terylen) weisen beide in einem zusammengesetzten monomolekularen Film auf die Möglichkeit der Ausbildung intermolekularer CH...N- und CH...O-Bindungen hin. Dieser Bindungstyp soll für das Aufziehen von Farbstoffen auf diese Fasern verantwortlich sein. Eine Reihe von Versuchen spricht für die Hypothese, daß an Cellulose Farbstoffe durch van der Waalsche Kräfte und nicht durch H-Bindungen fixiert werden. Die Kohlenhydrat-Moleküle sind zu fest an Wasser gebunden, als daß H-Bindungen mit Farbstoffen in wässriger Lösung ausgebildet werden könnten. (Versuche mit ebenen und nichtebenen Benzidin-bis-azofarbstoffen). Beim Färben von Proteinen und Nylon liegt eine gewisse Wahrscheinlichkeit für H-Bindungen über die Amido-Gruppe vor, aber dies stimmt nicht immer überein mit Daten aus Sorptionsversuchen an den Fasern selbst. Vielleicht sind die Fasermoleküle infolge konkurrierender intramolekulare Kräfte nicht immer zur Ausbildung intermolekulärer Bindungen mit Lösungsmittelpartnern befähigt.

*C. ROBINSON*, Maidenhead: *Einige stereochemische Probleme beim Färben.*

Mit dem früher von *Hartley* und *Robinson* beschriebenen Typ von Atommodellen wurden Molekellmodelle von Farbstoffen, Cellulose und Polypeptidketten aufgebaut und deren Verwendung

zur Untersuchung stereochemischer Probleme beim Färben illustriert. So wurden die Gestalt der Farbstoff-Moleküle in Bezug auf die Gestalt der Cellulose-Ketten und die Beteiligung von intra- und intermolekularen H-Bindungen in Farbstoffen und Cellulose diskutiert. Die Modelle lassen vermuten, daß entgegen der üblichen Vorstellung eine H-Bindung an Cellulose ohne Rücksicht auf die Lage der entsprechenden Gruppe in der Farbstoffmolekel geknüpft werden kann. Es wurde auch die Frage der Konfiguration der Amid-Gruppe bei ihrer Bindung an Cellulose und die Frage des Einflusses sterischer Hinderung beim Färben synthetischer Polypeptide besprochen.

In diesem Zusammenhang diskutierte C. H. Bamford (Maidenhead) die Wechselwirkung zwischen OH-Gruppen und aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Modelle zeigen, daß eine Farbstoffmolekel so auf einer Cellulose-Kette plaziert werden kann, daß viele Berührungsstellen mit OH-Gruppen entstehen können. Der wirkliche Beitrag zur Substantivität ist jedoch immer durch Konkurrenzreaktionen bestimmt. In dem vorliegenden Falle konkurrieren Wassermolekel und konjugiertes System um die OH-Gruppen der Cellulose. Diese Verhältnisse lassen sich rechnerisch bis jetzt noch nicht vollständig erfassen. A. S. Dunn (Manchester) glaubt ebenfalls, daß die Aufnahme von Farbstoffen in Cellulose nicht nur durch den Typ der H-Bindung zu stehen kommt, sondern daß ein Zusammenwirken verschiedener intermolekularer Kräfte vorliegt.

J. WHEATSTONE, Stevenston: *Die Adsorption von Farbstoffen durch Kristalle.*

Die vorgelegte Untersuchung bestätigte die Wichtigkeit der Farbstoffadsorption bei den Erscheinungen der Kristallhabitusveränderung. Besonders häufig tritt eine senkrecht gerichtete Adsorption auf die veränderte Kristallfläche ein, was leicht verständlich ist, wenn man die modernen Ansichten über das schichtenweise Wachsen von Kristallflächen akzeptiert. Es wird angenommen, daß die polaren Gruppen der Farbstoffmoleküle für die Adsorption von Farbstoffen durch wachsende Kristalle verantwortlich sind, weil eine große Ähnlichkeit im Gitter zwischen diesen polaren Gruppen in einer Farbstoffmolekel und den Ionen der Kristallfläche gegeben ist. Dabei hängt der Kristallflächentyp von der Natur der Farbstoffmolekel ab. Für die Adsorption von sauren Triphenylmethan-Farbstoffen mit einander äquivalenten Amino- und Sulfonat-Resten sind Kristallebenen mit Anionen und Kationen besonders günstig. Andererseits erleichtert eine nur mit Anionen besetzte Kristallfläche die Adsorption eines Azofarbstoffes mit vorwiegend Sulfonat-Resten.

