

Hauptversammlung des Vereins der Textil-Chemiker und -Coloristen

Baden-Baden vom 6. bis 8. Mai 1954

Prof. Elöd, Badenweiler, konnte bei der 6. Hauptversammlung über 800 Teilnehmer, darunter mehr als 100 Ausländer begrüßen. In seiner Ansprache wurde erneut gefordert, dem Unterricht und der Forschung in der Textilchemie größere Aufmerksamkeit zu schenken. In der Bundesrepublik besteht kein Lehrstuhl für Textilchemie. Die USA verfügen über 500, die Bundesrepublik über 30 Wissenschaftler in der Textilforschung. Nach weiteren Ansprachen wurden drei Doktorarbeiten prämiert. Die Träger waren Dr. Graesser, Badenweiler, Dr. Kramer, Reutlingen und Dr. Zuber, Heidelberg.

A. HÖCHTLEN, Leverkusen: *Synthetische Makromoleküle und ihre Bedeutung für die Textilveredlung.*

O. KRATKY, Graz: *Der molekulare und übermolekulare Aufbau der Seide.*

Seide kommt in zwei Modifikationen vor, der Seide 1 (Getrockneter Inhalt der Spinnrüse) und der Seide 2 (normale Fibrin-fäden). In sog. renaturiertem Fibrin (nach Coleman und Howitt aus Kupfer(II)-äthylendiamin-Lösung von Fibrin durch Dialyse gewonnen) wurde eine intensive Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen gefunden. (Vermessen bis 1500 Å). Die Auswertung ergab 50–80 Å dicke Lamellen. Die Maxima der Streukurve hängen von dem Feuchtigkeitsgehalt ab. Alle bisherigen Untersuchungen sprechen dafür, daß in der Seide 1 eine korpuskulare oder globulare Molekelform vorliegt, daß diese Teilchen in Lösung zu Lamellen zusammenwachsen und so erstarren. Quillt man diese Präparate in Ameisensäure und trocknet, so erhält man das Röntgenogramm der Seide 2, während das Kleinwinkelröntgenogramm bestehen bleibt. Die Untersuchungen von Zahn und Zuber an quervernetztem Fibrin haben eine Periodizität der Tyrosin-Reste in den sog. amorphen Segmenten von 5–6 wahrscheinlich gemacht. An jodierter Seide und später nitrierter Seide wurde auf dem Meridian der Kleinwinkelröntgenaufnahme die 1. und 2. Ordnung von 20 Å gefunden. Bei einer Periode 6 des Tyrosins wäre ein Reflex von $6 \times 3,5 = 21 \text{ Å}$ zu erwarten. Die Röntgenbefunde stehen demnach in guter Übereinstimmung mit den chemischen Befunden.

Aussprache:

E. Elöd: Wieviel % des Fibrins sind kristallin? Vorr.: Weniger als 50 %, genaue Zahlen aus Röntgenogramm noch nicht möglich wegen Gitterstörungen. Zuber, Heidelberg: Ist renaturiertes Fibrin ein α - oder β -Protein? Vorr.: Kein α , da Seide 1 und Seide 2 sehr ähnlich. Das sog. fibrilläre ausgefällte Protein aus der renaturierten Seidenlösung gibt jedoch Reflexe des α -Proteins.

TH. VICKERSTAFF, Manchester: *Untersuchungen über das Färben von hydrophoben Fasern.*

