

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 Färbeversuche mit einem durch Umfälle hergestellten Terylene-Faserpulver mit 2% Cellitonscharlach B und 4% Cellitonecht 3 G (95°, 4 h, mit und ohne Carriers) 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 wird².

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

Die Faserstoffe 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 (vergilt), 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 Anfärbarkeit mit sauren Farbstoffen ist schwierig. Zum Färben besonders geeignet sind Dispersionsfarbstoffe und Chromkomplexfarbstoffe 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 Naßechtheiten. Die Beständigkeit ist um so besser, je kleiner der Quotient aus dem Molekulargewicht und der Anzahl der Sulfogruppen des Farbstoffes ist. Die Braufärbung ist nicht auf freigesetztes Kupfer zurückzuführen. Das Kupfer ist in dem Durchdringungskomplex analytisch nicht mehr nachweisbar. Bei der Druckdämpfung dürfte dieses Farbstoffsalz hydrolysiert.

Eine neue wirkungsvolle Fixiermethode für Polyacrylnitril-Fasern arbeitet folgendermaßen: 3–5 min kochen mit 3 cm³ Ameisensäure konz. pro Liter, dann mit kaltem Wasser abschrecken. Einsprung 12–13%. Beim Färben längt sich das Material wieder um 6% ohne Faltenbildung. [VB 787]

Verein für Gerberei-Chemie und -Technik

Freudenstadt, 30. Mai bis 2. Juni 1956

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

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

²⁾ H. Zahn u. B. Seidel, unveröffentl.

salz-Lösung wird ein einheitlicher, anionischer Komplextyp gebildet. Der Komplex ist das Natriumsalz einer basischen Chromsulfitsäure. Er ist zweikernig aufgebaut und enthält drei Brückenglieder zwischen den beiden Chrom-Atomen (1 Sulfito-Brücke, 2 Hydroxo-Brücken), weiterhin zwei einfach gebundene Sulfito-Reste und zwei Na^+ als Gegenionen. Ein analoger Komplextyp ist als Gleichgewichtspartner in Chromsulfat-Lösungen bekannt¹⁾. 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 Sulfitochrom-Lösung auf 33% Basizität tritt durch Abspaltung einfach gebundener Sulfito-Reste und durch Verknüpfung von je 2 Komplexresten über 2 Hydroxo-Brücken eine Molekельverdoppelung (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 Molekельverdoppelungen bei bestimmten Basizitätswerten 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*²⁾ 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 Molekель. Molekell kondensationen, die über diese Stufe hinausgehen, sind lösungsinstabil (Fällung).

S. GRÜNEL, 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 Hydrophobicierungseffekt 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 ausgefällte Phase dispergiert in Lösung hält. Um das zu verhindern, arbeitet Vortr. mit bestimmten kationisch und anionisch dispergierten Polymerisaten, die gerade so viel Dispersator enthalten, daß sie leicht durch partielle Entladung destabilisiert 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 VLIMMEREN, Waalwijk: *Einfluß der Formiat-Maskierung auf die Gerbung mit Glucose- und Schwefeldioxyd-Reduktionsbrühen.*

Die Reaktionsbedingungen der Herstellung von Chrom-Gerbbrühen aus Bichromat, Glucose und Schwefelsäure wurden systematisch variiert. Bei der Zugabefolge Bichromat-Glucose-H₂SO₄ 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

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 500 (1952).

²⁾ Colloquiumsber. Inst. Gerbereichem. Techn. Hochschule Darmstadt 1955, 62.

Ergebnisse lassen sich nicht ohne weiteres auf die Gerbung ganzer Hämte übertragen, weil hierbei auch Diffusionsvorgänge der Chromsalze in die Haut eine entscheidende Rolle spielen.

E. HEIDEMANN, Darmstadt: *Das Quellungsverhalten von Kollagen im Äscher.*

Die Quellung von einheitlichen Kollagenstücken aus dem Mittelspalt von Rindshäuten wurde in Lösungen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2S , NaCl und CaCl_2 gravimetrisch bestimmt. Es lassen sich zwei Quellungseffekte unterscheiden: 1. die alkalische Quellung, hervorgerufen durch anionische Aufladung des Kollagens (Kollagenat-Bildung), wobei der Dissoziationsgrad des Kollagenats von der Art und der Konzentration der Gegenionen (Ca bzw. Na) abhängt. 2. die hydrotrope Quellung, die nur durch Calciumchlorid, nicht hingegen durch die anderen Äscherchemikalien herbeigeführt wird. Zugabe von NaCl zum System Kollagen/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung führt zunächst zu einer Quellungserhöhung, die durch Austausch der Ca-gegen die Na-Ionen am Kollagenat erklärt wird. Weitere Kochsalzzusätze drängen infolge Erhöhung der Natrium-Ionenkonzentration die Quellung wieder zurück. Auf das System Kollagen/ Na_2S -Lösung wirkt Kochsalzzusatz quellungsherabsetzend, ebenso im System Kollagen/ $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{S}$. CaCl_2 in geringen Mengen zum System Kollagen/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zugesetzt, setzt die Quellung herab, weil infolge des geringen Löslichkeitsproduktes von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei Gegenwart zusätzlicher Ca-Ionen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Bodenkörper ausfällt. Von einer bestimmten Konzentration des CaCl_2 an tritt wieder eine Quellung auf, die jedoch als hydrotrope Quellung einen anderen Charakter hat. Auch auf das System Kollagen/ Na_2S wirkt ein CaCl_2 -Zusatz zunächst quellungsverhindernd; es scheidet sich in diesem Falle ein Bodenkörper ab, der zu 90 % aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und zu 10 % aus CaS besteht.