A. N. DERBYSHIRE und W. J. MARSHALL, Manchester: *Kalorimetrische Untersuchungen über die Reaktionen von Naphthalinorange G mit Aminosäuren* (vorgetr. von W. J. Marshall).

Die experimentell ermittelten Reaktionswärmen  $\Delta H$  von 8 Aminosäuren mit Salzsäure und der freien Säure von Naphthalinorange G betrug weniger als 1 kcal/mol.  $\Delta H$  war in allen Fällen gleich (gleichgültig ob HCl oder Farbsäure); nur bei L-Lysin ergab sich ein Unterschied von einigen 100 cal. Daraus wurde geschlossen, daß die Reaktionswärme der Adsorption von Naphthalinorange G an Wolle (etwa 8 kcal/mol) nicht mit einer direkten Wechselwirkung zwischen den funktionellen Gruppen in den Aminosäuren und im Farbstoff zu erklären ist. Für den vorliegenden Farbstoff wurde eine außerordentlich hohe Verdünnungswärme gefunden, was für die Annahme sprechen soll, daß die Wärmetönung beim Färben auf die großen Kohlenwasserstoff-Reste des Farbstoffes, die der wäßrigen Phase entzogen werden, zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse sollen nach C. H. Giles (Glasgow) nicht gegen die Beteiligung von Peptid-Gruppen bei der Bildung von Farbstoffmolekülen über H-Brücken sprechen. Wenn die anionische Gruppe des Farbstoffes mit der kationischen Gruppe des Dipeptides assoziiert ist, dann ist es aus sterischen Gründen nicht möglich, daß die Peptid-Gruppe gleichzeitig mit der Azo-Gruppe des Farbstoffes eine Bindung eingeht.

A. B. MEGGY, Leeds: *Löslichkeit und Aktivität von Orange II in NaCl- und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen.*

Vortr. bestimmte die Löslichkeit von Orange II in NaCl- und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen bei 25 °C und errechnete daraus den Aktivitätsfaktor  $k_f$ . Das Studium der Verteilung von Orange II zwischen Amylalkohol und Wasser, 0,05 n-NaCl und 0,2 n-NaCl erlaubte keine Ermittlung der Konstanten  $k$  im Aktivitätsfaktor  $k_f$ . In 2 n-NaCl oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist der Aktivitätskoeffizient um das 30- bis 50fache erhöht. Man kann das Verhalten bestimmter Celluloseacetat-Farbstoffe gegenüber Salzen durch die Annahme erklären, daß sie sich bei 80-90 °C so wie Orange II bei 25 °C verhalten.

G. A. Gilbert (Birmingham) wies in der Diskussion darauf hin, daß das Referat von Meggy eine sehr wichtige Eigenschaft von Farbstoffen betrachte. Nach Gilbert sollen die Farbstoff-Ionen in Lösung bei starker Abhängigkeit von der Konzentration aggregiert sein. Durch Zugabe des Na-Ions als NaCl oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu der gesättigten Farbstofflösung soll die Löslichkeit des Farbstoffes verringert und die Dissoziation der Aggregate begünstigt werden, was eine Erhöhung des Aktivitätskoeffizienten zur Folge hat. Als Stütze für diese Erklärung wurde das Verhalten eines gedachten Systems diskutiert, bei welchem NaCl der gesättigten Lösung des Natriumsalzes eines hypothetischen Farbstoffes zugesetzt wird, der in Lösung die Fähigkeit zur Bildung von Aggregaten aus vier Farbstoff-Ionen besitzt. Der außerordentlich hohe Temperaturkoeffizient der Löslichkeit von Orange II in n-NaCl bei Temperaturen von 25-60 °C wird als klarer Hinweis auf die Zunahme der Aggregation bei Temperaturerhöhung der gesättigten Lösung bezeichnet. Bei 60 °C muß die Lösung hoch aggregiert sein und einen entsprechend niedrigen Aktivitätskoeffizienten besitzen. Die Verteilung eines Farbstoffes zwischen Amylalkohol und Wasser ist ohne Kenntnisse über den Zustand des Farbstoffes in dem Alkohol schwierig zu diskutieren.

W. BRADLEY, R. A. BRINDLEY und G. C. EASTY, Leeds: *Die selektive Adsorption optischer Antipoden durch Wolle* (vorgetr. von W. Bradley)\*).

