

In einer größeren Metallapparatur mit doppelwandig ausgebildetem Rezipienten (Nutzvolumen 50 l), der mit zahlreichen Strom-, Hochspannungs- und Drehdurchführungen sowie mit einem Schauglas von 80 mm  $\varnothing$  ausgerüstet war, konnte mit einer Getter-Ionenpumpe in der Regel ein Endvakuum von  $1 \cdot 10^{-9}$  Torr, in Einzelfällen sogar ein Endvakuum von  $4 \cdot 10^{-10}$  Torr erreicht werden. Der Druck im Zwischenvakuum lag bei  $3 \cdot 10^{-6}$  Torr.

WERNER SCHMIDT, Berlin-Dahlem: Untersuchungen mit einem Feldionenquellen-Massenspektrometer über die Systeme Pt/H<sub>2</sub>O, Ir/H<sub>2</sub>O und W/H<sub>2</sub>O.

Nach einem Grundgedanken von M. Drechsler und in Zusammenarbeit mit ihm wurde ein Feldionenquellen-Massenspektrometer entwickelt. Die Feldionenquelle besteht aus einer Rohrlinsenanordnung und ihre Bauart ermöglicht es, die Oberfläche der Spitze, an der die Ionen gebildet werden, feldelektronenmikroskopisch zu beobachten. Die grundlegenden Untersuchungen am System W/H<sub>2</sub>O von Inghram und Gomer sowie insbes. von Beckey wurden erweitert und auf andere Systeme ausgedehnt. Die Feldstärkeabhängigkeit der Spektren wurde systematisch für Pt/H<sub>2</sub>O, Ir/H<sub>2</sub>O und W/H<sub>2</sub>O gemessen. Die Ionenströme setzen oberhalb einer Grenzfeldstärke sprunghaft ein, die für Pt/H<sub>2</sub>O bei 61

MV/cm, für Ir/H<sub>2</sub>O bei 51 MV/cm und für W/H<sub>2</sub>O bei 20 MV/cm liegt. In den Spektren für die Systeme Pt/H<sub>2</sub>O und Ir/H<sub>2</sub>O treten neben den schon vom System W/H<sub>2</sub>O her bekannten Linien des Wassers (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, n = 0, 1, 2, 3) mit zunehmender Feldstärke die Ionenarten H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> und O<sub>2</sub><sup>+</sup> auf. Die zuletzt genannten Ionen sind als Reaktionsprodukte der bei der H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Bildung zurückbleibenden OH-Radikale zu deuten. Im Verlauf der Spektren bei Pt-Spitzen mit (001)-Orientierung und (111)-Orientierung zeigte sich kein Unterschied. Beim System W/H<sub>2</sub>O wurden neben den Linien des Wassers noch zahlreiche Wolframoxyd-Ionen und Wolframoxyd-Ionen mit angelagerten H<sub>2</sub>O-Molekülen in verschiedenen Oxydations- und Ionisierungszuständen nachgewiesen. Damit wurde der von Mulson und Müller entdeckte sog. „Wasserätz-effekt“ direkt gemessen. Bei Spitzen aus Pt und Ir trat zwischen 60 und 120 MV/cm kein „Wasserätzeffekt“ auf.

Nach einer Annahme von Beckey entstehen die H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen durch den Dissoziations-Feldeffekt (Onsager). Die nach dieser Theorie zu erwartenden OH<sup>-</sup>-Ionen konnten im Falle von W/H<sub>2</sub>O nicht nachgewiesen werden. Es wird deshalb angenommen, daß die H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen während einer Art Felddesorption nach Gomer und Müller entstehen.

[VB 464]

## Verein der Textilchemiker und Coloristen

3. bis 6. Mai 1961 in Baden-Baden

Nach dem Tode von Prof. Dr. E. Elöd im November 1960 wurde Dr. W. Christ von der Mitgliederversammlung am 3. 5. 1961 zum neuen Präsidenten des Vereins gewählt.

Aus den Vorträgen:

H. RATH, Tübingen-Lustnau und M. PÄSSLER, Reutlingen: Über die Bindung der Reaktiv-Farbstoffe an Cellulose.

Bei der Reaktion Farbstoff-Cellulose sollte eine -C'-O-C-Bindung mit einer Absorptionsbande zwischen 8,3 und 9,5  $\mu$  entstehen. IR-Messungen an Cellulosepulvern zeigten tatsächlich das Auftreten dieser Bande bei 9,2  $\mu$ , wobei allerdings Reaktiv-Farbstoffmodelle ohne Chromophore-Gruppen verwendet werden mußten, weil die eigentlichen Farbstoffe selbst im fraglichen Spektralbereich stark absorbieren.

