

Direktkalorimetrie summarische Reaktionsgrundwerte liefert, können mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie die entsprechenden Einzelwerte für die Hochtemperaturreaktionen erhalten werden, die für einen Vergleich mit denen der Direktkalorimetrie in die Reaktionsgrundwerte umgerechnet werden müssen. Dies war nur bei genauer Kenntnis der spezifischen Wärmen aller an den Reaktionen beteiligten Partner möglich. Nach Ermittlung der Wärmeinhalte eines Na-Montmorillonits von Wyoming (USA) und eines Ca-Montmorillonits von Mississippi (USA) sowie ihrer Dehydratations-Endprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur ergaben sich folgende Reaktionsgrundwerte in cal/g, bezogen auf reines Tonmineral:

	Na-Montm.	Ca-Montm.
Dehydratationsreaktion zwischen 550 und 700 °C	62,5	40,9 a
zweite endotherme Reaktion zwischen 800 und 880 °C	10,9	7,2 b
exotherme Reaktion zwischen 900 und 920 °C	14,4	11,0 c

Die Reaktionsgrundwerte b und c sind jeweils identisch mit den Hochtemperaturreaktionswärmen, da die Wärmeinhalte der an der zweiten endothermen Reaktion, sowie an der exothermen

Reaktion beteiligten Partner sich nur innerhalb der Meßfehlergrenze unterscheiden. Zur Berechnung von Dehydratationswärmen sind die entbundenen Wassermengen exakt aufzugliedern in kontinuierlich vor der eigentlichen Reaktion abgegebenes H<sub>2</sub>O und spez. Reaktionswasser.

HANS LEHMANN, Clausthal: *Kombination von Dilatometer und Differentialthermoanalyse.*

Vortr. beschrieb eine neuentwickelte Apparatur, die es gestattet, in einem Untersuchungsgang sowohl den Schwindungs-Dehnungsverlauf, als auch endo- und exotherme Effekte bei der thermischen Behandlung von Roh- und Werkstoffen der Steine und Erden-Industrie gleichzeitig zu messen.

Als Grundlage für die Entwicklung dieser Apparatur diente das Stegersche Dilatometer. Meßergebnisse an Rohstoffen und Massen, die zeigten, daß die kombinierte Messung einen besseren Einblick in den Mineralgehalt und die Mineralneubildung im Gegensatz zu den bisher lediglich mit Hilfe der DTA gefundenen Ergebnissen bringt, wurden mitgeteilt. Bei den Untersuchungen ergab sich weiterhin, daß die Ergebnisse eine Vorausberechnung für den in Industrieöfen einzuhaltenden Temperaturverlauf gestatten. [VB 937]

## Verein der Textilchemiker und Coloristen

2. bis 4. Mai 1957 in Baden-Baden

Als Anerkennung für ihre Verdienste auf dem Gebiete der Textilchemie wurden Prof. I. B. Speakman, Leeds (England) und Dr. P. Schlack, Frankfurt/Main-Höchst die goldene Medaille des Vereins verliehen. — Den Festvortrag hielt Dir. Dr. v. Klenck, Höchst, über Chemie und Anwendung der Kunststoffe.

J. B. SPEAKMAN, Leeds (England): *Wolle und synthetische Fasern. — Belebung durch Konkurrenz.*

Waschbeständige Plisse-Effekte konnten bisher nur durch Zumischen von hydrophoben, thermofixierbaren Fasern zur Wolle erreicht werden, z. B. mit Polyesterfasern. Durch praktische Ausnutzung des an sich lange bekannten Effektes, des permanent set (permanente Fixierung von Wolle) kann man heute auch reine Wolle waschfest plissieren. Die Cystin-Brücken der Wolle werden durch schwach alkalisches oder reduktives Dämpfen geöffnet und durch längeres neutrales Dämpfen unter Fixierung der neuen Form wieder geschlossen. Die Faserschädigung wird in minimalen Grenzen gehalten, wenn als Alkali Ammoniumcarbonat benutzt wird, dessen Alkali flüchtig ist. Auch Hydrazin-hydrat gibt einen guten Effekt.

