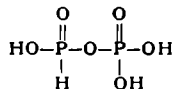


phosphorsäure aufzufassen und mit dem Namen „Iso-*unterphosphorsäure*“ zu bezeichnen ist. Sie gehört auf Grund ihrer Konstitution



zur Reihe der P-O-P-Verbindungen und nimmt den Platz zwischen der zweibasigen pyrophosphorigen- und der vierbasigen Pyrophosphorsäure ein. Sie steht auch in ihren chemischen Eigenschaften (Löslichkeit der Erdalkali- und Silbersalze, Geschwindigkeit der hydrolytischen Aufspaltung durch Säuren und Alkalien usw.) zwischen diesen Säuren. Von den Salzen wurde das Natriumsalz $\text{Na}_2\text{HP}_2\text{O}_6$ als 8- und 4-Hydrat isoliert.

Von den mitgeteilten Bildungsmöglichkeiten ist besonders die Reaktion von pyrophosphoriger Säure mit Orthophosphorsäure in neutraler — bzw. schwach alkalischer Lösung interessant, die in konzentrierten Lösungen quantitativ verläuft. Diese Reaktion, die eine Umanhydrierung darstellt, wurde auch in anderen Systemen beobachtet. So läßt sich beim Einwirken von Pyrophosphit auf Subphosphat in wäßriger Lösung und anschließende Oxydation mit Brom im Reaktionsprodukt Tripolyphosphat nachweisen.

D. HEINZ, Berlin: *Verlauf der Hydrolyse der Phosphor(III)-halogenide.*

Bei der papierchromatographischen Untersuchung der PCl_2 -Hydrolyse ergab sich, daß der von Blaser^{*)} gefundene große Unterschied zwischen der mit Jod titrierbaren und der wahren Menge des positiv dreiwertigen Phosphors in Bicarbonat-alkalischen Hydrolysaten durch bei der Hydrolyse entstehendes Pyrophosphit verursacht wird. Außerdem enthalten die PCl_2 -Hydrolysate die Salze der phosphorigen- und diphosphorigen Säure, sowie der Unterphosphorsäure, Orthophosphorsäure und geringe Mengen des Salzes der „Iso-*unterphosphorsäure*“ (s. o.). Die letztgenannte Säure wurde auch auf einem anderen Wege in präparativem Maßstab dargestellt. Ein Salz der lange gesuchten α -phosphorigen Säure $[(\text{HO})_2\text{P}]$ wurde nicht gefunden. Für die Pyrophosphit-Bildung ergab sich bei konstantem Lösungsmittelanteil eine Abhängigkeit von der Menge des hydrolysierten PCl_2 und vom zugesetzten Phosphit. Die Bildung des Diphosphits steigt linear mit der H^+ -Ionenkonzentration. Bei der Hydrolyse von PCl_2 in 15 n NaOH und von PBr_3 und PJ_3 in NaHCO_3 -Lösung entsteht neben den erwähnten, eine neue Verbindung, die auf Grund ihres Verhaltens bei der Papierchromatographie als höhermolekular anzusehen ist und wahrscheinlich P-P-O-P-Bindungen enthält.

^{*)} B. Blaser, ebenda 68, 1670 [1935].

[VB 688]

Verein der Textilchemiker und Coloristen

5.—7. Mai 1955 in Baden-Baden

Der Präsident des Vereins, Herr Prof. Dr.-Ing. E. Elöd, Badenweiler, konnte auf der diesjährigen Hauptversammlung rund 900 Teilnehmer, darunter 140 aus dem Ausland, begrüßen.

A. PARISOT, Paris: *Über die zwischenmolekularen Anziehungskräfte in Polyamid-Fasern.*

Es wird eine neue Nomenklatur für Polymere aus Polykondensaten vorgeschlagen. Es soll nicht mehr die Zahl sämtlicher Kohlenstoffatome, sondern nur die Zahl der Methylen-Gruppen, die sich zwischen den funktionellen Gruppen befinden, angegeben werden. Nylon 6—6 würde danach das Polyamid 6—4 sein, Perlon L das Polyamid 5. Der Einfluß der Art der funktionellen Gruppen, ihrer Zahl und der Art ihrer Verteilung längs der makromolekularen Kette auf die zwischenmolekularen Kräfte wurde folgendermaßen untersucht: Man mißt die Schmelzpunkte von Derivaten von zwei verschiedenen Serien: Monoamide, welche am Stickstoff substituiert sind mit der Formel $\text{R}-\text{CONH}-\text{R}'$, wobei die Summe der Kohlenstoffatome der Reste R und R' konstant ist. Ferner Methylenbisamide der Formel $\text{R}-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{NHCOR}$, bei denen die Zahl der Kohlenstoffatome des Restes R zwischen 1 und 17 variiert. Diese Untersuchung erlaubt die zahlenmäßige Festlegung der besonderen Fähigkeit der Amid-Gruppe, ihre Starrheit quer zu den Kohlenwasserstoffketten, welche an ihr haften, zu übertragen. Ferner kann man den Einfluß der Wasserstoff-Brücken und der Dispersionskräfte auf den Schmelzpunkt erfassen.