Als geeignete Modelle erwiesen sich: 2-(4'-Carboxy-phenylamino)-4-(4'-nitro-phenylamino)-5-chlortriazin und 2,4-Bis(4'-carboxy-phenylamino)-5-chlortriazin.

Die Eigenabsorption der Cellulose im Bereich von 9  $\mu$  wurde durch Verwendung eines Zweistrahlergerätes kompensiert. Damit ist ein direkter Beweis für die kovalente Bindung Farbstoff-Faser erbracht.

A. AGSTER, Reutlingen: Theorie und Praxis bei der Natriumchlorit-Bleiche.

Nach vorliegender Untersuchung ist frei werdender Sauerstoff das bleichende Agens in der Natriumchlorit-Bleiche und nicht Chlordioxyd, wie von anderer Seite angegeben wird. Der Sauerstoff soll nach folgender Gleichung entstehen:



was im Gegensatz zu bisher anerkannten Reaktionsgleichungen von Hefti steht, der die Zersetzung über Chlorit-Ion zu Chlorid-Ion und Sauerstoff formuliert.

Sauerstoff-Bildung über die nicht dissoziierte chlorige Säure erklärt im Gegensatz zur Formulierung über das Chlorit-Ion die bekannte pH-Abhängigkeit der Bleichaktivität. Die Bildung von Salzsäure bei der Umsetzung der chlorigen Säure erklärt die Autokatalyse beim Bleichen in engen Flottenverhältnissen, weil in diesem Falle die Salzsäure-Entwicklung eine beträchtliche pH-Erniedrigung bewirkt.

Votr. postulierte eine weitgehende Analogie zwischen Chlorit- und Hypochlorit-Bleiche. Bei der Hypochlorit-Bleiche wirkt ebenfalls Sauerstoff unter Freisetzung von Salzsäure. Da dieser Umsatz bereits bei höheren pH-Werten vor sich geht als die Salzsäure-Bildung aus der chlorigen Säure, kann man Hypochlorit als Aktivator in der Chlorit-Bleiche verwenden. Freier Sauerstoff als bleichendes Agens bei Chlorit- und Hypochlorit-Bleiche erklärt allerdings nicht den faserschonenderen Verlauf der Chlorit-Bleiche gegenüber der Hypochlorit-Bleiche.

A. WÜRZ, Ludwigshafen/Rh.: Experimentelle Beiträge zur Erklärung der Carrierwirkung.

Über den Wirkungsmechanismus von Carriern beim Färben von Polyester-Fasern und Triacetat-Fasern gibt es bis heute keine einheitliche Auffassung. Neun Mechanismen werden diskutiert, die sich grob in zwei Gruppen teilen lassen:

- Carrierwirkung durch Wechselwirkung 1. Carrier-Faser
2. Carrier-Farbstoff.

Mechanisch-dynamische Untersuchungen über die Beweglichkeit der Polymeren-Ketten innerhalb der Faser mit Hilfe von Quarzfaden-Schwingungen (50 Hz) hatten nun folgendes Ergebnis: Sämtliche Carrier verändern den Verlauf der Relaxationszeit-Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Maxima der Relaxations-Kurven verstreckter Polyester-Fasern werden durch die Carriereinwirkung in Richtung der Maxima nicht verstreckter Fasern, d. h. nach niederen Temperaturen verschoben; z. T. treten neue Vormaxima bei niederen Temperaturen auf. Verschiebung der Maxima und Flächenschrumpf bei der Färbung sind nicht direkt proportional. Für das Aufziehvermögen anthrachinoider Dispersions-Farbstoffe wurde gefunden, daß es sich in dem gleichen Sinne erhöht, wie die Beweglichkeit der Polymeren-Ketten durch die Carriereinwirkung zunimmt. In der Reihenfolge abnehmender Wirkung geordnet wurden folgende Carrier-typen untersucht: o-Dichlorbenzol-Carrier, o-Phenylphenol-Carrier, Methylsalicylat-Carrier, <sup>o</sup>Palanilcarrier A.

Das Aufziehvermögen azoider Dispersions-Farbstoffe wird jedoch nicht gleichermaßen unterschiedlich wie das der anthrachinoiden Dispersions-Farbstoffe von den untersuchten Carriern erhöht. Damit ist gezeigt, daß die Carrierwirkung sowohl auf einer Wechselwirkung Faser-Carrier als auch auf einer Wechselwirkung Farbstoff-Carrier beruhen muß.