Dinitrophenylierte Wolle zeigt dann den Effekt des permanent set, wenn zur Aufspaltung der Schwefel-Brücken Natriumbisulfat benutzt wird.

Gedämpft mit Zusatz von	% permanent set	
	nicht behandelte Wolle	Dinitrophenylierte Wolle
Natriumbisulfat ....	21	24,3
Borax .....	26	11,9

Polyesterfasern können aus Reißwolle durch Behandeln mit heißem Hydrazin in Alkohol entfernt werden. 5% Hydrazinhydrat vom Materialgewicht zerstören in 15 min bei Kochtemperatur alles vorhandene Polyestermaterial.

Wolle kann schonend bei 60 °C in 30 min in der gleichen Qualität gefärbt werden, wenn dem Färbepfad bestimmte organische Lösungsmittel zugesetzt werden, z. B. Butanol, Benzylalkohol oder Amyllaetat. Es sind auch Agenzien wirksam, die den Farbstoff nicht lösen. Es handelt sich also nicht um Carrierwirkung, bei der das Lösungsmittel als Vehikel für den Farbstoff dient.

Eine wirtschaftliche Lösung des Problems der Tieftemperaturfärbung wäre erst dann gegeben, wenn das benutzte Lösungsmittel gleichzeitig als Schmelze bei der weiteren Verarbeitung dienen könnte.

Maleinsäureanhydrid verringert das Vergilben von Wolle bei der Hitzebehandlung. Die entsprechende gesättigte Verbindung (Bernsteinsäureanhydrid) wirkt nicht in dieser Weise.

P. KASSENBECK, Paris: *Neue präparative Methoden der Elektronenmikroskopie und ihre Ergebnisse auf dem Gebiet der Faserforschung.*

Durch eine neue Einbettungsmethode in Polymethacrylarz sind Ultradünnschnitte möglich, bei denen das theoretische Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes nahezu ausgenutzt wird. Durch kombinierte Kohle- und Platin-Bedampfung wird

eine Kontrastschicht aufgebracht, die praktisch keine Eigenstruktur aufweist. Mit Hilfe dieser Methode konnten neue Einblicke in den Kern- und Mantelschichtaufbau von Fasern gewonnen werden. Unter der Mantelschicht von Viskose-Fasern soll sich eine Zone mit Vakuolen befinden.

An Abdrucken von Viskose-Fasern konnte gezeigt werden, wie die Verstreckung der Faser die Oberflächenorientierung der Mantelschicht beeinflusst. Mit zunehmender Verstreckung durchläuft die Orientierung zunächst ein Minimum um dann stark anzusteigen. Es wird vermutet, daß bei diesem Verfahren bereits die Orientierung der einzelnen Fibrillen sichtbar geworden ist.

H. RATH, Tübingen: *Über Alkylierungen in der Textilveredlung.*

Es wurde besonders auf die Alkylierung mit Hilfe von Onium-Verbindungen eingegangen. Um ein wirksames Alkylierungsmittel zu sein, muß dem tert. Amin eine möglichst schwache Base zugrunde liegen und einer der Onium-Liganden mesomeriefähig sein, wie z. B. das Dimethylbenzyl-ammoniumchlorid, das bekannte Leukotop O, das zur Alkylierung reduzierter Küpenfarbstoffe beim Ätzdruck Verwendung findet. Für die Verwendbarkeit in der textilen Praxis ist es ferner notwendig, daß der Onium-Komplex bei normalen Temperaturen in wäßriger Lösung beständig ist und erst bei höheren Temperaturen (z. B. beim Dämpfen) die C-N-Bindung unter Alkylierung geöffnet wird.

Der bifunktionelle Komplex aus Dimethylanilin und 1,4-Dichlor-buten kann für Vernetzungen, etwa des Wollkeratins, herangezogen werden. Durch Alkylierungen der Mercaptan-Gruppen in Schwefel-Farbstoffen oder von Amino- und Hydroxyl-Gruppen in substantiven Farbstoffen lassen sich deren Naßechtheiten verbessern.