Auf der Basis der Ergebnisse an der beschriebenen Modellserie zeigt der Vortr., daß die von der Amidbindung ausgehende Starrheit verschieden ist, je nachdem ob das Polyamid geradzahlig-geradzahlig, geradzahlig-ungeradzahlig, ungeradzahlig-ungeradzahlig aufgebaut ist. Die Gerad- oder Ungeradzahligkeit der Methylen-Gruppen wirkt auf die Möglichkeiten der Wechselwirkung zwischen den Amid-Gruppen und auf die Intensität der *van der Waals*-schen Kräfte. Mit diesen Ableitungen kann man die Variationen in den Schmelzpunkten der verschiedenen Typen von Polyamiden erklären.

Schließlich kann man erklären, warum der Schmelzpunkt von Polyamiden $n-n'$ (wo n etwa gleich groß ist wie n') abweichen kann von demjenigen, bei dem n sehr verschieden von n' ist, obwohl die Summe von $n + n'$ konstant ist. Als Beispiel werden die Polyamide 6—4 und 4—6 und die Polyamide 2—8 und 8—2 miteinander verglichen.

WERNER LINKE, Frankfurt/M.-Höchst: *Organische Phosphor-Verbindungen für die Textilausrüstung.*

Produkte der allgemeinen Formel

$\text{O}=\text{P}\begin{array}{l} \diagup \text{O}-\text{R} \\ \diagdown \text{O}-\text{R} \\ \diagup \text{O}-\text{R} \end{array}$ stellen bei geeigneter Wahl der Reste R (höhere Fettalkohole, oxäthylierte Reste usw.) eine außerordentliche Mannigfaltigkeit textiltechnisch interessanter Produkte dar. Gegenüber entspr. Sulfosäureestern bestehen erhebliche Unterschiede. Veresterung mit Schwefelsäure macht einen Fettalkohol von C_{12} — C_{18} völlig wasserlöslich, während durch Veresterung mit Phosphorsäure keine wasserlöslichen Produkte erhalten werden. Die Phosphorsäureester besitzen durchweg ein geringeres Schaumvermögen als die entspr.

Schwefelsäureester. Gegenüber Säuren sind die Phosphorsäureester im allgemeinen beständiger als die Schwefelsäure-Verbindungen.

Spezielle Produkte besitzen als glättende und weichmachende Mittel in der Wollveredlung Interesse. Besonders ausgeprägt ist ihr Emulgiervermögen für Fettsäuren. Statische Aufladung der Wolle und anderer Fasern wird unterdrückt. Das außerordentliche Emulgiervermögen zusammen mit besonderer physiologischer Verträglichkeit macht Phosphorsäureester in der Kosmetik als Salbengrundlage interessant.

HORST REUMUTH, Mannheim: *Oberflächenprüfverfahren für Textilien.*

Das sog. ROX-Verfahren (Abdruck von Einzelfasern) wurde erweitert zu einem Prüfverfahren für Gewebe: ROX-UG. Als Abdruckmasse dient der Film eines neutralen Polymerisates nach dem Verdunsten des Lösungsmittels (z. B. Ausstriche von einfachen Klebstoffen). Derart ist man bei der Beobachtung vom störenden Glanz des Gewebes unabhängig. Fremdkörper, auch bakterieller Art, befinden sich frei zur Beobachtung auf dem Negativabdruck.