Bei pH 2,5 und 31,8 °C absorbiert 1 kg Wolle aus einer wäßrigen Lösung von Mandelsäure 0,45 Mol Säure, was fast mit der Aufnahme von Salzsäure übereinstimmt (0,4 Mol). Die Mandelsäure wird dabei in ihre Antipoden zerlegt, wobei die (+)-Form stärker als die (-)-Form absorbiert wird. Ähnlich wird Mandelsäure bei einer Vereinigung mit L-Arginin oder L-Lysin zu Salzen gespalten. Diese Tatsachen sprechen für eine Salzbildung zwischen Mandelsäure und Wolle. Auch einfache Derivate der Mandelsäure und bestimmte verwandte ebene Moleküle mit ihren Abkömmlingen, die längere Alkylketten (C<sub>7</sub> bis C<sub>10</sub>) tragen, werden aufgespalten. Trocken chlorierte und mit Lösungsmitteln gewaschene Wollen verhalten sich ähnlich. p-Decoxy- (R = C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>) und p-Hexadecoxy- (R = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>) Mandelsäure werden langsamer absorbiert und letztere Säure erleidet überhaupt keine Spaltung dabei. Diese und einige andere Säuren zeigen gegenüber Wolle in gewissem Grade bereits die für saure Farbstoffe charakteristische „Affinität“.

G. D. Coumoulos (Athen) lenkte bei der Betrachtung der Färbevorgänge die Aufmerksamkeit auf den möglichen Einfluß des feineren Faseraufbaus. Besonders wird auf die kristallinen und amorphen Bereiche, die aus Teilen von Makromolekülen gebildet werden, hingewiesen. Auch die makromolekulare Konfiguration und die Gestalt und Größe der polymeren Moleküle spielen beim Färben eine Rolle. U. U. vereint sich das asymmetrische C-Atom der Mandelsäure leichter mit dem flexibleren asymmetrischen Atom in dem amorphen Bereich der Wollfaser. Außerdem müßten auch die Dimensionen der Kristallgitter passend sein. Vielleicht lassen sich so die Unterschiede in der Geschwindigkeit der Absorption optischer Antipoden erklären. Auf jeden Fall sollte beim Färben die molekulare Gestalt von Farbstoff und Faser beachtet werden. Es scheint ratsam, Betrachtungen an Atommodellen stets vor theoretischen Deutungsversuchen anzustellen.

J. H. SCHULMAN und M. Z. DOGAN, Cambridge: *Gerben von monomolekularen Fettsäure-, Aminosäure- und Protein-Filmen durch Metall-Ionen* (vorgetr. von J. H. Schulman).

Monomolekulare Filme von Fettsäuren werden von Metall-Ionen nur bei einem pH unlöslich gemacht, bei dem die basischen Metall-Ionen vorhanden sind. Eine starke Vergrößerung der von der Fettsäure-Molekel eingenommenen Fläche und einer Verfestigung des Filmes sind mit dieser Wechselwirkung verbunden. Bei solchen „gegerbten“ Filmen aus Cr-Ionen und geradkettigen Fettsäuren trifft ein Ion auf eine Säuremolekel. Vergrößerung der Fettsäure-Fläche durch Seitenketten kann zur Verankerung eines weiteren Cr-Atoms pro Fettsäure-Molekel führen. Zur Erklärung der Struktur dieser zweidimensionalen festen Gitter werden H-Bindungen zwischen den OH-Gruppen des basischen Metall-Ions und den CO-Gruppen in den COOH-Gruppen der Fettsäuren diskutiert. Mit Cr und Cu bestehen die größten sterischen Möglichkeiten bei der Bildung der Gitter. Bei monomolekularen Filmen aus Aminosäuren mit langen Ketten wurde keine Gerbung beobachtet. Protein-Filme mit einer COOH-Gruppe in der Eiweißmolekel (z. B. bei Serumalbumin, nicht aber Gliadin) verhalten sich basischen Metall-Ionen mit Ausnahme von Kupfer gegenüber wie die Fettsäure-Filme. Sterische Faktoren, die eine Brückenbildung zwischen den metallischen OH-Gruppen und benachbarten Eiweißketten einschließen, sind beim Gerben von Protein-Filmen von Wichtigkeit. Cu reagiert nicht mit den COOH-

\* Vgl. diese Ztschr. 62, 386 [1950] u. 63, 293 [1951].

Gruppen der Filme, sondern mit deren Imidazol-Gruppen. So lassen sich zwar Filme aus Gliadin und Methämoglobin, nicht aber aus Serumalbumin gerben.