R. WALTER, Frankfurt/Main-Feehenheim: *Das Bedrucken und Klotzen von Geweben aus Polyesterfasern.*

Es wurde gezeigt, daß man eine große Zahl ausgewählter Indanthren-Farbstoffe im unverküpften Zustand durch trockene Hitze bei 200 °C in 1 min echt fixieren kann, wenn das Farbstoffpulver fein genug verteilt ist. Basische Farbstoffe aus der Reihe der Astrazone lassen sich in gleicher Weise auf die Faser drucken oder färben, wenn sie gemeinsam mit Zinn(II)-chlorid oder Zinkchlorid aufgebracht werden.

Unlösliche Azofarbstoffe entstehen bei der Hitzebehandlung aus Rapidecht- oder Rapidogen-Farbstoffen zunächst außerhalb der Faser und werden nachträglich als Pigment gewissermaßen eingeschmolzen.

H. EIBEL, Leverkusen: *Über den Chemismus der Phthalogenfarbstoffe.*

Neu<sup>1)</sup> ist die Beobachtung, daß man komplexe Phthalocyanine aus 5-6-Isoindolenin-Resten auf mit Tannin-Brechweinstein gebeiztes Garn aufziehen lassen kann. Nachträglich kann man durch Behandeln mit Säure die Beize wieder abziehen, ohne daß die Echtheit des aufgezogenen Farbstoffes leidet.

<sup>1)</sup> Über den Chemismus vgl. diese Ztschr. 68, 133 [1956].

O. VIERTTEL, Krefeld: Über das Verhalten von Textilien aus Chemiefasern beim Waschen.

Feine Schmutzteilechen werden durch Hautfett mit der Faser verklebt, daher ist auch bei Chemiefasern eine warme Wäsche erforderlich. Die gegenüber Baumwolle leichtere Waschbarkeit ist im wesentlichen auf die glatte Faseroberfläche zurückzuführen, wie an elektronenmikroskopischen Aufnahmen demonstriert wurde.

Überraschend war der Befund, daß mehrfach mit Hautfett präparierte Baumwolle nach der entsprechenden Anzahl Wäschen einen höheren Restfettgehalt (ca. 3 %) aufweist als gleichermaßen behandelte Chemiefasern (0,5–1,5 %). Lipophilie von Chemiefasern gegenüber Hautfett scheint also nicht zu bestehen.

P. SCHLACK, Frankfurt/Main-Höchst: Zur Chemie der Polyamide.

In neuerer Zeit wird die alkalische Schnellpolymerisation der Polyamide wieder untersucht. So kann man das bisher als unpolymerisierbar geltende 5-gliedrige Lactam,  $\alpha$ -Pyrrolidon heute polymerisieren. Heißes Caprolactam wird durch festes Natriumhydroxyd um ein vielfaches schneller polymerisiert als bei der technisch verwendeten sauren Polymerisation. Technisch brauchbar ist die alkalische Polymerisation nicht, weil die Kettenlänge der anfallenden Polymeren zu heterogen ist.

Bei gesteigerter Lichtbeständigkeit gewinnt neuerdings das Polyamid aus Oxalsäure und Hexamethyldiamin wieder an Interesse. Polyamide aus aromatischen Diaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren sind sehr lichtempfindlich. Polyamide aus aromatischen Dicarbonsäuren (z. B. Terephthalsäure) und aliphatischen Diaminen dagegen sind wertvoll („Wetrelon“, DDR).

Polyamide mit Disulfid-Brücken werden nur mit Reduktionsmitteln höheren Reduktionspotentials gespalten, als es für die Spaltung der Cystin-Brücken in Wolle erforderlich ist.

O. GLENZ, Leverkusen: Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Färben von Polyacrylnitril-Fasern mit basischen Farbstoffen.

Das negative Zetapotential von Dralon-Fasern wird durch im Bade vorhandenen basischen Farbstoff kompensiert. Daraus schließt man auf eine primäre Adsorption von Farbstoff-Kationen an der Faseroberfläche. Wenn der Farbstoff in die Faser eingedrungen ist, wird das ursprüngliche Zetapotential wieder erreicht.

Die Analyse von Gleichgewichtsisothermen an Dralon (W.Z.) und PAN-Faser (W.Z.) zeigte, daß sich zwei Färbemechanismen überlagern:

1. Basischer Farbstoff wird durch Bindung an saure Endgruppen der Faser aufgenommen.
2. Ein kleinerer Teil Farbstoff wird physikalisch gelöst.

