

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, α -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 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 1957¹⁾

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.

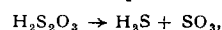
Wie eigene Versuche ergaben, sind in Gegenwart geeigneter Kondensationskatalysatoren Vulkanisationen von Mischungen aus Dimethyl-siloxankautschuk mit mehrfunktionellen Silicium-Verbindungen möglich. Wir fanden, daß besonders Dibutylzinn-Verbindungen sehr interessante Effekte bei Siliconen zeigen und 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 interessant²⁾. 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 Kaltvulkanisierungssysteme ist es möglich, Silikonkautschuk bei Zimmertemperatur zu Schaumkautschuk aufzuschäumen. [VB 930]

GDCh-Ortsverband Berlin

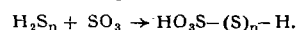
am 13. Mai 1957

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

Ausgehend von der Beobachtung, daß wasserfreie Thioschwefelsäure thermisch quantitativ in H_2S und 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 SO_3 entstehen:



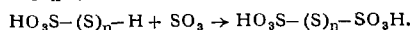
*) DP.-Anmeld. D 14553 IV C 8i.

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

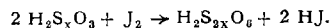
2) Vgl. diese Ztschr. 69, 96 [1957].

Es wurden so erhalten aus H_2S und SO_3 die Monosulfan-monosulfonsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, aus H_2S_2 und SO_3 die Disulfan-monosulfonsäure $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_3$, aus H_2S_3 und SO_3 die Trisulfan-monosulfonsäure $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_3$, aus H_2S_4 und SO_3 die Tetrasulfan-monosulfonsäure $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_3$ und aus H_2S_5 und SO_3 die Pentasulfan-monosulfonsäure $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_3$.

Von diesen Säuren aus führen zwei Wege in das Gebiet der Polythionsäuren. 1. Sulfan-monosulfonsäuren $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_3$ reagieren in ätherischer Lösung mit SO_3 unter Bildung der wasserfreien Polythionsäuren $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ nach



Es wurden so dargestellt die wasserfreie Trithionsäure $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$, Tetrathionsäure $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$, Pentathionsäure $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$, Hexathionsäure $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$ und Heptathionsäure $\text{H}_2\text{S}_7\text{O}_6$. 2. Sulfan-monosulfonsäuren werden in wäßriger Lösung von Jod zu Polythionsäuren oxydiert nach



Derart konnten die neuen Verbindungen Oktathionsäure $\text{H}_2\text{S}_8\text{O}_6$, Dekathionsäure $\text{H}_2\text{S}_{10}\text{O}_6$ und Dodekathionsäure $\text{H}_2\text{S}_{12}\text{O}_6$ erhalten werden.

Auf Grund der beobachteten Zusammenhänge zwischen den Stoffklassen H_2S_x , $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_3$ und $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ müssen die Polythionsäuren als Disulfonsäuren der Sulfane aufgefaßt werden. Die Reaktionen dieser Stoffe mit nucleophilen Reagenzien wie CN^- , SO_3^{2-} , SH^- usw. werden als stufenweise Abbaureaktionen gedeutet, in deren Verlauf primär immer Sulfanmonosulfonsäuren gebildet werden.

Es wurde eine neue Systematik der Schwefel-Sauerstoff-Säuren vorgeschlagen, die von den Verbindungen ausgeht, mit denen SO_3 und SO_2 unter Säurebildung reagieren, d. h. von H_2O , H_2O_2 , H_2S , H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_4 usw. Alle bekannten Säuren fügen sich logisch in dieses Schema ein, entweder als Mono- und Disulfonsäuren, Mono- und Disulfinsäuren oder als gemischte Sulfon-Sulfinsäuren der betreffenden Stoffe. [VB 923]

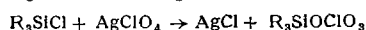
GDCh-Ortsverband Ruhr

Mülheim/Ruhr, am 22. Mai 1957

U. WANNAGAT, Aachen: Einige neuere Ergebnisse und Probleme aus der Chemie der silicium-organischen Verbindungen.

Eingehende Untersuchungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Tris-(p-dimethylaminophenyl)-siliciumchlorids, $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{SiCl}$, das als Si-Analogon des Kristallvioletts angesehen werden kann, zeigten, daß in dieser farblosen Verbindung keine Silenium-Struktur mit R_3Si^+ -Kation und Cl^- -Anion, sondern eine dem SiCl_4 gegenüber noch festere homöopolare Si-Cl-Bindung vorliegt. Es läßt sich folgern, daß auch das Kristallviolett keine Carbenium-Struktur besitzen kann^{1, 2)}.