Um die Diffusion von Farbstoffen bei den schwer quellbaren synthetischen Fasern zu verstärken, kann man mit möglichst kleinen Farbstoffmolekeln arbeiten, die Temperatur erhöhen oder sich besonderer Hilfsmittel bedienen. Es eignen sich Kupplungs-farbstoffe mit einfachen Naphtholen wie β -Oxynaphthoesäure, welche im sauren Gebiet (p_H 2,6) am besten auf Terylene aufzieht. Der Einfluß der Oberflächenpotentiale der synthetischen und natürlichen Fasern wird aufgrund neuer eigener Messungen und der Arbeiten von Kling und v. Stackelberg diskutiert. Berechnungen über die relative Färbegeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen ergaben, daß bei einer Aktivierungsenergie der Färbung von -30 kcal/Mol eine Färbezeit von 1 h bei 100°C einer Färbezeit von 12 h bei 80°C und andererseits einer Färbezeit von nur 30 sec. bei 150°C äquivalent ist. — Färbereihilfsmittel können wirksam sein durch 1) Vergrößerte Löslichkeit des Farbstoffs in der wäßrigen Phase, 2) wäßrige Quellung der Faser, 3) Plastifizierung der Faserstruktur, 4) Bildung neuer Adsorptionsstellen für die Farbstoffadsorption in der Faser. Versuche mit wasserlöslichen Hilfsmitteln wie Phenol und Benzoesäure (Oxalsäure als Kontrolle) und wasserunlöslichen Hilfsmitteln wie Toluol, Xylol, Naphthalin und Diphenyl ergaben eine 50fache größere Wirksamkeit der wasserunlöslichen Verbindungen. Die Schlußfolgerung sehr eingehender experimenteller Unterlagen ist, daß die Hilfsmittel durch eine Auflockerung der molekularen Struktur der hydrophoben Fasern (Terylene) wirken und dadurch die Färbegeschwindigkeit erhöhen. Die wasserunlöslichen Mittel umgeben die Faser mit einer Lösungsmittelschicht, in der sich die Farbstoffmolekeln anreichern. Die Färbung geschieht demnach nicht aus einer verdünnten wäßrigen Dispersion sondern aus einer konzentrierten Farbstofflösung in einer Schicht unmittelbar auf der Faser.

W. HAPPE, Hoechst: *Die koloristische Bedeutung der Wasserstoffbrücken*

Substantivität, Farbtonverschiebungen von farbstoffaffinen Hilfsmitteln, physikalische Eigenschaften natürlicher und synthetischer Fasern, wurden unter dem Gesichtspunkt der Wasserstoffbrücken-Bildung betrachtet. Z. B. die Knitterfestausrüstung auf Cellulose-Fasern: Durch Harzeinlagerung wird die Wasseraufnahmefähigkeit der Faser verringert und daher werden die Wasserstoffbrücken zwischen den Hauptvalenzketten geschützt. Die Faser ist dadurch formbeständiger geworden.

W. KLING, Düsseldorf: *Über elektrische Erscheinungen bei Veredlungsvorgängen in wäßrigen Flotten insbesondere beim Waschvorgang.*

Die negative Aufladung von Fasern in wäßrigen Flotten wurde mit Hilfe elektroosmotischer und elektrokinetischer Messungen verfolgt. Das Zetapotential hydrophober Fasern liegt höher als das hydrophiler Fasern. Zusatz von anionaktiven Substanzen erhöht das negative Potential, nichtionogene Verbindungen lassen es praktisch unverändert und kationaktive Substanzen laden die Faser um. Schmutzpartikel werden im gleichen Sinne wie die Faser auf- bzw. umgeladen. Die Waschwirkung läßt sich daher quantitativ mit der Ladungsveränderung durch Waschmittel in Zusammenhang bringen, weil sich gleichsinnig geladene Faser- und Schmutzteilechen gegenseitig abstoßen müssen. Das gilt jedoch nicht für nichtionogene Produkte, die gute Waschwirkung zeigen, ohne das Zetapotential von Faser und Schmutz wesentlich zu verändern.

Die Inversion der Waschwirkung mit kationaktiven Produkten ist in dem Konzentrationsbereich gegeben, in dem die Faser bereits positiv umgeladen ist, der Schmutz aber noch negatives Potential zeigt.

O. KOCH, Leverkusen: *Die Anwendung der physikalischen Farbmessung in der Coloristik.*

Durch die Entwicklung von schnell und genau arbeitenden Spektralphotometern besonders in USA (Hardy) lassen sich die Remissionsspektren von Färbungen auf Textilien zur Charakterisierung von Farbtondifferenzen, Farbtiefen und Klarheit der Färbung für die Praxis heranziehen. Eine objektive Festlegung von Farbtondifferenzen ist möglich mit Hilfe der Normalreizfunktion des Auges, die dann mit den eingesetzten Meßwerten die Koordinaten im Farbenraum festlegt.

