

fremder Lösungsmittel, insbesondere geringste Mengen Wasser, sind von charakteristischem Einfluß auf die Potentialanzeige von Glas- und Wasserstoffelektroden.

**L. F. AUDRIETH**, Urbana (USA): *Non-Aqueous Solvents as Media for Synthetic Reactions.*

Vortr. gab einen Überblick über die physikalischen Eigenschaften wasserfreier Lösungsmittel. Voraussagen über die Löslichkeit analoger Verbindungen in den betreffenden Lösungsmitteln und ihre Anwendbarkeit für bestimmte chemische Umsetzungen sind jedoch auf Grund der physikalischen Konstanten (besonders DK und Dipolmoment) nicht immer mit Sicherheit möglich. Für das Lösungsvermögen spielen auch Viskosität und Größe der Molekeln eine Rolle; in bestimmten Fällen ist die Einhaltung kritischer Radienverhältnisse von Bedeutung.

In manchen Fällen sind Löslichkeit und Umsetzungen in flüssigem Ammoniak gerade umgekehrt wie in Wasser. Es lassen sich daher Verbindungen darstellen, die in wäßriger Lösung nur schlecht oder überhaupt nicht darstellbar sind (Amide, Nitride, Hydroxylamin und Hydrazin, Alkaliperoxyde, Beryllium durch Elektrolyse an einer Goldkathode, Salze von Carbonylwasserstoffen, Synthesen mit Natriumacetylid, Alkylierungen, polyanionische Verbindungen nach Zinll u. a. m.).

Technische Bedeutung hat bereits das Arbeiten in wasserfreier Flußsäure erlangt. Nach dem Verfahren von Simon werden in den USA in größerem Umfang Trifluoressigsäure und andere beliebig fluorierte organische Verbindungen durch Elektrolyse in HF dargestellt.

Säure-Basenfunktionen sind in nicht-wäßrigen ionisierenden Lösungsmitteln oft verschoben oder umgekehrt. In Eisessig z. B. reagiert nur die Amino-Gruppe von Aminosäuren, die Carboxyl-Gruppe hingegen nicht; man kann dies benutzen, um Aminosäuren in Eisessig mit  $\text{HClO}_4$  zu titrieren. [VB 792]

## Verein der Textilchemiker und Coloristen

### 3.-5. Mai 1956 Baden-Baden

Der Verein hielt seine diesjährige Hauptversammlung vom 3. bis 5. Mai 1956 in Baden-Baden ab. Aus Anlaß des 100jährigen Jubiläums der Herstellung des ersten Anilinfarbstoffes durch Perkin gab einleitend Saftien, Ludwigshafen/Rh. einen Überblick über die Entwicklung der Teerfarbenindustrie. Er würdigte besonders die Verdienste Perkins.

Aus den Vorträgen:

**W. WELTZIEN**, Krefeld: *Veränderungen von Perlon-Fasern bei thermischen Behandlungen.*

Schrumpfungsercheinungen: Die kalt gereckte Faser schrumpft bei der Heißluftbehandlung um ca. 8–11 % und längt sich beim Abkühlen wieder um ca. 2–3 %. Die nachträgliche Längung ist weitgehend unabhängig von der Höhe der Fixierungstemperatur. Versuche in Stickstoff-Atmosphäre gaben keine wesentlich abweichenden Werte.

Chemische Veränderungen: Carboxyl-Gruppengehalt und Viskosität der aufgelösten Proben ändern sich mit der Behandlungstemperatur wenig. Dagegen sinkt der Amino-Endgruppengehalt bei der Behandlung über 185 °C sehr stark proportional zur Temperatur ab. Molekulargewichte, die auf Amino-Endgruppenbestimmung aufgebaut wären, würden viel zu hohe Werte liefern. Saure Farbstoffe werden von über 185 °C behandeltem Material weniger aufgenommen. Beim Behandeln mit Sattedampf nimmt der Gehalt an Amino-Endgruppen nicht ab. Die Zahl der Endgruppen wurde durch Titration bestimmt. — In der Diskussion wurde darauf hingewiesen, daß durch Endgruppenbestimmung mit Hilfe von 2,4-Dinitro-fluorbenzol vor längerer Zeit die Abnahme der Amino-Gruppen durch Heißluftfixierung beobachtet worden war. Als vermutliche Ursache für das Verschwinden wurde die Kondensation mit Verunreinigungen auf der Faser z. B. auch mit Textilhilfsmitteln zur Diskussion gestellt. Bei der Sattedampffixierung kann diese Kondensation nicht eintreten.