K. H. Gustavson (Stockholm) teilte zu dem Befund, daß geladene Proteincarboxyl-Gruppen bei der Bildung kationischer Cr-Komplexe eine beherrschende Rolle spielen, noch unveröffentlichte eigene Ergebnisse mit. Das Chrom-Bindungsvermögen der verschiedenen Proteine, Keratin ausgenommen, geht recht gut mit deren Gehalt an COOH-Gruppen parallel. Für das anormale Verhalten von Keratin werden sterische Bedingungen und Unzänglichkeit von Carboxyl-Ionen (kristalliner Bereich) verantwortlich gemacht. Auch  $Cu^{2+}$ -Ionen werden von den Carboxyl-Ionen von Gelatine und Kollagen, in der Hauptsache irreversibel, fixiert. Die Kupfer-Kollagen-Verbindungen besitzen hydrothermal und proteolytisch geringere Stabilität als das ursprüngliche Kollagen. Gerade das Verhalten von  $Cu^{2+}$ -Ionen gegenüber Kollagen läßt indirekt Schlüsse auf notwendige Vorgänge beim Gerben zu. In einigen Einzelheiten der Formulierung der Chrom-Protein-Komplexe herrschte noch keine Übereinstimmung der Ansichten.

S. C. ELLIS und K. G. A. BANKHURST, Egham: *Die Wechselwirkung von Gerbstoffen mit monomolekularen Kollagenfilmen* (vorgetr. von S. C. Ellis).

Es wurde darüber berichtet, wie durch Bestimmung der Veränderung von Oberflächendruck, Oberflächenpotential und von Oberflächenviscosität die Reaktion zwischen monomolekularen Kollagenfilmen und gerbenden Stoffen, die in der unterschichteten Flüssigkeit gelöst waren, untersucht wurde. Das Gerben ist durch Bildung eines hochviscosen Filmes charakterisiert, was mit Veränderungen des Oberflächenpotentials oder des Oberflächendrucks einhergeht. Es gestattet dies eine Unterscheidung der verschiedenen Typen von gerbenden Stoffen (Tannine, Chromsulfat). Zwischen den multifunktionellen Tannin-Molekülen und einer Anzahl von Protein-Ketten kann eine kompakte Netzstruktur mit Brückenbindungen gebildet werden. Bei Chromsulfat wird primär eine elektrovalente Bindung des Chrom-Kations an die negativ geladenen COOH-Gruppen der sauren Seitenketten, wodurch eine offene Netzstruktur entsteht, postuliert. Das Auftreten gerbender Eigenschaften während der Polymerisation gewisser nicht gerbender Monomeren, z. B. Benzochinon und Catechin, ist ebenfalls verfolgt worden.

K. H. Gustavson (Stockholm) warnte nochmals eindringlich davor, den Gerbprozeß nur durch H-Bindungen zu beschreiben, wobei die Annahme gemacht wird, daß sich alle pflanzlichen Tannine gleich verhalten und wobei man vollständig ihre chemische Individualität übersieht. Er wies in diesem Zusammenhang auf die Gültigkeit der schon längere Zeit zurück liegenden Ansicht von Freudenberg über die Bildung von Koordinationsverbindungen bei der pflanzlichen Gerbung und auf die Wichtigkeit der grundlegenden Arbeiten von Pfeiffer über Molekельverbindungen hin. Die jüngere Generation sollte diese Leistungen nicht vergessen.

K. H. GUSTAVSON, Stockholm: *Einige Aspekte der Reaktion zwischen basischen Chromsalzen und Hautprotein.*

Ionisierte COOH-Gruppen des Kollagen spielen bei der Fixierung kationischer Chrom-Komplexe eine beherrschende Rolle. Kollagen verliert seine Affinität zu diesen Chrom-Verbindungen völlig, wenn seine COOH-Gruppen vollständig entladen sind. Auch Veresterung der COOH-Gruppen unterbindet die Umsetzung. Basische Chromchloride und -sulfate werden von Gelatine vorwiegend monofunktionell aufgenommen. Versuche über das Haftvermögen kationischer Chrom-Komplexe an Kollagen weisen aus, daß mindestens 90 % des Chroms monofunktionell und nur 10 % bifunktionell fixiert werden. Diejenigen Chrom-Komplexe, die durch Ausbildung von Brückenbindungen vernetzend wirken, finden sich in der kleinen Menge bifunktionell fixierten Chroms.