Zur Bestimmung von Farbtiefen, d. h. Farbstoffkonzentrationen auf der Faser, eignet sich die Auswertung mit Hilfe der Funktion von Kubelka-Munk:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

R = Remission der ∞ dicken Schicht.

$\frac{K}{S} \sim c$ wird aus Nachzügen bis zur Erschöpfung des Bades und Summierung der Meßwerte für den betreffenden Farbstoff und Faser festgelegt. Die in der Coloristik empirisch festgelegten Richttypen für verschiedene Farbtöne zeigen eigenartiger Weise übereinstimmend in ihrem Minimum der Remission einen Wert nahe 2,5 %.

In der Aussprache wurde von verschiedenen Seiten bemängelt, daß die betr. Spektrophotometer noch viel zu kostspielig sind und die Auswertung, von den vollautomatisch arbeitenden Apparaten abgesehen, noch zu lange dauert als daß eine Anwendung in der Praxis zum Abmestern in Frage käme.

J. EISELE-HAFENSICHER, Ludwigshafen: *Versuche mit Redoxpotential-Messungen auf textilchemischem Gebiet.*

Die Leukopotiale verschiedener Küpenfarbstoffe wurden definiert und mit ihren Echtheitseigenschaften in Zusammenhang gebracht. Gemessen wurden sie durch potentiometrische Titration der reduzierten Farbstoffe mit schwachen Oxydationsmitteln.

A. JANSON, Ludwigshafen: *Über die Beständigkeit von Rongalit in Druckpasten und in Drucken vor dem Dämpfen.*

Die Zersetzung von Rongalit in Druckpasten wird bei Anwesenheit von Sauerstoff durch Metalle katalysiert, die in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten können (Fe, Cu, Mn, Co, Ni). Durch Zusatz von komplexbildenden Substanzen z. B. Citronensäure oder NaCN wird diese Zersetzung zurückgedrängt.

Abgeschwächte Drucke wurden auch erhalten, wenn die Pasten oder die Drucke vor dem Dämpfen unter Stickstoff aufbewahrt

wurden, und nach der Lagerung noch den gleichen Rongalitgehalt zeigten. Es müssen also neben Zersetzung noch rein physikalische Erscheinungen (Kristallisation, Entmischung) für die Ausgiebigkeit der Druckpasten eine Rolle spielen.

H. RATH, Tübingen-Lustnau: Die Faserschädigung durch Rongalitätzen und ihre Verhinderung.

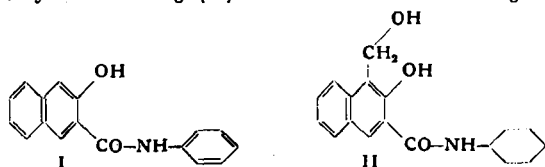
Die Cellulose-Faserschädigung beim feuchten und warmen Lagern ist sowohl oxydativer wie hydrolytischer Natur. Gemessen wurde die Abnahme des DP an den geätzten Stellen gegenüber der Fondfärbung. Z. B. Bombergseide Fondfärbung DP=370, geätzte Stellen DP=285. Die Zersetzung des Rongalits verläuft nach Gleichung I und II.

- I. $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{Na} = \text{CH}_2\text{O} + \text{NaHSO}_3$
 $\text{NaHSO}_3 + \text{O}_2 = \text{NaHSO}_3\cdot\text{O}_2$ (oxydative Schädigung)
- II. $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$
(hydrolytische Schädigung)

Vorgang I wird durch Alkali zurückgedrängt. Durch Zusatz von Puffern oder Alkali zusammen mit Antioxydantien kann die Faserschädigung praktisch vollständig verhindert werden. Kupfer-Spuren katalysieren die oxydative Schädigung. Durch Komplexbildner wird diese Katalyse verhindert.

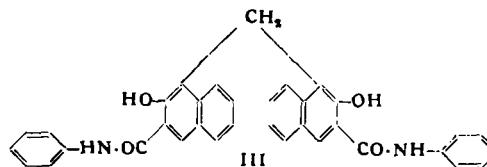
R. LÖWENFELD, Offenbach/M.: Über die Wirkung des Formaldehyds bei der Naphtol AS-Färbung von Polyamid und Acetatseide.