H. THEIDEL, Leverkusen: Neuere Ergebnisse von mikroskopischen und viscosimetrischen Untersuchungen an Cellulose-Fasern.

Beim Auflösen von Zellwoll-Fasern (Viskose-Manteltyp) mit dem von G. Jayme eingeführten Eisen-Weinsäure-Komplex-Natriumsalz lassen sich überraschenderweise Einzelfibrillen und auch isoliert zurückgebliebene Mantelsubstanz beobachten. Beim Quellen der Faser ist deutliche Fibrillenspreitung zu beobachten, während Cuoxam die Faser auflöst ohne daß sich Bauelemente der Faser erkennen lassen.

Baumwolle wurde mit Aktiv-Chlor gebleicht und die Abnahme des DP-Wertes viscosimetrisch festgestellt. Es ergab sich gute Übereinstimmung zwischen den Werten aus der Cuoxam- und der Eisen-Weinsäure-Komplex-Methode.

(In der Diskussion wurde klar gestellt, daß es sich bei den sichtbar gewordenen Fibrillen nicht um die sog. Mikrofibrillen, die kleinsten Fasereinheiten handelt.)

E. MERIAN und U. LERCH, Basel: Über Egalisierungsprobleme beim Färben mit Dispersions-Farbstoffen.

Anders als bei anderen Farbstoffklassen besteht für Dispersions-Farbstoffe beim Färben auf Polyamid-Fasern und Acetatseide kein direkter Zusammenhang zwischen Aufziegeschwindigkeit und Diffusionskoeffizient der Farbstoffe. Votr. brachte nun eine empirische Näherungsformel, nach der die Halbfärbezeit dem Wert

$$D \cdot \sqrt{C_B}$$

(D = Diffusionskoeffizient des Farbstoffes innerhalb der Faser

C<sub>B</sub> = Wasserlöslichkeit des Farbstoffes),

proportional ist.

Zwischen Aufziehgeschwindigkeit und Egalisieren der Dispersions-Farbstoffe besteht ebenfalls keine direkte Beziehung. Vortr. zeigte jedoch daß mit kleiner werdendem Verteilungskoeffizienten

$$\frac{C_F}{C_B} \quad (C_F = \text{Löslichkeit in der Faser})$$

das Egalisieren verbessert wird.

Dispergiemittel im Färbebad erhöhen die Löslichkeit in Wasser und verbessern damit das Egalisieren. Beim Färben von Polyester-Fasern sind die Verhältnisse durch zusätzliche Wirkung von Carriern komplizierter. Für reaktive Dispersions-Farbstoffe, z.B. ®Procion-Farbstoffe, gelten die Beziehungen dann nicht, wenn bereits beim Aufziehen Reaktion mit der Faser eintritt.

**H. ACKERMANN und P. DUSSY**, Basel: *Cellulosereaktive Chlorpyrimidyl-Farbstoffe. Chemische Reaktionsfähigkeit und Fäziervermögen.*

Der chromophor-tragende Farbstoffrest von Di- und Trichlorpyrimidyl-Reaktiv-Farbstoffen ist über C<sub>4</sub> an den Heterocyclus gebunden. Die Chloratome in 2- und 6-Stellung sind zum Austausch gegen Cellulose-Reste befähigt. Chlor in 5-Stellung bei Trichlorpyrimidyl-Farbstoffen ist zu reaktionsträge.

Überraschend war die Beobachtung, daß Dichlorpyrimidyl-Farbstoffe in homogener Phase, z.B. in alkoholischer Lösung, Chlor schneller austauschen als Trichlorpyrimidyl-Farbstoffe. In heterogener Reaktion, z. B. auf der Faser, reagieren jedoch Trichlorpyrimidyl-Farbstoffe wie erwartet schneller als Dichlorpyrimidyl-Farbstoffe.

Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten in homogener Phase verschiebt sich zu Gunsten der Trichlorpyrimidyl-Derivate, wenn in 4-Stellung mit einem sekundären Amin anstatt mit einem primären Amin umgesetzt wird.

Durchweg reagieren die Chlorpyrimidyl-Farbstoffe (®Reacton- und ®Drimaren-Farbstoffe) träger als die Chlortriazinyl-Farbstoffe. (®Procion- und ®Cibacron-Farbstoffe). Für die im Handel befindlichen Trichlorpyrimidyl-Farbstoffe ist die geringe Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von der Laugenkonzentration in wäßriger Lösung charakteristisch.