In der Diskussion faßte H. Phillips (London) nochmals grundständische Gesichtspunkte beim Gerbprozeß zusammen. Gerbstoffe können nicht durch Vereinigung mit nur einer gestreckten Fasermoleköl gerbend wirken; sie müssen vielmehr benachbarte lineare Moleküle miteinander vernetzen. So wird das Gerben zu einem Vorgang, durch den die Kollagen-Faser gegen die Einwirkung von Wasser und Mikroorganismen stabilisiert wird. Die Kollagen-Faser ist viel reaktionsfähiger als jede andere Textilfaser. Sie absorbiert sogar in neutralem Zustand das mehrfache ihres Gewichts an Wasser und quillt mächtig in alkalischen und sauren Lösungen. Durch Vernetzung der Polypeptid-Ketten schränken Gerbstoffe Hydratation und Quellungsvermögen ein. Um diese weitverzweigte Vernetzung zu erreichen, muß die gerbende Moleköl groß sein, jedenfalls größer, als sie bei Farbstoffen zu sein braucht. Gerbstoffe müssen ein Molekulargewicht um 2000 besitzen. Das Gerben bleibt aber ein Rätsel, falls man nicht die Gerbstoffmenge beachtet, die in die Kollagen-Faser ein-

dringen kann. Diese vermag etwa die Hälfte ihres Eigengewichtes an pflanzlichen Gerbstoffen aufzunehmen. Im Gegensatz zum Färber, der mit einem Minimum an Farbstoff auszukommen versucht, variiert der Gerber die Gerbstoffmenge in der Faser, um gewisse physikalische Eigenschaften des erzeugten Leders zu erreichen.

D. BURTON und R. REED, Leeds: *Mucoide Stoffe in Häuden und Fellen und ihre Bedeutung für das Gerben* (vorgetr. von D. Burton).

Das Referat stellte unsere Kenntnisse über das interfibrilläre Material und dessen Bedeutung für die Lederfabrikation heraus. Die mehrfach in der neueren Literatur zitierte Kittsubstanz zwischen den Fasern soll entweder Mucoid-artigen Charakter besitzen oder in der Hauptsache aus globulären Proteinen bestehen. Auf Grund von histologischen, elektronenmikroskopischen und physiologischen Untersuchungen wird der Standpunkt vertreten, daß die Protein-Fasern während ihres Wachstums immer mit Mucoid-artigem Material assoziiert sind, das für die Stabilität des Gewebes eine große Rolle spielt. Es existieren zwei mucoide Komponenten. Zur Entfernung der Zwischensubstanz sind proteolytische Enzyme viel wirksamer als Kalksulfid-Lösungen, so daß auch eine Nachbehandlung mit tryptischen Enzymen entfallen kann. Falls die mucoiden Stoffe beim Gerben nicht vollständig entfernt werden, gelangen sie in das Leder und können dann Färbevorgänge stören.

H. Phillips (London) glaubt, daß Mucoide und Mucopolysaccharide am Zerfall der Faserbündel in Fasern und der Faser in Fibrillen beteiligt sind. Jedoch soll noch kein sicherer experimenteller Beweis dafür vorhanden sein, daß Hämte größere Mengen von Mucoiden enthalten. H. Gustavson (Stockholm) warf die Frage auf, ob die Anwesenheit einer Kittsubstanz von Mucoidartigem Charakter vielleicht für die Unlöslichkeit von Seidenkollagen in verd. organischen Säuren verantwortlich zu machen ist, in dem Sinne nämlich, daß etwa Chondroitinsulfat die Kollagenfibrillen und -fasern vernetzt.

M. J. SCHULER und W. R. REMINGTON, Wilmington: *Mechanismus der Absorption nichtionisierter Farbstoffe durch Polyäthylen-terephthalat* (vorgetr. von H. E. Schroeder).

Für die Verteilung von drei reinen, nichtionisierten Farbstoffen und ihren binären Mischungen zwischen Polyäthylen-terephthalat und Wasser in An- oder Abwesenheit von Benzoesäure werden die Isothermen bestimmt. In jedem Falle war die Gleichgewichtskonzentration des Farbstoffes in der Faser direkt proportional der Konzentration in Wasser. Bei einer binären Mischung stark verschiedener Farbstoffe verhält sich jede Komponente völlig unabhängig von der anderen; bei nahe verwandten Farbstoffen war Beeinflussung zu beobachten. Die Löslichkeit der Farbstoffe in Faser und Wasser stieg mit der Temperatur an. Die Sorption nichtionisierter Farbstoffe durch Polyäthylen-terephthalat soll nach einem Lösungsmechanismus stattfinden.

