

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.

Dispergiermittel 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. [®]Procyclinyl-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 Fixiervermögen.*

Der chromophor-tragende Farbstoffrest von Di- und Trichlorpyrimidyl-Reaktiv-Farbstoffen ist über C₄ an den Heterocycus 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 [®]Drimarex-Farbstoffe) träger als die Chlortriazinyl-Farbstoffe ([®]Procion- und [®]Cibaeron-Farbstoffe). Für die im Handel befindlichen Trichlorpyrimidyl-Farbstoffe ist die geringe Abhängigkeit der Hydrolysesgeschwindigkeit von der Laugenkonzentration in wässriger Lösung charakteristisch.

H. MOROFF und R. KRETTZ, 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 verätherten 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-C₁ 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 C₆ 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 molekul-spektroskopischen Gruppenanalyse von Erdölkohlenwasserstoffen.*

K. FELDMAN, 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 Kitzstellen 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-Antransports 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 Beschildung der neuen Öfen ist unter Verwendung einer vollkommen geschlossenen und absolut betriebssicheren 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 Kühltrömmel, 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 Großziegeln, in denen das Carbid nur 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 Schlüßkühlung folgt auf einem Stahltrögband. Die gesamte Kühlranlage 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)₆]²⁻ und [Sb(OH)₆]⁻, wie aus ihren IR-Spektren abzulesen ist. Charakteristisch ist für die Hydroxo-Gruppen ein Ab-

sorptionsbereich zwischen 900 und 1300 cm⁻¹, während Kristallwasser bei 1600 cm⁻¹ absorbiert. Die amorphen Verbindungen SnO₂^{-aq}, Sb₂O₅^{-aq}, K₂SbO₃^{-aq} und TeO₃^{-aq} enthalten stets sowohl XOH-Gruppen als auch freies H₂O. Reine Hydroxyde und reine Oxyhydrate existieren nicht. Die reaktionsfähigeren a-Zinnsäure enthält bei gleichem Gesamtwaßergehalt mehr SnOH-Gruppen als die b-Zinnsäure.

Während bei den Säuren Te(OH)₆ und JO(OH)₅ die Koordinationszahl 6 vorliegt, findet man in alkalischen Lösungen die Koordinationszahl 5, also die Ionen H₂TeO₅²⁻, HJO₅²⁻ und JO₅³⁻. Dies kann aus den Raman-Spektren solcher Lösungen abgeleitet werden. Unter geeigneten Bedingungen scheiden sich aus diesen Lösungen entsprechende Salze ab, z. B. K₃H₂TeO₅⁴⁻·4 H₂O, K₃HTeO₅⁶⁻·6 H₂O und das leicht lösliche Na₂H₂TeO₅⁴⁻·4 H₂O. Letzteres wandelt sich langsam in das schwer lösliche Na₂H₄TeO₆ um, worin das Telluratom die Koordinationszahl 6 hat. Über die ganz analogen Verhältnisse bei den Perjodaten vgl.¹⁾.

[VB 479]

Anomale Vorgänge an Austauschadsorbentien

Ein Symposium des Fachverbandes Analytische Chemie der Chemischen Gesellschaft in der DDR fand vom 13. bis 15. April 1961 in Weimar statt.

Aus den Vorträgen:

R. BACHMANN, W. WEHLEND und F. WOLF, Wolfen: Elektrolytperreffekte durch Ionenaustauschermembranen.

Ionenaustauschermembranen sind auf Grund des Donnan-Effektes für Elektrolyten niedriger Konzentration undurchlässig. Erst wenn die äußere Elektrolytkonzentration in die Größenordnung der Ionenkonzentrationen der Membranen kommt, setzt merkliche Diffusion ein. Ungeladene Moleküle treten mit der Membran nicht in Wechselwirkung und diffundieren gemäß dem 1. Fick'schen Gesetz. So ist für Aceton und Glycerin der Diffusionskoeffizient unabhängig von der Konzentration.

Rohrzucker wird von Membranen wegen seiner Molekülgroße nicht durchgelassen.