G. REICH, Flöha (Sachsen): *Herstellung synthetischer Gerbstoffe durch Mischkondensation unsulfonierte und sulfonierte Komponenten.*

Bei der Herstellung synthetischer Gerbstoffe bevorzugt man die Sulfonierung eines auskondensierten Novolaks gegenüber dem nachträglichen Zusammenkondensieren von Phenolsulfosäuren, weil sich mit dieser Arbeitsweise schwächer sulfonierte Produkte von höherer Gerbaktivität erhalten lassen. Ein weiterer Weg besteht in der Mischkondensation von Oxarylen mit aromatischem Sulfosäuren mittels Formaldehyd. Dabei ist es wünschenswert, daß die sulfonierte Komponente an die unsulfonierte „ankondensiert“ wird und Eigenkondensation des sulfonierten Anteils möglichst unterbleibt. Vortr. kondensierte Naphtholsulfosäure (I) mit Phenol (II), Brenzkatechin (III) und Dioxy-diphenylsulfon (IV) zusammen. Die Produkte wurden durch ihre Gerbwirkung und durch fraktionierte Aussalzung und Untersuchung der ätherlöslichen Bestandteile gekennzeichnet. Bei Kombination von (I) mit (II) ließen sich novolakähnliche Substanzen mit durchschnittlich fünf Phenol-Kernen pro Sulfosäure-Einheit erhalten. Kondensationsprodukte mit höherem Phenol-Anteil sind Äther-extrahierbar und nicht klar wasserlöslich, werden aber durch die im Kondensationsgemisch vorhandenen Anteile mit weniger Phenol, d. h. mit höherem Sulfonierungsgrad, dispergiert. Die Gerbwirkung befriedigt, ist aber besser bei dem Kondensat aus (I) mit (III). Letztere Kombination führt vorzugsweise zu einem Eigenkondensat von (III), das aber — besonders im Gemisch mit dem dispergiert wirkenden Mischkondensat (I/III) — genügend wasserlöslich ist. (IV) ist zur Mischkondensation ungeeignet, da im wesentlichen (I) mit sich selbst unter Rotfärbung kondensiert. Aus den Kondensationsprodukten läßt sich mit Äther eine wasserunlösliche Fraktion extrahieren, die hauptsächlich aus unverändertem (IV) besteht. Mit Kationenaustauschern lassen sich leicht die Äquivalentgewichte einzelner Fraktionen bestimmen.

R. G. MITTON, Egham: *Fettausschlag auf Chromleder.*

Vortr. untersuchte das Entstehen von Fettausschlägen auf Chromledern, die mit Fettelmulsionen (Fettlicker) behandelt sind. Es wurden Lederstreifen mit dem hinteren Ende in flüssige Gemische von Fettsäuren und triglyceridischem Fett eingehängt. Bei dem kapillaren Aufwärtswandern dieses Fettgemisches im Lederstreifen zeigte sich, daß der Triglycerid-Anteil schneller wandert als die freien Fettsäuren. Bringt man freie Fettsäuren, Stearinäure, Triglyceride von Stearinäure und (oder) sulfonierte Triolein einzeln oder in Mischungen auf ungefettetes Leder, so verteilt sich das Fett im Laufe der Lagerung über die ganze Faseroberfläche des Leders. Daher tritt auch dann ein Fettausschlag auf der Narbenseite auf, wenn die genannten Fettkomponenten bzw. Mischungen auf die Fleischseite aufgebracht worden waren. Der Fettausschlag, der durch triglyceridisches Fett gebildet wird, unterliegt anderen Gesetzmäßigkeiten als ein Fettausschlag aus freien Fettsäuren. Der Triglycerid-Ausschlag tritt bei

höheren Temperaturen und niedriger Luftfeuchtigkeit auf, der Fettsäuren-Ausschlag umgekehrt bei niederen Temperaturen und hoher Luftfeuchtigkeit. Entstehen auf der Lederoberfläche kristalline Bildungen von Fetten, so wirken diese als Keime für weitere Kristallisation und begünstigen die Ausschlagsbildung.