H. H. Sumner (Blackley) diskutierte über den Einfluß von Überträgern (Phenol, Diphenyl) auf das Färben von Polyäthylen-terephthalat. Ein wirksamer Überträger muß rasch von der Faser aufgenommen werden können. T. Vickerstaff (Blackley) hält es für möglich, daß Überträger das Färben von Polymerfasern durch Adsorption an die polymeren Ketten beginnen, wodurch die intermolekulare Kohäsion vermindert und die für die Farbstoffdiffusion erforderliche Energie reduziert wird. Auch eine mit H-Bindung gekoppelte Assoziation zwischen dem aromatischen Kern eines gelösten Stoffen und dem Substrat wurde versuchsweise zur Deutung der Sorption von Gelöstem durch Polyäthylen-terephthalat herangezogen (C. H. Giles, Glasgow).

R. H. BLAKER, S. M. KATZ, J. F. LANCIUS, W. R. REMINGTON und H. E. SCHROEDER, Wilmington: *Das Färben von Polyacrylnitril-Fasern mit anionischen Farbstoffen* (vorgetr. von H. E. Schroeder).

Man diskutierte über den Mechanismus des Färbens von Polyacrylnitril-Fasern, die infolge ihrer Affinität gegenüber  $H^+$  und  $Cu^{2+}$  kationische Zentren ausbilden, wodurch eine Absorption von Farbstoff-Anionen ermöglicht wird. Die Affinität gegenüber  $H^+$  wird durch basische Haftstellen verursacht, die durch Copolymerisation eingeführt werden; beim Färben äußerte sich dann die verschiedene Basizität der Haftstellen. Weiterhin scheint jede CN-Gruppe im Polyacrylnitril unter Bildung eines Komplexes vom Typ  $(RCN)Cu^+$  zur Aufnahme von  $Cu^+$  fähig zu sein. Dieser Komplex fungiert dann ebenfalls als Haftstelle für Farbstoffanionen.

H. Zollinger (Basel) pflichtet der Ansicht bei, daß kationische,  $Cu^{2+}$ -Ionen enthaltende Komplexe als Haftstellen zur Fixierung von Farbstoffanionen fungieren. In den Laboratorien der Ciba wurde zwecks Überwindung einiger praktischer Nachteile der Kupfer-Methode die Adsorption von 22 anderen Metallsalzen

studiert. Alle diese Salze wurden mehr oder weniger gut adsorbiert, ein Teil von ihnen viel stärker als Kupfer. Eine andere Bemerkung bezog sich auf die Quellung von Polyacrylnitril-Fasern bei der Behandlung mit monovalenten Kupfersalzen. Es ist wohl bekannt, daß die Farbstoffaufnahme durch Überträger, wie z. B. Benzoesäure, begünstigt wird. Gleichzeitig quellen die amorphen Bereiche der Fasern. Es zeigte sich, daß Kupfer-Ionen einen außerordentlich hohen Quellungseffekt besitzen. Vermutlich muß dieser Effekt beim Färben solcher Fasern ebenso wie der reine Ionenaustausch-Mechanismus berücksichtigt werden.

C. H. BAMFORD, J. BOULTON, W. E. HANBY und J. S. WARD, Droylsden und Maidenhead: *Das Färben von synthetischen Polypeptiden* (vorgetr. von J. S. Ward).

Versuche über das Färben einiger synthetischer Polypeptide wurden beschrieben. Hiermit sollte ein Beitrag geliefert werden zu dem Vorgang des Färbens natürlicher Proteine und über den

Mechanismus des Färbens im allgemeinen. An dem Färben der untersuchten Polymeren können Haftstellen beteiligt sein, die in der Hauptkette der Molekülen, den Seitenketten und den Amino-Gruppen lokalisiert sind. Bis jetzt hat sich kein Beweis dafür erbringen lassen, daß bei der Farbstoffaufnahme synthetischer Polypeptide in der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Konfiguration Unterschiede bestehen.

Es war ein bemerkenswerter Zug der Versammlung, daß auch die umfangreiche Forschungsarbeit der Industrielabotatorien offen und freimütig diskutiert wurde. So ergab sich ein eindrucksvolles Bild von der Zusammenarbeit zwischen Hochschul- und Industrie-Forschung. Dies ist ein gutes Omen dafür, daß noch viele Einzelheiten der Färbe- und Gerbeprozesse erst in Arbeiten der Zukunft geklärt werden müssen.