**H. MOROFF und R. KRETZ**, Darmstadt: *Bestimmung der Kochwasch- und Lösungsmittelbeständigkeit von radioaktiv markierten, selbstvernetzenden Acrylharz-Dispersionen.*

Vernetzt wurde mit Methacrylsäureamid-Derivaten, die am Carboxyl-Kohlenstoffatom radioaktiv markiert waren.

Zur Bestimmung der Kochwasch- und Lösungsmittelbeständigkeit wurden die Aktivitäten der Behandlungsbäder und des Gewebes zu ihrer Summe ins Verhältnis gesetzt. Der erste Waschprozeß gab stets eine wesentlich stärkere Abnahme in der Aktivität des Gewebes als die folgenden Operationen. Im allgemeinen verschlechterten sich die Kochwaschbeständigkeiten wenn die Kondensationstemperaturen von 160 °C auf 120 °C herabgesetzt wurden. Vortr. konnte zeigen, daß dieses dann nicht der Fall ist wenn zusätzliche Säurespender (z. B. Ammoniumnitrat) als Katalysatoren zugegeben werden. Die Beständigkeit gegen Trichloräthylen konnte jedoch durch Verwendung zusätzlicher Säurespender nicht günstig beeinflusst werden.

**E. BOHNERT**, Frankfurt/M.-Höchst: *Ein experimenteller Nachweis der Bindung von Vinylsulfon-Farbstoffen an die Cellulose-Faser.*

Eine sehr tiefe Zellwoll-Färbung mit Vinylsulfon-Farbstoff (®Remazolgoldgelb G) wurde mit Schwefelsäure durchgreifend hydrolysiert.

Im Papierchromatogramm (entwickelt mit einem Gemisch Wasser, Äthanol, Butanol, Ammoniak) wurden neben etwas Oxyäthylsulfon-Farbstoff vier gefärbte Fraktionen gefunden, die dem mit Glucose an verschiedenen C-Atomen veräthertem Farbstoff zugeordnet werden müssen. Zur Identifizierung der Hauptfraktion wurde der gleiche Farbstoff durch mehrwöchiges Stehen in Glucose-Lösung umgesetzt. Im Papierchromatogramm erhält man dann fünf gefärbte Fraktionen, wobei die gegenüber dem Zellwollhydrolysat zusätzliche Fraktion dem Umsetzungsprodukt an Glucose-C<sub>1</sub> zuzuordnen sein dürfte.

Die Hauptfraktionen der Papierchromatogramme aus Glucose-Farbstoffansatz und Zellwoll-Hydrolysat wurden eluiert und die Identität infrarotspektrographisch und durch Elementaranalyse nachgewiesen. Die Reinigung gelang über die Bariumsalze der Glucose-Verbindungen. Aus Analogiegründen kann geschlossen werden, daß es sich bei der mengenmäßig weit überwiegenden Fraktion um das Umsetzungsprodukt an C<sub>6</sub> der Glucose-Einheiten handelt. Ähnliche Versuche, die Bindung von Chlortriazinyl-Farbstoffen an Cellulose nachzuweisen sind bisher gescheitert, weil unter den Bedingungen der Cellulose-Hydrolyse auch die Bindung Triazinyl-Farbstoff-Glucose gespalten wird. [VB 477]

## GDCh-Ortsverband Nord-Württemberg

am 28. April 1961 in Stuttgart

Zu Ehren von Prof. Dr. J. Goubeau, Direktor des Laboratoriums für anorganische Chemie der T.H. Stuttgart, wurden anlässlich seines 60. Geburtstages eine Reihe wissenschaftlicher Vorträge gehalten.

**R. SACHTLEBEN**, München: *Erinnerungen an gemeinsame Arbeitsjahre mit J. Goubeau in München.*

**W. KLEMM**, Münster: *Untersuchungen über Halbmetalle und ihre Verbindungen mit Alkalimetallen.*

**H. LUTHER**, Clausthal: *Der derzeitige Stand der molekülspektroskopischen Gruppenanalyse von Erdalkohlenwasserstoffen.*

**K. FELDMANN**, Knapsack bei Köln: *Die Weiterentwicklung des Elektroofens in der anorganischen Technik.*

In den letzten 6 Jahren hat die Entwicklung von elektrothermischen Reduktionsöfen in der anorganischen Technik einen bedeutenden Schritt voran getan. Die Leistung der Carbid-Öfen stieg von 25000 auf über 40000 kW, die der Phosphor-Öfen von 30000 auf mehr als 50000 kW. Derartige Großöfen haben den Vorteil, daß sie ohne merkliche Minderung ihres Wirkungsgrades auf wenigstens 50 % ihrer Nennleistung zurückgefahren werden können.