Die Diffusionskoeffizienten für Laugen durch Kationenaustauschermembranen liegen im Konzentrationsbereich von 0,5–5 n um etwa eine Zehnerpotenz höher als die der Salze. Bei der Diffusion von z. B. Na₂SO₄ und Na₂CO₃ (Ladung des Kations zum Anion: 1:2) durch Anionenaustauschermembranen fällt der Diffusionskoeffizient mit steigender Konzentration ab, bei CaCl₂ und MgCl₂ (Ladung des Kations zum Anion: 2:1) steigt er mit der Konzentration an.

Auf Grund dieser Ergebnisse gelangen durch Diffusion an Austauschermembranen Trennungen bzw. erhebliche Anreicherungen von Säure/Salz, Lauge/Salz, Elektrolyt/Nichtelektrolyt.

An Anionenaustauschermembranen wurde bei nachstehenden Paaren folgende Anreicherungen erzielt:

2 n HCl/2 n NaCl:	18,5
2 n HCl/0,5 n NaCl:	120
2 n HCl/0,1 n NaCl:	∞
2 n H ₂ SO ₄ /2 n Glycerin:	10
2 n Aceton/2 n NaCl:	2,1
2 n Aceton/0,1 n NaCl:	∞

An Kationenaustauschermembranen gelang die quantitative Trennung einer Lösung mit 50 % NaOH und 1,5 % NaCl. Auf eine mögliche technische Anwendung dieser Trennung zur Reinigung der bei der Chloralkaliolyse anfallenden Lauge wurde hingewiesen.

E. BLASIUS und W. HEIN, Berlin-Charlottenburg: Untersuchung der Kapillareigenschaften eines Kationenaustauschers auf Siliconbasis.

Zur Untersuchung der Kapillareigenschaften von Austauschern können nach einer von Bemmel, Bachmann und Maier angegebenen Methode Ad- und Desorptionsisothermen aufgenommen werden. Die Auswertung der Desorptionsäste mit der Kelvin-Gleichung liefert qualitative Ergebnisse über die Verteilung und Größe der Porenradien.

An einem bei höheren Temperaturen beständigen Kationenaustauscher auf Siliconbasis wurden die Porenradien nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller ermittelt und mit den Ergebnissen der BBM-Methode verglichen.

Die nach dem BBM-Verfahren von diesem Ionenaustauscher aufgenommenen Ad- und Desorptionsisothermen mit Wasser als Adsorbat zeigten analog zu denen der Kunstarzaustauscher einen

S-förmigen Verlauf. Die Kurvenform entspricht jedoch mehr der des Silicagels, d. h. die Desorptionsisotherme vereinigte sich weit oberhalb des Nullpunktes wieder mit dem Adsorptionsast. Infolge der Solvatation der aktiven Gruppen aber mündet die Kurve des Ionenaustauschers stark konkav zur Abszisse gebogen in den Nullpunkt ein. Mit der Kelvin-Gleichung errechneten sich im Mittel Porenradien von 27 bis 31 Å. Bei Berücksichtigung des Ionensolvates ergaben sich „reduzierte“ Porenradien von 4 bis 5 Å. Für die BET-Messungen wurde eine Apparatur für Wasser bzw. Benzol als Adsorbat beschrieben. Unter der Annahme zylindrischer Poren wurden aus den leicht bestimmmbaren Porenvolumina und den nach diesem Verfahren gefundenen Oberflächengrößen mittlere Porenradien von etwa 10 bis 11 Å ermittelt.

Die nach der BET-Methode für den Ionenaustauscher erhaltenen Porenradien lagen also in dem durch die Berechnung mit Hilfe der Kelvin-Gleichung abgegrenzten Bereich. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß die früher¹⁾ gefundenen Werte für Austauscher auf Kunstarzbasis die Verhältnisse richtig wiedergeben. Ferner liegt bei dem Ionenaustauscher eine weitgehende homöokapillare Struktur vor, die ihn als Ionensieb geeignet erscheinen läßt.