A. Schöberl, Hannover [VB 547]

## Rundschau

Eine anorganische Lumineszenzreaktion wurde von G. Gattow und A. Schneider beschrieben. Wenn man Chlor in feinverteilter Form in eine alkalische  $H_2O_2$ -Lösung einleitet, so entsteht an der Berührungsfläche Gas-Flüssigkeit, eine intensive rote Leuchterscheinung. Das ausgestrahlte Licht ist monochromatisch (6200—6250 Å). Die Leuchttintensität ist abhängig von der  $OH^-$ - und  $H_2O_2$ -Konzentration, sowie von der Menge des pro Zeiteinheit durchströmenden Chlors. Bei Ersatz des Alkalihydroxyds durch Ammoniak oder des  $H_2O_2$  durch Ammoniumpersulfat oder Kaliumpermanganat tritt keine Lumineszenz auf. Hydrazin und Hydroxylamin bewirken Lumineszenzloschung. Bei der Verwendung von Brom an Stelle von Chlor werden analoge Erscheinungen beobachtet. (Naturwiss. 41, 116 [1954]). —Bd. (Rd 97)

**Eis und Ammoniumfluorid bilden Mischkristalle.** Dies wurde von R. Brill und S. Zaromb nachgewiesen. Die einzelnen Stoffe sind isomorph und geben sehr ähnliche Laue-Diagramme. Eiskristalle, die aus wässrigen Ammoniumfluorid-Lösungen erhalten wurden, zeigten im Gegensatz zu aus wässrigen Ammoniak-Lösungen erhaltenen stets einen Gehalt an  $NH_3$ . Durch Aufnehmen der Erwärmungskurve von Eis-Ammoniumfluorid-Pulvergemischen, dilatometrische Untersuchungen, Messungen des spezifischen Widerstandes und der Dielektrizitätskonstante von Eis-Ammoniumfluorid-Kristallen zeigten, daß es sich bei diesem Material nicht um eutektische Mischungen der beiden Bestandteile handelt, sondern daß Mischkristalle vorliegen, die bis zu etwa 10% Ammoniumfluorid enthalten können. (Nature [London] 173, 316—317 [1954]). —Bd. (Rd 98)

Den Einfluß von Strahlungen hoher Energie in der Pile auf Paraffine ( $C_4$  bis  $C_{20}$  und zwei Polyäthylene mit den Mol.-Gew. 3500 und 28000) untersuchte A. Charlesby<sup>1)</sup>. Der Schmelzpunkt der Paraffine sinkt linear mit der angewandten Strahlungsdosis. Die Schmelzpunkterniedrigung wird durch einen teilweisen Abbau der Paraffinketten gedeutet. Sobald jedoch eine kritische Strahlungsdosis überschritten wird, steigt der Schmelzpunkt steil an. Gleichzeitig wird das Paraffin durch Vernetzung in ein unlösliches Gel mit theoretisch unendlich großem Molekulargewicht verwandelt. Das Produkt aus kritischer Strahlungsdosis und Ausgangsmolgewicht ist für alle Paraffine ( $C_4$  bis  $C_{2000}$ ) konstant. Daraus kann man die Energie berechnen, die zur Bildung einer C—C-Bindung bei Vernetzung der Paraffinketten nötig ist. Sie beträgt etwa 24 eV und ist vom Aggregatzustand und dem Ausgangsmolgewicht der Paraffine nicht abhängig. (Proc. Royal Soc. 222, 60 [1954]). —Sf. (Rd 87)

**Jod-Bestimmungen mit Hydrazin** führte B. Stempel aus. Hydrazin reduziert elementares Jod quantitativ zu Jodwasserstoffsäure, die mit eingestellter Lauge und Methylrot titriert wird. Ebenso kann die Jodwasserstoffsäure mit Silbernitrat-Lösung und Eosin als Adsorptionsindikator titriert werden. Dieses Verfahren ist der Jod-Bestimmung mit Thiosulfat-Lösungen besonders bei kleinen Jod-Mengen überlegen. 25 γ J<sub>2</sub> sind noch bequem mit Hydrazin bei einem Fehler von nur 1% bestimmbare. (Z. analyt. Chem. 141, 102 [1954]). —Sf. (Rd 86)

Zur Bestimmung der bei Strömungen auftretenden Orientierung von Makromolekülen<sup>2)</sup> in Lösung und der durch die Orientierung bedingten Änderungen der dielektrischen Eigenschaften ist von B. Jacobson eine Apparatur angegeben worden. Die Lösung wird

<sup>1)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 66, 61 [1954].