**O. MECHEELS**, Hohenstein: *Physiologische Eigenschaften von Textilien aus Polyacrylnitril-Fasern.*

Trotz des ähnlich geringen Quellungsvermögens sind Polyacrylnitril-Fasern zu einem relativ höheren Schweißtransport befähigt als Polyamid-Fasern (ähnlich Wolle). Das wurde zurückgeführt auf ein gegenüber Polyamid-Fasern erheblich höheres Wärmehaltungsvermögen und noch nicht geklärte Zusammenhänge mit der elektrostatischen Aufladung.

Bei einem Tragversuch unter physischer Belastung ergab sich im Raum zwischen der Haut der Versuchsperson und dem Kleidungsstück: Wolle: Feuchtigkeit bleibt konstant, Temperatur

bleibt konstant; Polyamid: Feuchtigkeit schwankt, Temperatur sinkt. — Vortr. diskutierte die Möglichkeit, daß das bei der elektrischen Entladung an hydrophoben Fasern entstehende Ozon schweißzeretzende Bakterien tötet und damit geruchshemmend wirkt. An Bakterienstämmen der Hautflora konnte die Hemmung durch Ozon experimentell gezeigt werden, während ebenfalls auf der Haut lebende Pilze und Hefen in ihrem Wachstum gefördert wurden. Nicht antistatisch ausgerüstete Textilien sollen vom Träger als angenehmer beurteilt werden als antistatische ausgerüstete Kleidungsstücke.

**H. RINKE**, Leverkusen: *Neue Entwicklung auf dem Gebiet der vollsynthetischen Fasern.*

Um Quellung und Anfärbbarkeit von Polyesterfasern zu erhöhen, werden bis zu 7 % Polyäthylendioxyd-Homologe mit hohem Molekulargewicht mit Terephthalsäure-Glykol copolymerisiert. Der Polyäthylendioxyd-Anteil verbleibt im amorphen Teil der Faser und verringert, im Gegensatz zur Copolymerisation von Terephthalsäure mit verschiedenen Dicarbonsäuren, den Schmelzpunkt der Faser nur wenig.

Die Anfärbbarkeit von Polyesterfasern mit Beizenfarbstoffen kann durch Beladung der Fasern mit Aluminiumoxyd erhöht werden. Mischpolymersation von Acrylnitril mit basischen Monomeren wird wegen der Gefahr des Vergilbens verlassen. Durch Block- und Pfropf-Polymerisation können Fasern erzeugt werden, die die spezifischen Eigenschaften der reinen Polymeren weitgehend in sich vereinigen.

Glykolecarbonat an Stelle von Dimethylformamid und ein Schmelzspinnverfahren für Polyacrylnitril-Fasern wurden hervorgehoben. Glykolecarbonat kann durch Ausfrieren aus dem Fällbad besonders leicht zurückgewonnen werden.

Als neue Faserklasse wurden Polyamino-triazole genannt, bei denen Hydrazin als Monomeres benutzt wird. Die Bildung soll über Hydrazidin und Dihydratotetrazin verlaufen.

**W. GUTMANN**, Frankfurt/M.-Höchst: *Chemische, thermische und mechanische Maßnahmen als Grundlage für die Ausrüstung von Textilien aus Polyester-Fasern.*

Kochen mit verdünnter Natronlauge schält Polyester-Fasern von außen her ab, ohne die Faserstruktur zu zerstören oder zu schwächen. Die Faseroberfläche wird porig und sehr naturseiden-ähnlich (3 % Faserabbau). Die färberischen Eigenschaften werden kaum verändert.

Thermofixierung bei 200 °C in 20 sec liefert bei 10–12 % Einsprunng absolut formbeständige Gewebe. Im Gegensatz zu Polyamid-Fasern tritt bei nachträglichem Kochen in Wasser keine neuerliche Schrumpfung und Wiedererholung ein.

**C. KUCH**, Frankfurt/M.-Höchst: *Wege zum Bedrucken von Geweben aus Polyester-Fasern.*

Besser als das sonst in der Druckerei übliche Dämpfen eignet sich zum Fixieren des aufgedruckten Farbstoffes (vorwiegend Dispersionsfarbstoffe) eine Trockenhitzebehandlung bei ca. 200 °C und 20 sec Dauer. Gleichzeitig wird damit die Gewebefixierung erreicht.