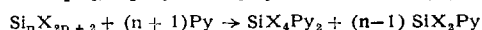
Erstmals dargestellt wurden gemäß



Trialkyl- und Triarylsilyl-ester der Überchlorsäure. Die farblosen, flüssigen ($\text{R}=\text{CH}_3$: $\text{Kp}_{14\text{mm}}$ 35–38 °C; C_2H_5 : $\text{Kp}_{1\text{mm}}$ 45–46 °C; $n-\text{C}_3\text{H}_7$: $\text{Kp}_{1\text{mm}}$ 75–76 °C) oder festen ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$: Zers. 180 °C; $p-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$: Zers. 200 °C) Verbindungen explodieren beim Erhitzen, scheinen aber nicht so unberechenbar gefährlich wie die Alkylester der Überchlorsäure zu sein. Die Frage nach der Struktur: Siliciumperchlorat ($\text{R}_3\text{Si}^+\text{ClO}_4^-$) oder Silyl-ester ($\text{R}_3\text{SiO}-\text{ClO}_3$) konnte durch Solvolysen mit protonenaktiven Lösungsmitteln (HOH , CH_3OH , NH_3) zugunsten der letzteren entschieden werden, da stets $\text{R}_3\text{SiOSiR}_3$ aus primär gebildetem R_3SiOH entstand.

Es gelang, eine Reihe von Hydrazin-Verbindungen des Siliciums erstmalig darzustellen, so vom Typ $\text{R}_3\text{Si}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{SiR}_3$ ($\text{R}=\text{CH}_3$: $\text{Kp}_{40\text{mm}}$ 69 °C; C_2H_5 : $\text{Kp}_{20\text{mm}}$ 142 °C; $n-\text{C}_3\text{H}_7$: $\text{Kp}_{20\text{mm}}$ 189 °C; C_6H_5 : Fp 138 °C), $\text{R}_3\text{Si}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ($\text{R}=\text{CH}_3$: $\text{Kp}_{12\text{mm}}$ 115 bis 116 °C; C_2H_5 : $\text{Kp}_{1\text{mm}}$ 103 °C) und $(\text{R}_2\text{SiNH}\cdot\text{NH})_n$.

In Fortführung der Untersuchungen über die Additionsprodukte von Silicium-tetrahalogeniden mit Pyridin (Py) und seinen Homologen³⁾ konnte gezeigt werden, daß das von Trost⁴⁾ beschriebene SiCl_4Py_4 nicht existiert. 2,2'-Dipyridyl(Dipy), 9,10-Phenanthrolin (Phen) und Pyrazin (Pyr) ergeben die Verbindungen SiCl_4Dipy , SiCl_4Phen , $\text{SiHCl}_3\text{Dipy}$, $\text{SiHCl}_3\text{Phen}$, SiBr_4Dipy , SiBr_4Phen , $\text{SiI}_4\text{Phen}_2$ und SiI_4Py_4 . Die Reaktionsfähigkeit der an das Si gebundenen Halogenatome ist in den Additionsverbindungen SiX_4Py_2 merklich gesteigert. Die höheren Siliciumhalogenide wie Si_2Cl_6 , Si_2Br_6 und Si_3Cl_8 werden durch Py gemäß



¹⁾ U. Wannagat u. F. Brandmair, Z. anorg. allg. Chem. 280, 223 [1955].

²⁾ F. Brandmair u. U. Wannagat, ebenda 288, 91 [1956].

³⁾ U. Wannagat u. R. Schwarz, ebenda 277, 73 [1954].