Über die Entwicklung der Carbidöfen: Es war zunächst nötig, die erforderlichen Voraussetzungen bei den Rohstoffen zu schaffen. Unter anderem wurde die Rolle des Magnesiumoxyds im Branntkalk als Ursache für die Verkrustungen des Möllers untersucht. In der Tiefe des Ofens wird das Magnesiumoxyd zu Metall reduziert. Dieses steigt mit dem Reaktionsgas durch den Möller empor und wird in den oberen Schichten durch das Kohlenoxyd wieder zu Magnesia oxydiert, unter gleichzeitiger Abscheidung von Ruß. Beide Stoffe wurden an den Kittstellen gefunden und verursachen zweifellos die Verbackungen. Der kritische Gehalt im Branntkalk beträgt ca. 1,5 % MgO; Kalk mit mehr MgO ist für die Verwendung im geschlossenen Carbidofen unbrauchbar. Die Frage der Mischung der Rohstoffe ist von großer Bedeutung, da mit steigender Leistung der Öfen die Reaktionszeit kleiner wird. Der Weg der einzelnen Reaktionsteilnehmer zueinander muß deshalb ideal verkleinert werden. Die vollkommene Mischung und – was ebenso wichtig ist – deren Stabilisierung gelingt durch geschickte Ausbildung des Rohmaterial-Antransportes und die Form der Ofenbunker.

Derartig vergrößerte Ofeneinheiten lassen vom wirtschaftlichen Standpunkt her gesehen eine weitgehende Mechanisierung zu: Das Nachsetzen der Söderberg-Elektroden geschah bisher durch pneumatisches Lösen der Kontaktplatten und durch Öffnen der sog. Wisdombremse. Heute werden die Elektroden von der Kontrollwarte her durch hydraulisches Absenken der Elektroden-Aufhängevorrichtung versetzt; sie können im Bedarfsfalle auch zurückgesetzt werden. Die Beschickung der neuen Öfen ist unter Verwendung einer vollkommen geschlossenen und absolut betriebs sicheren Haube automatisiert. Es sind deshalb keine Personen mehr am Ofen für die Einfüllung und Verteilung des Rohmaterials erforderlich. Die Haube gestattet, das Reaktionsgas ohne Verlust zu gewinnen.

Die wirtschaftlichste Form des Abstichs und der Kühlung wurde durch Vergleiche in großtechnischem Maßstab herausgefunden. Der zeitweise versuchte Abstich in eine Kühltrommel, der vom Standpunkt der Rationalisierung und bezüglich der Investitionskosten ideal ist, wurde dennoch verlassen, nachdem sich herausgestellt hatte, daß die dabei auftretenden Carbid-Verluste bei über 3 % lagen. Die Verluste sind bei dieser Art des Abstichs unabwendbar und entstehen durch Abbrand und Azotierung des Carbids.

Die alle Kostenfaktoren nach ihrem ökonomischen Gewicht berücksichtigende ideale Abstich- und Kühl-Einrichtung für derartige Carbidöfen besteht aus Großtiegel, in denen das Carbid nun eine relativ kleine Oberfläche gegenüber der Luft aufweist. Der Block wird bei ca. 400 °C Durchschnittstemperatur als Ganzes in einen entsprechend großen Brecher gekippt. Die Schlußkühlung folgt auf einem Stahltrogband. Die gesamte Kühlanlage einschließlich Brecher für einen 42 MW-Carbidofen wird von einem Mann bedient.

Es besteht die Ansicht, daß mit dem heutigen Stand die Entwicklung zu einem gewissen Abschluß gekommen ist.

**H. SIEBERT**, Clausthal-Zellerfeld: *Über die Struktur von Stannaten, Antimonaten und Telluraten.*

Die aus wäßrigen Lösungen anfallenden Stannate(IV) und Antimonate(V) enthalten, soweit sie kristallin sind, stets die Ionen [Sn(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> und [Sb(OH)<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, wie aus ihren IR-Spektren abzulesen ist. Charakteristisch ist für die Hydroxo-Gruppen ein Ab-