<sup>2)</sup> S. a. diese Ztschr. 65, 573 [1953].

in den Zwischenraum zwischen zwei konzentrische Zylinder gebracht (Coutetische Strömungsapparatur), in denen zwei Elektrodenpaare so angebracht worden sind, daß bei Rotation eines Zylinders die elektrischen Feldlinien in Strömungsrichtung bzw. senkrecht zur Strömungsrichtung verlaufen. Die Impedanzen wurden mit einer verbesserten Schering-Brücke gemessen. Untersuchungen mit Na-Thymonucleinat-Lösungen zeigten, daß die Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Lösungen von der Strömungsgeschwindigkeit in der Meßzelle und von der Richtung der Feldlinien zur Strömungsrichtung abhängen. Die Änderungen der dielektrischen Eigenschaften der Lösungen werden durch eine teilweise Orientierung der Makromoleküle durch die Strömung in der Meßzelle erklärt. (Rev. Sci. Instr. 24, 949 [1953]). —Sf. (Rd 85)

**Der Mechanismus der Reaktion zwischen Diphenylcarbazid und Chromat** wurde von M. Bose aufgeklärt. Obwohl die Reaktion häufig zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Chromat verwendet wird, war die Natur der färbenden Substanz bisher unbekannt. Durch Untersuchung verschiedener Reaktionssysteme (Chromat-Carbazid, Chromat-Carbazon und Cr(II)-Carbazon) und Vergleich der bei den verschiedenen Reaktionssystemen erhaltenen Absorptionsspektren, sowie durch Variation der Molverhältnisse konnte Bose zeigen, daß Chromat durch das Reagenz zu Cr(II) reduziert wird, wobei eine Oxydation des Diphenylcarbazids zum Carbazon stattfindet. Cr(II) und Diphenylcarbazon reagieren schließlich im Molverhältnis 1:1 miteinander und bilden den bekannten violett gefärbten inneren Komplex. (Analyt. chim. Acta 10, 201—208 u. 209—221 [1954]). —Bd. (Rd 96)

**Ninhydrin zeigt Fingerabdrücke auf Papier** und ähnlichem Material, wie S. Odén und B. v. Hofsten feststellten. Das trockene Papier wird mit einer 0,2 proz. Ninhydrin-Lösung besprüht und einige Minuten auf 80 °C erwärmt. Die entstehende Farbe erreicht nach 1—2 Tagen ein Maximum dort, wo die Papillarlinien klar erkennbar sind. Die Reaktion ist noch nach Jahren möglich. Verantwortlich dafür sind die geringen Mengen Aminosäuren im Schweiß. (Nature [London] 173, 449 [1954]). —Be. (Rd 93)

**Olefinsche Kohlenwasserstoffe in Luft** bestimmt R. D. MacPhee durch Messung der Farbänderung von gelb nach grün, die als Folge der durch diese Verbindungen hervorgerufenen Reduktion einer Na-Molybdat-Lösung auftritt. (6,1 g Na-Molybdat, 25 ml  $H_2O$ , 0,35 ml 10 proz.  $PdSO_4$ -Lösung, 40 ml Eisessig, 40 ml konz.  $H_2SO_4$ ). Die zu untersuchende Gasprobe wird mit einer Geschwindigkeit von 3 l/min angesaugt und durch Ascarit von sauren Gasen und Aldehyden befreit. Anschließend werden die Olefine ( $C_2$  und höher) in einer mit flüssigem Sauerstoff gekühlten Falle ausgefroren, wobei  $H_2$  und  $CO$ , welches das Reagenz ebenfalls reduzieren würde, entweichen. Äthylen und Acetylen können in geringen Maße mit niedergeschlagen werden, doch ist ihre Menge gewöhnlich zu vernachlässigen. Durch Erwärmen werden die Olefine verdampft und durch strömende Luft in einem vorher evakuierten Rundkolben überführt, nach Druckausgleich wird Reagenzlösung zugegeben, 1,5 h auf 60 °C erwärmt und bei 885 mp gemessen. Für reine Olefine folgt die Färbung dem Beerschen Gesetz. Wegen der unterschiedlichen Reduktionswerte der einzelnen Olefine sind die aus den Messungen errechneten Mengen jedoch bei unbekannten Gemischen mit einem Unsicherheitsfaktor von etwa 2 behaftet. In Stadtluft wird ein Olefingehalt von einigen Zehntel Teilen je 1000000 Teile Luft gefunden. (Analyt. Chemistry 26, 221—225 [1954]). —Bd. (Rd 95)