Rechnerische Analyse der Isothermen und Titrationsanalysen ergaben übereinstimmend für PAN-Faser und Dralon  $3,7 \cdot 10^{-5}$  Säureäquivalente/g Faser. Die schwerere Anfärbbarkeit der PAN-Faser (Färbetemperatur 130 °C) gegenüber Dralon (Färbetemperatur 80–100 °C) bedeutet keine unterschiedliche Farbstoffaufnahme im Gleichgewicht. Das Färbegleichgewicht wurde nach 12–18 h erreicht.

In der Diskussion des Vortrages bemerkte Schiffner, daß je niedriger das Molekulargewicht des Acrylpolymeren mit sauren Endgruppen liegt, um so höher die Aufnahme von basischen Farbstoffen im Färbegleichgewicht ist. Baut man durch Polymerisation mit Natriumamid basische Endgruppen ein, so sinkt die Farbstoffaufnahme mit fallendem Molekulargewicht des Polymeren. Die Ansicht des Vortr. wird damit bestätigt.

S. HAFENRICHTER, Ludwigshafen: Redoxtitrationskurven von Küpenfarbstoffen als Charakteristikum ihrer färberischen Eigenschaften.

Beim potentiometrischen Titrieren von Lösungen reduzierter Küpenfarbstoffe mit Kaliumeisen(III)-cyanid erhält man Redox-titrationskurven, aus denen sich die physikalisch-chemischen und färberischen Eigenschaften der Farbstoffe ablesen lassen.

A. SCHAEFFER, Frankfurt/M.-Höchst: Warum sind substantielle Farbstoffe substantiv?

Jeder Azofarbstoff besitzt nach den Untersuchungen des Vortr. eine gewisse Substantivität für Baumwolle. Bei Säurefarbstoffen schwankt sie zwischen 1–75 %, bei Direktfarbstoffen zwischen 40–100 %, die früher übliche Unterscheidung zwischen substantiven Baumwollfarbstoffen und nicht substantiven sauren Farbstoffen ist daher im Hinblick auf das Substantivitätsproblem nicht möglich.

Zahlreiche Beispiele erläuterten Zusammenhänge zwischen Konstitution und Ziehvermögen. Die Kräfte, die den Farbstoff an die Baumwollfaser binden, wurden unter dem Begriff „Induktionskräfte“ zusammengefaßt.

K. DITHMAR und F. NAUJOKS, Frankfurt/Main: Schutz von Polyamid-Fasern gegen den Angriff von Aktivsauerstoff.

Polyamid-Fasern werden durch Aktivsauerstoff-Bleichen besonders oberhalb 70 °C stark geschädigt. Der Schädigungsgrad schwankt je nach Herstellungsverfahren und Mattierung.

Bei einer Behandlung von „Perlon“ mit  $10 \text{ cm}^3$  Wasserstoffperoxyd 35 %/l bei 85 °C wurden Festigkeitsverluste zwischen 20 und 50 % gefunden. „Nylon“ ist etwas widerstandsfähiger. Anorganische Salze geben einen gewissen Schutz, wobei Natrium als Kation wirksamer ist als Kalium. 10fach wirksamer sind jedoch basische Stickstoff-Verbindungen, wie Äthylendiamin, N-Carboxy-äthylendiamin und Piperazin\*). Für die praktische Verwendung ist das Präparat Proventin 4 entwickelt worden (keine Konstitutionsangabe). Das Produkt wird dem Bleichbad zugesetzt. Die Schädigung wird bis auf wenige % oder bis auf 0 % zurückgedrängt. Parallel mit dem Schutz gegen Aktivsauerstoff wirken die Präparate als Lichtschutz. [VB 920]

## Kunststoff-Tagung

Bad Pyrmont, 10.–11. April 1957<sup>1)</sup>

S. NITZSCHE und M. WICK, Burghausen: Vulkanisationssystem des Silikonkautschuks (vorgetr. von S. Nitzsche).

Mit Füllstoffen versetztes Polydimethylsiloxan wurde bisher mit Peroxyden vulkanisiert. Beim Zerfall der Peroxyde (Benzoylperoxyd, 2,4-Dichlor-benzoylperoxyd, di-tert.-Dibutylperoxyd) entstehen Radikale, die der Methyl-Gruppe ein Wasserstoffatom entziehen. Die Siloxan-Ketten werden durch  $\text{CH}_2\text{--CH}_2$ -Brücken verknüpft (etwa nach jeder 5000sten  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ -Gruppe). Stark beschleunigte Elektronen wirken ähnlich.