⁴⁾ W. R. Trost, Can. J. Chem. 29, 877 [1951].

aufgespalten. Die Bildungswärmen bei der Reaktion von SiX_4 mit Py liegen für SiCl_4Py_2 bei 29,3, für SiBr_4Py_2 bei 29,6 und für SiI_4Py_4 bei 34,2 kcal/Mol. [VB 927]

GDCh-Ortsverband Leverkusen

am 26. April 1957

H. ZOLLINGER, Basel: Anwendung von Isotopen in der Chemie der Azofarbstoffe.

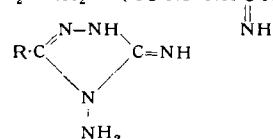
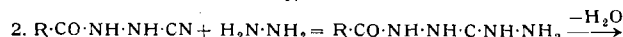
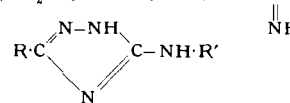
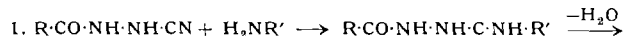
Es wurde über Anwendungen der vor einigen Jahren gefundenen kinetischen Isotopeneffekte bei Azokupplungsreaktionen¹⁾ berichtet. Sie erlauben einerseits bestimmte Aussagen über den Mechanismus dieser Vorgänge, andererseits können sie – vor allem in Bezug auf eine rationelle Anwendung basenkatalytischer Effekte bei technischen Azokupplungen – für die industrielle Verfahrenstechnik der Azofarbstofffabrikation als Grundlage benützt werden. Eine bisher nicht beschriebene Wirkung der kinetischen Isotopeneffekte besteht in der Verschiebung des o/p-Verhältnisses bei Kupplungen von α -Naphthol-Derivaten. So beträgt der Anteil des p-Farbstoffes (Reaktion in 4-Stellung) bei der Kupplung o-Nitrodiazobenzol \rightarrow 1-Naphthol-3-sulfosäure 37,0%, während unter gleichen Reaktionsbedingungen die 2,4-D-1-Naphthol-3-sulfosäure nur 29,2% p-Produkt liefert. Diese Erscheinung läßt sich durch einen andersartigen Mechanismus der Wasserstoffionen-Ablösung aus der 2- bzw. 4-Stellung deuten. [VB 917]

GDCh-Ortsverband Bonn

am 21. Mai 1957

H. GEHLEN, Potsdam: Über die Bildung von Triazolen aus Nß-Cyansäurehydraziden.

Nß-Cyansäurehydrazide addieren prim. Amine und Hydrazin unter nachfolgendem Wasseraustritt und Bildung von Derivaten des 1,2,4-Triazols.



Bei 2 verläuft die Kondensation wahrscheinlich über eine Tetrazin-Stufe, die dann unter Ringverengung die Triazole liefert.

Die Reaktion 2 verläuft nur mit Cyanhydraziden aliphatischer Säuren. Die Einwirkung von Hydrazin auf acylierte Semicarbazide führt – entgegen früherer Beobachtungen²⁾ nicht zur Bildung der Diamino-triazole (bzw. Amino-imino-triazole); vielmehr wird das acylierte Semicarbazid lediglich verseift, wobei je nach den Versuchsbedingungen entweder Carbohydrazid oder Hydrazo-dicarbonamid unter Hydrazin- bzw. Ammoniak-Abspaltung gebildet werden.

Das durch alkalisches Verkochen von Oxalyl-disemicarbazid entstehende Di-[1,2,4-triazolon-yl-3]5,5' verhält sich fast immer wie eine zweibasische Säure, die bezüglich der Löslichkeit ihrer Salze der Schwefelsäure analog ist und von der auf Grund von Verdrängungsreaktionen angenommen werden kann, daß sie etwas stärker als Oxalsäure ist. [VB 925]

Karlsruher Chemische Gesellschaft

am 16. Mai 1957

R. A. RAPHAEEL, Belfast: The Rational Synthesis of Carbohydrazides.

Zur Synthese der Zucker braucht man eine Methode, bei der jeder einzelne Schritt sterisch bestimmt ist. Ein solches Verfahren ist die Hydroxylierung einer Kette mit konjugierten Doppelbindungen:



wobei man von sterisch einheitlichen Olefinen ausgehen und sterisch einheitlich oxydieren muß. Einheitliche Olefine sind aus Acetylenen zugänglich, die durch Natrium in flüssigem Ammoniak

¹⁾ Hch. Zollinger, Helv. chim. Acta 38, 1597, 1617, 1623 [1955].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 594, 14 [1955].