OTTO DE RIZ, Rudolstadt/Thüringen: *Mikroskopische Strukturuntersuchungen bei Perlon.*

Mit Hilfe von Chlorzinkjod-Lösung sind charakteristische Quellungsreaktionen an Perlonfasern möglich, wenn die Quellung bei 80 °C unterbrochen wird. Nicht verstreckte oder bis ca. 1:2,5 verstreckte Perlonfasern behalten ihre glatte Mantelschicht. Höher verstreckte Fäden zeigen eine charakteristische Fältelung der Mantelschicht bei der Quellung. Die Mantelschicht der über 1:2,5 verstreckten Fasern quillt stärker als der Kern, infolgedessen bildet sich in dem Faserquerschnitt eine Vertiefung, weil die Kernmasse in der Quellung zurückbleibt. Umgekehrt quillt bei der weniger verstreckten Faser die Kernsubstanz stärker als der Mantel, es bildet sich daher eine Ausstülpung. Die Dicke der Mantelschicht nimmt mit der Verstreckung in nicht linearer Abhängigkeit zu. Bei Verstreckung ca. 1:2,5 liegt ein Wendepunkt im Verhältnis Mantelzone zu Verstreckungsgrad. Es wurde vermutet, daß bei dem charakteristischen Verstreckungsverhältnis 1:2,5 eine Umwandlung der Kristallite aus dem hexagonalen in das monokline System stattfindet.

W. LUCK, Ludwigshafen/Rh.: *Diffusionsmessungen an Perlonfasern.*

Mit einer näher beschriebenen Apparatur konnte erstmalig der Diffusionsvorgang an verstreckten, starktitrigen Perlonfäden quantitativ photometrisch und mit monochromatischem Licht verfolgt werden. Bestimmte Farbstoffe zeigen visuell und photometrisch im Faserquerschnitt scharf begrenzte Eindringzonen, andere Farbstoffe dagegen zeigen diffuse Eindringzonen. Aus den integrierten Fickschen Diffusionsgesetzen ergibt sich zunächst für alle Farbstoffe eine diffuse Eindringzone, die visuelle scharfe Begrenzung folgt aus der exponentiellen Abhängigkeit der Lichtdurchlässigkeit von der Farbstoffkonzentration. Die visuell beobachteten Eindringzonen hängen nicht nur vom Diffusionskoeffizienten ab, sondern auch von dem Extinktionskoeffizienten, damit

von der spektralen Zusammensetzung des benutzten Lichtes, von der Schichtdicke des Mikrotomschnittes und von der Gleichgewichtsoberflächenkonzentration, d. h. von der Affinität des Farbstoffes zur Faser. Aus den visuellen Eindringtiefen kann also nicht ohne weiteres der Diffusionskoeffizient bestimmt werden, wie es in letzter Zeit in der Literatur vorgeschlagen worden ist. Nach dem angegebenen Verfahren ist dies jedoch jetzt möglich.

An Hand von Absorptionskurven und Querschnittphotographien wurde die Abhängigkeit der Eindringzonen verschiedener Farbstoffe von Temperatur, Zeit, p_H -Wert des Färbekades und dem Verstärkungsgrad der Perlonfaser demonstriert.

OTTO MECHEELS, Hohenstein/Würt.: *Der Einfluß textilchemischer Einwirkungen auf die physiologischen Eigenschaften des Textilgutes.*

Mit einer Spezialapparatur konnte das Feuchtigkeitsabfuhrungsvermögen von Leinen, Halbleinen und Baumwolle verglichen werden. Im Idealfall befördert das Gewebe möglichst viel Feuchtigkeit, ohne selbst an Gewicht zuzunehmen, d. h. feucht zu werden. Halbleinen verhält sich besonders günstig. Stark chromierte Wolle ist bakteriostatisch und wirkt damit dem Körpergeruch entgegen; sie zeigt auch einen besonders günstigen Wasserhaushalt. Das Wärmerückhaltevermögen der Kombination Hemd-Anorak wurde gemessen: Ein physiologisch wesentliches Wärmerückhaltevermögen besteht nur, wenn der Anorak hydrophobiert ist.

RUDOLF WALTER, Frankfurt/M.-Fechenheim: *Bedrucken von Textilien aus Polyacrylnitril unter besonderer Berücksichtigung der Küpenfarbstoffe.*

Dem gefürchteten Auslaufen von Drucken auf hydrophoben Fasern kann man begegnen, indem man die Druckpaste auf der Faser koagulieren läßt. Das ist z. B. durch Methylcellulose-Ver-

dickung möglich. Neuartige Druckverfahren wurden beschrieben, bei denen Fondfärbungen von basischen und Dispersions-Farbstoffen vor der Fixierung mit spezifischen Ätzen bedruckt werden. Durch Dämpfen bei 100–130 °C wird gleichzeitig geätzt und die Fondfärbung fixiert.