**H. ZAHN**, Heidelberg: *Oligomere vom Polyamid- und Polyester-Typ.*

Vortr. berichtet über die bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet<sup>1)</sup>. In dieser Arbeit ist irrtümlich in Bild 8 das IR-Spektrum einer aromatischen Verbindung wiedergegeben. Die richtige Abbildung von  $\epsilon$ -Aminocaproyl- $\epsilon$ -aminocapronsäure (lineares Diamid) zeigt Bild 1.

Es wurde gefunden, daß die Zwitterionenbande bei 1410  $\text{cm}^{-1}$  beim Di- und Trimeren stark ist und beim Tetrameren verschwindet, hingegen vom Tetrameren ab die Carbonyl-Bande bei 1725  $\text{cm}^{-1}$  auftritt. Das Tetramere stellt eine Übergangsverbindung dar. Beim Hexameren ist das IR-Spektrum des Polymeren voll ausgebildet. Im Gegensatz zu Literaturangaben ist Polycaprolactam kein Zwitterion<sup>2)</sup>. Die linearen Hexa-, Hepta- und Octameren (P<sub>n</sub> 210 °C) von  $\epsilon$ -Aminocapronsäure wurden als freie Aminosäuren, als Carbobenzoxy-Derivate und als Benzylester bei p<sub>H</sub> 1 und p<sub>H</sub> 2,5 mit Kristallporenpol 6 R extra 4 h bei 95 °C gefärbt. Oligomere mit freier Amino-Gruppe nehmen den Farbstoff nach Maßgabe ihres Gehaltes an Endgruppen auf. Bei blockierten Amino-Gruppen werden Farbstoffe nur bei p<sub>H</sub> 1 gebunden; die Bindung ist nicht wasserecht. Färbversuche an einheitlichen synthetischen Verbindungen stehen im Einklang mit früheren Untersuchungen von Elöd und Schachowskoy bzw. Fröhlich an Perlon. Die gefärbten Oligomeren zeigen dasselbe Debye-Scherrer-Diagramm wie die ungefärbten Verbindungen, dagegen sind die Langperiodenreflexe in der Kratky-Aufnahme verschwunden.

<sup>1)</sup> Vgl. H. Zahn u. Mitarb., diese Ztschr. 68, 229 [1956].

<sup>2)</sup> D. Hildebrandt, Diplomarbeit Heidelberg 1956.

Das aus vier Glykol- und drei Terephthalsäure-Resten bestehende Diol und der Dibenzylester der Dicarbonsäure, die aus vier Terephthalsäure- und drei Glykol-Resten besteht, können als Teile der kristallinen Bereiche der Polyesterfaser „Terylene“ aufgefaßt werden. Vergleichende Färberversuche mit einem durch Umfällen hergestellten Terylene-Faserpulver mit 2 % Cellitonscharlach B und 4 % Cellitonecht 3 G (95 %, 4 h, mit und ohne Carriern) ergaben: Die Färbung des Faserpulvers ist waschecht. Aceton wirkt selbst nach 2 min langem Kochen kaum ein. Die Färbungen bei den Oligomeren lassen sich durch 1 min Schütteln mit kaltem Aceton fast restlos abziehen. Die „gefärbten“ Oligomeren ergeben dieselben *Debye-Scherrer*- und *Kratky*-Röntgenogramme wie die ungefärbten Oligomeren.

Die Ergebnisse werden wie folgt gedeutet: Die kristallisierten und einheitlichen Oligomeren können den Farbstoff nur durch Oberflächenadsorption aufnehmen. Das Faserpulver enthält jedoch nichtkristalline Bereiche, in welchen der Farbstoff fester gebunden wird<sup>2)</sup>.

**A. AGSTER**, Reutlingen: *Die Einwirkung höherer Temperaturen auf natürliche und synthetische Faserstoffe.*

Die Fasersubstanzen wurden in Wasserdampf, Luft und im Metallbad bis zu 10 Tage Temperaturen zwischen 80 und 160 °C ausgesetzt. Nach steigender Widerstandsfähigkeit geordnet, ergibt sich die Reihenfolge (über 120 °C): Wolle, Perlon, Cellulose-regenerat, Polyacrylnitril (vergilbt), Polyester (im Metallbad schlechter). Zunächst werden bei erhöhter Temperatur Querbrücken gelöst, die Biegefestigkeit nimmt ab, ohne daß der Polymerisationsgrad und die Reißfestigkeit sinken.

Die Bestimmung des Durchschnittspolymerisationsgrades ist daher kein sicheres Maß für eine thermische Faserschädigung. Die oxydative Schädigung wurde durch Bestimmung der Carboxyl- und Aldehyd-Endgruppen gemessen.