Naphtol AS (I) geht bei Anwesenheit von Formaldehyd in eine 1-Methylol-Verbindung (II) über. Auf Baumwolle bringt diese



Methylol-Verbindung gegenüber dem Naphtol AS eine verbesserte Luftbeständigkeit der Grundierungen mit sich. Bei der Grundierung auf Acetatseide und Perlon geht jedoch die Methylol-Ver-

bindung in eine Methylen-Verbindung (III) über, deren Entstehung stark verringerte Farbstoffausbeuten auf diesen Fasern bedingt.



Das unterschiedliche Verhalten auf diesen Fasern wurde durch die Funktion der hydrophoben Faser als organisches Lösungsmittel für den Farbstoff erklärt. Praktische Bedeutung kommt der Formaldehyd-Wirkung bei der Färberei von Naphtol AS mit Ofna-perl Salz RRA, einer stabilisierten Diazoverbindung, auf Gemischen von hydrophilen mit hydrophoben Fasern zu.

B. KRAMER, Stuttgart: Das Färben von Polyamiden mit Küpen- und Metallkomplexfarbstoffen im Lichte der Diffusionsvorgänge.

Die färberischen Eigenschaften der auf Polyamid-Fasern ziehenden Farbstoffe lassen sich dann unter einem einheitlichen Gesichtspunkt verstehen, wenn man zu ihrer Charakterisierung eine Größe benutzt, die möglichst alle Faktoren implizit enthält, die das Verhalten des Farbstoffes auf der Faser bestimmen. Als solche Größe wurde der Diffusionskoeffizient genannt. Sein Wert ist bestimmt durch Molekulargewicht, Form der Farbstoffmolekel, Affinität zur Faser, Zahl der salzbildenden Gruppen usw.

Zur Kombination sind nur Farbstoffe mit ähnlichen Diffusionskoeffizienten geeignet. Die Naßechtheiten liegen höher bei niedrigem Diffusionskoeffizienten, während das Ausgleichsvermögen auf der Faser und die Abhängigkeit der Egalität von Verstreckung und Titer der Faser, bei hohem Diffusionskoeffizienten günstiger liegen.

Aussprache:

Wie sind die Diffusionskoeffizienten bestimmt worden? Vortr.: Durch Ausmessen der Wanderung des Farbstoffes in Polyamidklötzchen. Genauigkeit ca. 10–15 %. — Erhebliche färberische Unterschiede ergeben sich jedoch erst, wenn sich die Diffusionskoeffizienten sich um 25–30 % unterscheiden.

—Z. u. L. [VB 580]

GDCh-Fachgruppe Wasserchemie

am 8. und 4. Mai 1954 in Bad Dürkheim

H. STACH, Aachen: Ionenaustauscher und ihre Bewertung.

Ionenaustauscher werden zunehmend zur Lösung sehr verschiedenartiger Aufbereitungsprobleme herangezogen. Mit der Entwicklung leistungsstarker Austauscher auf Polyvinyl-Basis zeichnet sich ein gewisser Abschluß in der Erzeugung von Ionenaustauschern ab, woraus man die Berechtigung zur Aufstellung von technischen Bewertungsgrößen und Methoden ableiten mag. Die Bewertung muß sich vor allem auf die bei technischen Filterprozessen ausnutzbare Volumen- oder Gewichtskapazität bei verschiedenen spez. Filterbelastungen erstrecken. Da diese Größen als Funktion sowohl der spez. Oberfläche, der Totkapazität und der Geschwindigkeit der Ionenpermutation als auch der aus- und einzutauschenden Ionenart erscheinen, wird vorgeschlagen, das Verhältnis von nutzbarer zu totaler Kapazität und die unter genau festzulegenden Bedingungen ermittelte Halbwertszeit für verschiedene technisch bedeutsame Ionenkonvertierungsvorgänge in die Bewertung einzuschließen. Überdies müssen bei der Bewertung zahlenmäßig berücksichtigt werden: die Neigung zur Quellung und Solvation bei verschiedenen p_{H} -Werten, die Temperaturabhängigkeit dieses Vorganges, die Form der p_{H} -Titrationsskurven, die Empfindlichkeit gegenüber Chlor-haltigen Wässern, die Fähigkeit zur Bildung nicht mehr permutierbarer Schwermetallverbindungen, welche ebenso kapazitätsvermindernd wirkt, wie die zum Hofmannschen Abbau neigende stark basische Hydroxyl-Form der austauschaktiven quartären Ammonium-Gruppe von Anionenaustauschern. Solche Bewertungsmethoden können dem Hersteller von Ionenaustauschern überdies Hinweise zu deren Weiterentwicklung geben.