E. BLASIUS und F. WOLF, Berlin-Charlottenburg: Probleme des Ionenaustausches in wasserfreien ionisierenden Lösungsmitteln.

Wird das in einem Austauscher vorhandene Wasser durch das benutzte wasserfreie Lösungsmittel ersetzt, so läßt sich auch in diesem Medium in vielen Fällen ein Ionenumtausch verwirklichen. Die Entfernung des Wassers aus dem in einer Säule befindlichen Austauscher gelang durch kontinuierliche Extraktion mit über Na getrocknetem Dioxan. Als Austauschermaterial diente Permutit RS in der Li⁺-Form. Dieser Austauscher wurde mit Lösungen von AgNO₃ in den Lösungsmitteln Dimethylformamid, Acetonitril und Dimethylsulfoxid behandelt, wobei als Maß für den Umtausch der Gehalt an Li und Ag im Eluat benutzt wurde.

Bei Ersatz des Wassers im Austauscher durch das betreffende Lösungsmittel schrumpft dieser, da die Solvatation der Ankergruppen einschließlich der Gegenionen geringer ist, als in wässriger Lösung. Die Ergebnisse zeigen, daß die Bindungsfestigkeit beider Kationen stark vom verwendeten Lösungsmittel abhängt. So erfolgt bei Verwendung von Dimethylformamid völlig und mit Dimethylsulfoxid fast völlig (98,7 %) Umtausch. In Acetonitril geht der Umtausch nur zu ca. 20 % vor sich; außerdem tritt eine beträchtliche Neutraladsorption auf. Hieraus kann geschlossen werden, daß in Acetonitril gelöstes AgNO₃ ein schwächerer Elektrolyt ist.

K. GÄRTNER und E. ANTON, Merseburg: Porenstrukturerforschungen von Kunstarzaustauschern durch Austauschadsorption großer organischer Farbstoffe.

Die Molekülsiebwirkung von Kunstarz-Ionenaustauschern wurde zur Untersuchung der Porengrößenverteilung in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad benutzt. Je nach Größe der Ionen wird durch sterische Hinderung ein mehr oder weniger vollständiger Ionenaustausch erreicht. Zur Untersuchung der Siebeigenschaften an Kationenaustauschern wurden folgende Farbstoffe mit steigendem Molekulargewicht verwendet: Methylenblau, Kristallviolett und Spritblau.

Die Sättigungskapazität für die Farbstoffionen wurde durch flammenphotometrische Bestimmung der durch Ionenaustausch freigesetzten Kalium-Menge im Eluat eines Kationenaustauschers in der K-Form ermittelt. Die Farbstoffe mußten deshalb absolut frei von Kalium sein. Durch Differentiation der aus den Sättigungskapazitäten erhaltenen integralen Porenverteilungskurven fand man für stark vernetzte Kationenaustauscher ein Maximum bei 15–20 Å, für schwach vernetzte Kationenaustauscher bei 25 Å.

Zur Untersuchung der Anionenaustauscher wurden folgende Farbstoffe verwendet: Orange G, Kristallponceau, Kristallgrün, Chieaglobau. Wegen der Wechselwirkung zwischen den Farbstoffionen unterschiedlicher Struktur und der Austauschermatrix treten Anomalien auf, die exakte Aussagen über die Poredimensionen erschweren.

Die erhaltenen Werte für die Porenmaxima stehen in guter Übereinstimmung mit den Angaben, die von anderer Seite aus den Desorptionsisothermen von Dämpfen erhalten wurden.

E. HECKER, München: Ideale und nicht ideale Verhältnisse bei der Flüssig-flüssig-Verteilung.

Die Verteilung anorganischer und organischer Verbindungen zwischen zwei flüssigen Phasen beschreibt im Idealfall der Nernstsche Verteilungssatz. Er gilt für anorganische Substanzen im allgemeinen bis zu Konzentrationen $\leq 10^{-3}$ Mol/l, für organische

¹⁾ H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 304, 266 [1960].