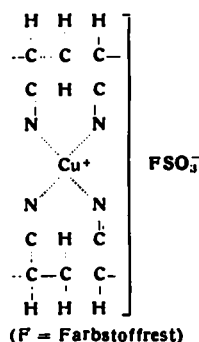
**C. ZUBER** und **A. BARON**, Paris: *Färberische Probleme bei der Polyamid-Faser „Rilsan“.*

Ausgangsmaterial für Rilsan-Faser ist Rizinusöl. Aus 3 kg Rizinusöl lassen sich ca. 1 kg Rilsan-Faser herstellen. Polykondensation und Verspinnen sind, im Gegensatz zu anderen Polyamiden, kontinuierlich in einer Stufe möglich. Rilsan bzw. Nylon sind hydrophober als Nylon 66 und Nylon 6 (Perlon). Die Beständigkeit gegen Alkalien ist besonders ausgeprägt. Die Anfärbbarkeit mit sauren Farbstoffen ist schwierig. Zum Färben besonders geeignet sind Dispersionsfarbstoffe und Chromkomplex-Farbstoffe ohne Sulfonsäure-Gruppen.

**K. NEUFANG**, Leverkusen: *Neue Erkenntnisse beim Färben und Ausrüsten von Polyacrylnitril-Fasern.*

Nach der Cuproionen-Methode gefärbte Polyacrylnitril-Faser schlägt in vielen Fällen bei einer Druckdämpfung nach Braun um, unter Verschlechterung der Naßeigenschaften. Die Beständigkeit ist um so besser, je kleiner der Quotient aus dem Molekulargewicht und der Anzahl der Sulfo-Gruppen des Farbstoffes ist. Die Braunfärbung ist nicht auf freigesetztes Kupfer zurückzuführen. Das Kupfer ist in dem Durchdringungskomplex analytisch nicht mehr nachweisbar. Bei der Druckdämpfung dürfte dieses Farbstoffsalz hydrolysieren.

Eine neue wirkungsvolle Fixiermethode für Polyacrylnitril-Fasern arbeitet folgendermaßen: 3–5 min kochen mit 3 cm<sup>3</sup> Ameisensäure konz. pro Liter, dann mit kaltem Wasser abschrecken. Einsprünge 12–13 %. Beim Färben läßt sich das Material wieder um 6 % ohne Faltenbildung. [VB 787]



## Verein für Gerberei-Chemie und -Technik

Freudenstadt, 80. Mai bis 2. Juni 1956

**H. ERDMANN**, Darmstadt: *Die Anwendung von Natriumsulfid bei der Chrom-Gerbung.*

Die Konstitution von Sulfatochrom-Komplexen und ihren Umwandlungsformen beim Basischstellen in Lösung wird durch Leitfähigkeitstiteration ermittelt. Es werden konduktometrische Methoden gezeigt, die eine Unterscheidung zwischen Sulfito-Brücken zwischen zwei Chrom-Atomen, einfach gebundenen Sulfito-Resten und überschüssigem Bisulfid erlauben. Bei Zugabe der doppelten äquivalenten Menge Natriumsulfid zu einer Chrom-

salz-Lösung wird ein einheitlicher, anionischer Komplextyp gebildet. Der Komplex ist das Natriumsalz einer basischen Chromsulfosäure. Er ist zweikernig aufgebaut und enthält drei Brücken-glieder zwischen den beiden Chrom-Atomen (1 Sulfito-Brücke, 2 Hydroxo-Brücken), weiterhin zwei einfach gebundene Sulfito-Reste und zwei Na<sup>+</sup> als Gegenionen. Ein analoger Komplex-typ ist als Gleichgewichtspartner in Chromsulfat-Lösungen bekannt<sup>1)</sup>. Die an analogen Sulfatochrom-Komplexen gefundene Tatsache, daß zweifach gebundene Acidoreste wesentlich stärker am Komplex haften als einfach gebundene, bestätigte sich auch für das Verhalten der wesentlich komplexaktiveren Sulfito-Reste.