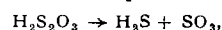
Wie eigene Versuche ergaben, sind in Gegenwart geeigneter Kondensationskatalysatoren Vulkanisationen von Mischungen aus Dimethyl-siloxankautschuk mit mehrfunktionellen Silicium-Verbindungen möglich. Wir fanden, daß besonders Dibutylzinn-Verbindungen sehr interessante Effekte bei Siliconen zeigen und Dibutylzinn-dilaurat ein ganz hervorragender Kondensationskatalysator für derartige Vulkanisationen ist. Die Vulkanisation ist füllstoffabhängig und verläuft bereits bei Zimmertemperatur. Ein weiterer Fortschritt war die Zugabe von Methylwasserstoff-polysiloxan zum Silikonkautschuk. Die Zinn-Verbindung aktiviert den Wasserstoff derart, daß er mit den endständigen OH-Gruppen der Siloxan-Einheiten unter Wasserstoff-Entwicklung und Vulkanisation reagiert. Es ist möglich, alle Variationen der Block- und Blockpropfkondensate zu realisieren. Die Reaktion Dibutylzinn-Verbindung – H-Siloxan ist auch als Reduktionsverfahren organischer Verbindungen interessant<sup>2)</sup>. Zur Erzielung bestimmter technischer Effekte kann der gleichzeitige Zusatz von Peroxyd besonders bei dem vorletzten genannten System von Vorteil sein. Diese peroxyd-freien, zinn-haltigen Vulkanisate zeigen gleiche Eigenschaften wie die nach anderen Methoden hergestellten, jedoch liegt bei entsprechenden Mischungen die thermische Beständigkeit weit darüber. Weil die Massen auch in gieß- und streichfähiger Form sowie als Dispersionen verwendbar sind, bestehen für sie eine große Verwendungsmöglichkeit. Sie lassen sich z. B. neben der üblichen Verarbeitung zur Beschichtung von Geweben und Metallen sowie als Abdruck- und Füllmasse verwenden. Die Vulkanisate kann man mit Metallen, Kunststoffen und Holz verkleben. Entsprechende Silikonkaltkleber sind entwickelt worden. Erwähnt sei die Verwendung als Formmaterial für die Polyester-Verarbeitung und als Verguß- und Einbettmasse in der Elektroindustrie. Nach dem Tauchverfahren können daraus Tauchartikel hergestellt werden. Durch Variation des Polymerisationsgrades des Siloxans und der Füllstoffe sowie deren Mengen lassen sich die verschiedensten Shorehärten herstellen. Mit Hilfe der neuen Kaltvulkanisiersysteme ist es möglich, Silikonkautschuk bei Zimmertemperatur zu Schaumkautschuk aufzuschäumen. [VB 930]

## GDCh-Ortsverband Berlin

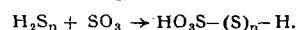
am 13. Mai 1957

MAX SCHMIDT, München: Zur Kenntnis einer neuen Klasse von Schwefelsäuren.

Ausgehend von der Beobachtung, daß wasserfreie Thioschwefelsäure thermisch quantitativ in  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_3$  gespalten wird:



gelang die Darstellung einer neuen Klasse von Schwefelsäuren, für die der Name Sulfan-monosulfonsäuren vorgeschlagen wird, weil sie aus Sulfanen und  $\text{SO}_3$  entstehen:



\*) DP.-Anmeld. D 14553 IV C 8i.

1) Weitere Vortragsreferate siehe Chemie-Ingenieur-Technik 29, 474 [1957].

2) Vgl. diese Ztschr. 69, 96 [1957].