ALBRECHT WÜRZ, Ludwigshafen/Rh.: *Veränderungen und evtl. Schädigungen der Wolle bei verschiedenen Färbverfahren.*

Wolle wurde in verschiedenen Verarbeitungstadien in blinden Färbekäden unterschiedlicher Azidität 1–8 h gekocht. Ansätze: 10 % Schwefelsäure, 6 % Schwefelsäure, 4 % Schwefelsäure, 2 % Schwefelsäure, 5 % Ammonacetat, 3 % Essigsäure, Puffer p_H 7, 1 % Soda, 2 % Soda. Es wurden Säurelöslichkeit, Alkalilöslichkeit, Cystin-Gehalt und mechanische Testmethoden zur Beurteilung der Wollveränderung herangezogen. Besonders geringe Veränderungen, auch bei stundenlangem Behandlung, erleidet die Wolle beim Kochen in 2 % Schwefelsäure. Langes Kochen bei p_H 7 oder Ammonacetat, Essigsäure, wie es beim Färben mit Sulfogruppen-freien Chromkomplex-Farbstoffen der Fall sein kann, führt zum Abfall des Cystin-Gehaltes. Wolle als Flausch oder Gewebe zeigt gegenüber offenem Material etwas geringere Veränderungen. Die p_H -Werte der Bäder wurden während des Versuches kontrolliert, die Wolle vor dem Testen isoelektrisch eingestellt.

Aussprache:

Casty: Beim Kochen von Wolle in einem nur Ammonacetat enthaltenden Bade steigt der p_H -Wert in der Flotte auf 8–9, während in der Faser ein schwach saures Milieu herrscht. Der wäßrige Faserauszug nach der Behandlung zeigt p_H 6,5. **Vortr.:** Unsere Beobachtungen stellten die Veränderungen der Wolle fest ohne direkte Beziehung zum p_H -Wert; danach muß man beim Kochen in Salzlösungen nahe dem Neutralpunkt mit gewissen nachteiligen Veränderungen rechnen. [VB 692]

Rundschau

Kleine Mengen Calcium und Magnesium nebeneinander ohne Trennung der Elemente bestimmen A. Young, T. R. Swift und B. B. Baker mit Eriochromschwarz-T. Die beschriebenen Versuche beschäftigen sich mit der Natur und den Eigenschaften der rotgefärbten Verbindungen zwischen Ca und Mg einerseits und dem Farbstoff andererseits. Es können Verbindungen mit 1, 2 oder 3 Molen Reagens je Mol Ca oder Mg gebildet werden. Die Absorptionsspektren der Komplexe beider Metallionen sind weitgehend ähnlich, so daß eine Bestimmung beider Elemente nebeneinander durch Arbeiten bei zwei verschiedenen Wellenlängen nicht möglich ist. Die Komplexbildungskonstanten der beiden Verbindungen sind verschieden groß. Bei höherem p_H -Wert ist sowohl der Mg- als auch der Ca-Komplex praktisch vollständig gebildet. Mit abnehmendem p_H nimmt sowohl beim Ca als auch beim Mg die Farbtiefe ab. Diese Schwächung ist beim Ca bedeutend stärker als beim Mg. Dies wird nun ausgenutzt. Man stellt aliquote Teile der Probelösung durch Pufferzusatz auf p_H 11,7 bzw. 9,5 ein, setzt Eriochromschwarz-T-Lösung zu, läßt 1 h im Dunkeln stehen und mißt beide Lösungen bei 630 m μ gegen eine zur gleichen Zeit hergestellte Blindlösung. Durch Einsetzen der an den beiden Lösungen mit verschiedenem p_H gemessenen Extinktionen in eine Formel werden die Werte für Ca und Mg berechnet. Die Gesamtmenge an Ca und Mg zusammengekommen soll 8 ppm (8.10⁻⁴ %) der wässrigen Lösung nicht überschreiten. Das Mengenverhältnis beider Elemente zueinander kann von 1:10 bis 10:1 schwanken. Der absolute Fehler beträgt bei beiden Elementen etwa $\pm 0,1$ ppm (0,1.10⁻⁴ %). (Analytic. Chem. 27, 356–389 und 418–420 [1955]). —Bd. (Rd 542)