HERMANN HOFFMANN, Hamburg: Allgemeiner Überblick über den Stand der Dosierung und Meßtechnik in Deutschland und Amerika und die spezielle Verwendung in der Wasseraufbereitung¹⁾.

Als interessante Neuerungen sind die Meßwertmultiplikationen von Trübung mit Wassermenge und p_{H} -Wert mit Wassermenge zur Steuerung von Dosiermaschinen zu erwähnen. Kaum be-

kannt dürfte auch die kontinuierliche Herstellung von aktivierter Kieselsäure sein, wobei mehrere Dosierpumpen einer wasser-mengenabhängig-gesteuerten Dosiermaschine nicht nur die Zuzemessung der Einzelmedien übernehmen, sondern diese auch gleichzeitig mischen.

B. NIETSCH, Wien: Der Nachweis von Erdölprodukten in natürlichen Wässern durch Fluoreszenz.

Im Anschluß an eine Arbeit von F. Dangl und B. Nietsch²⁾ wird über den Ausbau der Methodik berichtet. Ein mikrochemischer Nachweis durch Auftropfen des zu prüfenden Wassers auf Tüfelpapier und dessen Betrachtung unter der UV-Lampe ist nur bei geringeren Verdünnungen möglich und zwar bei 1:10⁴ sehr deutlich und bei 1:10⁵ noch erkennbar. Der Nachweis höherer Verdünnungen ist abhängig a) von der Art des Erdölproduktes, b) von der verarbeiteten Probenmenge (maximal 500 cm³ waren bei den folgenden Versuchen ausreichend), c) von der Methode.

Es wurde geprüft (Vergleich mit entspr. Blindproben): 1.) Adsorption des Öles an frisch gefälltes Al(OH)₃ und an feinst verriebenes MgO (DAB VI), Filtrieren der mit dem Adsorbens gut durchgeschüttelten Probe und Ausbreiten des Filters auf ein Uhrglas. 2.) Ausschütteln der Probe mit Äther pro analysi bzw. mit Petroläther (rein, DAB VI, $d_{20} = 0,645-0,655$).

Al(OH)₃ bewirkt offenbar zu starke Einhüllung der Ölspeuren, so daß nur relativ stärkere Konzentrationen, bis 1:10⁵, noch eine merkbare Fluoreszenz zeigen. MgO (ca. 0,02 g je 100 cm³ Probe) ermöglichte bei einer als Auto-Öl 12–14/50 °E bezeichneten Sorte den Nachweis bis zu einer Verdünnung von 1:10⁶ und bei einer als Schlier-Rohöl bezeichneten Sorte bis 1:10⁸. Ausschüttelung mit Äther p. a. (gewöhnlicher Äther hat zu starke Eigenfluoreszenz) bzw. mit dem mehr zu empfehlenden Petroläther zeigte bei dem „Auto-Öl“ einen deutlichen bzw. noch erkennbaren Effekt bis zu einer Verdünnung von 1:10⁶, beim „Schlier-Rohöl“ nur bis 1:10⁶. Die Fluoreszenz-Intensität ist bei Verdünnungen bis 1:10⁷ noch mit dem bloßen Auge mit Standardreihen vergleichbar.

¹⁾ Vgl. hierzu auch Chemie-Ing.-Techn. 26, 401 [1954].

²⁾ Vgl. Mikrochemie 39, 333 [1952].