E. KOMAREK, Leverkusen: *Die Spaltung der Pyrogallol-Gerbstoffe und ihre Folgen für die Praxis.*

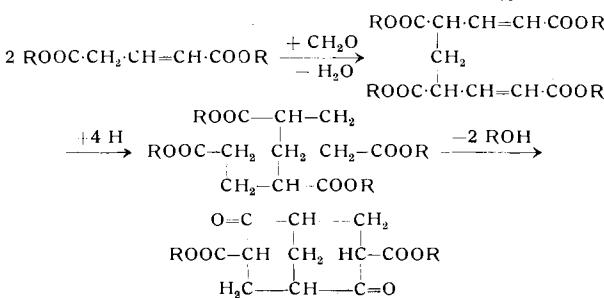
Nach O. Th. Schmidt³⁾ enthalten die Ellagengerbstoffe an Zucker esterartig gebunden Hexaoxydiphensäure, die durch Esterasen (gebildet von Schimmelpilzen der Gerbbrühen) leicht abgespalten wird. Schließlich bildet sich das Dilacton, die unlösliche Ellagsäure. Vortr. zeigte, daß durch den fermentativen Abbau der hydrolyzierbaren Gerbstoffe der Ellagen- und Galloyl-Klasse Veränderungen in der Gerbbrühe entstehen, die sich weniger in der quantitativen Gerbstoffbestimmung, als in der Qualität des erhaltenen Leders bemerkbar machen. Daher ist es notwendig, die Schimmelbildung bzw. die damit im Zusammenhang stehende fermentative Gerbstoffzersetzung zu verhindern, was durch Mitverwendung von synthetischen Gerbstoffen möglich ist. Die Abscheidung von Ellagsäure auf dem Leder, die zu Fleckenbildung führen kann, läßt sich durch eine neue Nachweismethode für die auf Leder abgeschiedene Ellagsäure kontrollieren: beim Eintauchen des Leders in Sodalösung färben sich die kleinen Ellagsäure-Kristalle an den Rändern der Porenlöcher gelb und lassen sich mit der Lupe deutlich erkennen. [VB 800]

Münchener Chemische Gesellschaft

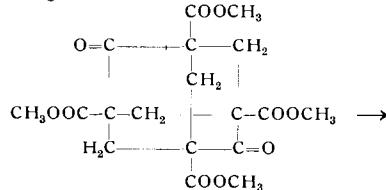
am 29. Mai 1956

H. STETTER, München: *Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur.*

Der für die Adamantan-Synthese nach V. Prelog und R. Seiwert¹⁾ als Ausgangsmaterial dienende Bicyclo-[3,3,1]-nonandion-(2,6)-dicarbonsäure-(3,7)-dimethylester, der bisher nur durch partielle Verseifung und Decarboxylierung von Meerwein-Ester (Bicyclo-[3,3,1]-nonandion-(2,6)-tetracarbonsäure-(1,3,5,7)-tetramethylester) zugänglich war, konnte auf einem neuen Syntheseweg ausgehend von Glutaconsäureester erhalten werden. Kondensation dieses Esters mit Formaldehyd in Gegenwart von Diäthylamin ergab Methylen-bis-glutaconsäureester, der durch katalytische Hydrierung in Heptan-tetracarbonsäure-(1,3,5,7)-ester übergeht. Dessen Dieckmann-Kondensation liefert Bicyclo-[3,3,1]-nonandion-(2,6)-dicarbonsäure-(3,7)-esterin 50 % Ausbeute.



Ein weiterer Weg zum Adamantan wurde ausgehend von dem aus Meerwein-Ester nach O. Böttger²⁾ zugänglichen Adamantan-dion-(2,6)-tetracarbonsäure-(1,3,5,7)-tetramethylester gefunden. Durch katalytische Hydrierung und Verseifung erhält man 2,6-Dioxy-adamantan-tetracarbonsäure-(1,3,5,7), die durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in 2,6-Dichlor-adamantan-tetracarbonsäure-(1,3,5,7) übergeführt werden kann. Die katalytische Reduktion dieser Säure gibt Adamantan-tetracarbonsäure-(1,3,5,7). Durch Silbersalz-Abbau der Säure erhält man 1,3,5,7-Tetrabrom-adamantan, das bei der katalytischen Hydrierung in Adamantan übergeht. Adamantan wird auf diesem Wege in einer vierfach höheren Gesamtausbeute erhalten als auf dem bisher besten Syntheseweg.



³⁾ Vgl. diese Ztschr. 68, 103 [1956].

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1644, 1769 [1941].

²⁾ Ebenda 70, 314 [1937].