Eine titrimetrische Methode zur Bestimmung von elementarem Schwefel beschreiben D. A. Skoog und J. K. Bartlett. Das Verfahren beruht auf der Umsetzung von NaCN mit S zu NaSCN, die Endpunkterkennung darauf, daß NaSCN in wässrigen Lösungen in wesentlich geringerem Maße hydrolysiert ist als NaCN, weswegen im Äquivalenzpunkt die OH⁻-Konzentration stark ansteigt. Der elementare Schwefel wird in Aceton gelöst, bzw. mit Aceton aus der Probe extrahiert. Dann gibt man je 100 ml Lösung 20 ml Wasser hinzu, erhitzt bis eben zum Sieden, entfernt die Heizplatte und setzt einige Tropfen Bromkresolpurpur-Lösung hinzu. Jetzt titriert man mit einer NaCN-Lösung (hergestellt durch Auflösen von 2,4 g NaCN in 200 ml Wasser und Auffüllen mit Isopropylalkohol zum Liter) bis zum Umschlag nach purpurfarben. Man erhitzt erneut zum Sieden, wobei der Farbumschlag des Indikators zurückgeht, titriert erneut bis zum Umschlag, bringt wieder zum Sieden u. s. f. bis die purpurne Färbung beim Erhitzen bestehen bleibt. Die Endpunktsanzeige ist auch poten-

tiometrisch möglich. Aliphatische Sulfide und Disulfide stören nicht, dagegen führen Mercaptane zu Minusfehlern. Beleganalysen zeigen für S-Mengen zwischen 8 und 30 mg recht gute Übereinstimmung. (Analytic. Chem. 27, 369–371 [1955]). —Bd. (Rd 543)

Milligramm-Mengen Polonium-Metall. Durch elektrolytische Abscheidung auf Ni, Pt oder Ag und anschließendes Absublimieren konnten K. W. Bagnall und R. W. M. D'Eye sowie A. W. Martin metallglänzende Spiegel erhalten, die aus praktisch reinem Po bestanden. Infolge seiner hohen Radioaktivität (1 mg entspricht etwa 4,5 Curie) oxydiert sich Po an der Luft und in O₂ zum gelben Dioxyd; in einer zugeschmolzenen, luftgefüllten Ampulle treten infolge strahlenchemischer Reaktionen bald braune NO₂-Dämpfe auf. In 2 n HCl löst sich Po zu rosafarbenem PoCl₂, das durch Oxydation leicht in gelbes PoCl₄ übergeht. Die gelben Lösungen lassen sich mit SO₂, As₂O₃ oder Hydrazin leicht zu PoCl₂ reduzieren. Das bei der Oxydation des Metalls entstehende Dioxyd tritt in 2 Modifikationen auf, einer gelben bis orange-gelben, kubischen und einer ziegelroten, tetragonalen. In O₂ sublimiert es bei 885 °C und 1 Atm. Im Vakuum erhitzt, zersetzt es sich unter Po-Abscheidung. In verd. HCl, HBr und HJ löst sich PoO₂; beim Eindampfen der Lösungen hinterbleibt gelbes PoCl₄, karminrotes PoBr₃ und schwarzes, leichtflüchtiges PoJ₄ (?). Die Angaben der Farben sind unsicher, da das Metall und die Verbindungen infolge ihrer starken Radioaktivität ein starkes, blaues Leuchten zeigen und Glas oder Quarz zur Fluoreszenz anregen. Die durch die Strahlung entwickelte Wärmeenergie beträgt 27,4 cal/h pro Curie ²¹⁰Po. (J. chem. Soc. [London] 1954, 4295–99; J. physic. Chem. 58, 911 [1954]). —Wg. (Rd 526)

Ein registrierendes Anzeigergerät für den H₂S-Gehalt der Luft wurde von E. B. Offutt und L. V. Sorg entwickelt. Die Luft wird mit definierter Strömungsgeschwindigkeit, gegebenenfalls unter Verdünnen mit H₂S-freier Luft, auf einen Film aufgeblasen, der durch Behandeln eines ausfixierten Kleinbildfilmes mit einer an Pb-acetat und Na-acetat jeweils 1 m Lösung vorbereitet wurde. Dieser Film wird langsam durch eine Meßkammer hindurchgezogen und dabei je nach dem H₂S-Gehalt der auftretenden Luft mehr oder weniger stark geschwärzt. Die Schwärzungstiefe wird mit Hilfe einer Photozelle gemessen und auf einen Schreiber übertragen. In der beschriebenen Form ist das Gerät zur Anzeige von 0–100 ppm H₂S in Luft geeignet. Die Anzeigegenauigkeit beträgt in dem ganzen Bereich etwa 5 % des angezeigten Wertes. Durch Anbringen eines Schaltrelais läßt sich das Gerät mit einer Warneinrichtung kombinieren, die anspricht, wenn ein maximaler erlaubter H₂S-Gehalt der Atmosphäre überschritten wird. (Analytic. Chem. 27, 429–432 [1955]). —Bd. (Rd 545)