Beim Basischstellen einer Sulfatochrom-Lösung auf 33 % Basizität tritt durch Abspaltung einfach gebundener Sulfito-Reste und durch Verknüpfung von je 2 Komplexresten über 2 Hydroxo-Brücken eine Molekelverdoppelung (4 Cr/Mol) ein. Bei 50 % Basizität folgt eine weitere Verdoppelung (8 Cr/Mol), die sich bei weiterer Alkalizugabe so oft wiederholt bis theoretisch bei 66 % Basizität sämtliche Chrom-Atome nach diesem Prinzip miteinander verknüpft sind. Die Abhängigkeit der Teilchengröße von der Basizität kann daher durch eine Hyperbel beschrieben werden, die bei 66 % Basizität den Wert ∞ erreicht. Die Molekelverdoppelungen bei bestimmten Basizitätsstufen können durch Messen der absoluten Leitfähigkeit nachgewiesen werden. Sie stimmen mit den an Chromsulfat verschiedener Basizität empirisch ermittelten Teilchengrößen (freie Diffusion, Dialyse) von *Riess* und *Barth*<sup>2)</sup> überein. Die Aufklärung des Kondensationsmechanismus beim Basischstellen von sulfito-maskierten Chromsalzlösungen ermöglicht die Herstellung von Polybasen definierter Konstitution und definierter Teilchengröße bis zu 8 Chromatomen pro Molekel. Molekelkondensationen, die über diese Stufe hinausgehen, sind lösungsinstabil (Fällung).

**S. GRÜNLER**, Ludwigshafen: *Über die Imprägnierung von Leder.*

Vortr. zeigte, wie Leder mit solchen Stoffen zu imprägnieren ist, die Fülle und Abriebfestigkeit verbessern, ohne die natürliche Elastizität zu ändern, und die gleichzeitig wasserabstoßend wirken, ohne die Porosität zu beeinträchtigen. Diese Stoffe können entweder in flüssigem oder geschmolzenem Zustand in das Leder eingebracht werden oder in Form von wäßrigen oder organischen Lösungen bzw. von Emulsionen. Die Imprägnierung mit wasserlöslichen Stearato-Chrom-Komplexen ruft besonders auf Velourleder einen günstigen Hydrophobierungseffekt hervor. Der Anwendung der Silikone als Hydrophobierungsmittel steht der zunächst noch hohe Preis im Wege.

**G. OTTO**, Ludwigshafen: *Über eine Methode zur Bestimmung des Ladungscharakters von Hilfsmitteln.*

Um den Ladungscharakter eines oberflächenaktiven Leder- oder Textilhilfsmittels zu bestimmen, kann man die Tatsache nutzen, daß sich oberflächenaktive Mittel entgegengesetzter Ladung gegenseitig ausfällen. Eine Fällung bleibt jedoch aus, wenn eine Komponente im Überschuß vorliegt, wobei der Überschuß die ausgefallene Phase dispergiert in Lösung hält. Um das zu vermeiden, arbeitet Vortr. mit bestimmten kationisch und anionisch dispergierten Polymerisaten, die gerade so viel Dispergator enthalten, daß sie leicht durch partielle Entladung entstabilisiert und grob ausgeflockt werden können. Tritt weder mit dem anionischen noch mit dem kationischen Indikator eine Ausfällung des zu prüfenden Stoffes ein, dann liegen nichtionische Produkte vor. — Liegen Gemische aus anionaktiven bzw. kationenaktiven mit Überschüssen von nichtionischen Substanzen vor, so sind die Ergebnisse weniger klar.

**P. J. van VLIMMAREN**, Waalwijk: *Einfluß der Formiat-Maskierung auf die Gerbung mit Glucose- und Schwefelsäureoxyd-Reduktionsbrühen.*

Die Reaktionsbedingungen der Herstellung von Chrom-Gerbbrühen aus Bichromat, Glucose und Schwefelsäure wurden systematisch variiert. Bei der Zugabefolge Bichromat-Glucose-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstehen vergleichsweise mehr organische Säuren, insbes. Ameisen- und Oxalsäure. Die Bildung organischer Säuren wird ferner durch Anwendung größerer Glucose-Mengen gesteigert. Hingegen ist sie von der angewandten Schwefelsäure-Menge weitgehend unabhängig. Weitere Versuche beschäftigen sich mit dem Einfluß von zugesetztem Natriumformiat bzw. -oxalat auf die Chrom-Aufnahme durch Hautpulver. Es wurde gefunden, daß diese um so mehr ansteigt, je höher, bei gleicher molarer Gesamtkonzentration der zugesetzten organischen Salze, der Oxalat-Anteil über den Formiat-Anteil dominiert. Die an Hautpulver gewonnenen

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 64, 500 [1952].

<sup>2)</sup> Colloquidum. Inst. Gerbereichem. Techn. Hochschule Darmstadt 1935, 62.