

ist die vom Vortr. [1] entwickelte 1.1.2.2-C₂H₂Br₄-Extraktions-Pyknometer-Methode, die einen erheblich geringeren apparativen Aufwand voraussetzt und gegenüber der IR-Methode Vorteile, jedoch auch Nachteile, zeigt. Die Methode beruht auf der einstufigen Extraktion von gepufferten 5-l-Wasserproben mit 20 ml Lösungsmittel und nachfolgender Dichtebestimmung der getrockneten Extraktionslösung; die

[1] Dissertation Aachen 1961.

Reproduzierbarkeit beträgt $\pm 0,1$ mg/l, die untere Nachweisgrenze 0,3 mg Kohlenwasserstoffe/l. In Modellwässern, die eingewogene Mengen an Benzin, Dieseldieselkraftstoff, leichtem, mittlerem oder schwerem Heizöl enthielten, wurden im Mittel 101,6 % der Einwaagen wiedergefunden. Alle Analysenergebnisse lagen im Bereich von 85–115 % der Einwaagen und für den Konzentrationsbereich von 0,4–50 mg Kohlenwasserstoffe/l errechnete sich eine Standardabweichung von $\pm 8,9$ % der Einwaagen.

[VB 602]

Verein der Textilchemiker und Coloristen

6. bis 9. Juni 1962 in Baden-Baden

In Würdigung der fundamentalen Bedeutung der makromolekularen Chemie für die Textilforschung wurde Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Brsg. mit der Goldmedaille des Vereins ausgezeichnet. Die Ehrenmitgliedschaft wurde Dir. C. Zuber, Creil (Oise) und Dr. P. Rabe, Leverkusen, verliehen.

Aus den Vorträgen:

Beobachtungen an „Modifizier“-Fasern

W. Kling, Düsseldorf

Zwischen normalen Viscose-Mantelfasern und entspr. Fasern die unter Zusatz von sog. Modifiern (höhermolekulare Amine) gesponnen wurden, zeigen sich charakteristische Unterschiede im Quellungsverhalten beim Behandeln mit Jaymeschem Reagenz (Eisen-Weinsäure-Komplex): Modifier-Zusatz verhindert unter bestimmten Bedingungen die Auflösung. Eine Deutung des Phänomens ist bis jetzt nicht möglich.

Im elektronenmikroskopischen Bild zeigen unter Zusatz von sogen. Viscose-Ölen dop-gesponnene Fasern eine charakteristische Längsorientierung. Bei Zusatz von Modifiern wird die gleiche Orientierung beobachtet, es treten aber charakteristische Einschlüsse bzw. Vakuolen mit Längsorientierung auf.

Zur Reaktionsweise von Reaktivfarbstoffen

W. Beckmann, D. Hildebrand und H. Pesenecker, Leverkusen

Reaktivfarbstoffe reagieren unter Färbbedingungen bevorzugt mit der Faser und nur wenig mit dem bei der Färbung vorhandenen Wasser. Eine allgemein anerkannte Deutung dieser fundamentalen Tatsache fehlt bis heute.

Vortr. konnte die Hydrolysenkonstante des Farbstoffes auf der Faser und im Färbbad bestimmen und an Dichlortriazin-Farbstoffen zeigen, daß eine sterische Hinderung der Hydrolyse des adsorbierten Farbstoffes kaum für die bevorzugte Reaktion mit der Faser verantwortlich sein kann.

Die Annahme, daß lediglich Anionen mit dem Farbstoff reagieren und Cellulosehydroxyle wegen stärkerer Dissoziation gegenüber Wasser bevorzugt reagieren, läßt sich nach Auffassung des Vortr. nicht beweisen. Seine kinetischen Messungen deuten darauf hin, daß keine reine Reaktion II. Ordnung vorliegen kann und daß farbstoffspezifische Faktoren eine wesentliche Rolle spielen sollten. Alle Meßergebnisse lassen sich zwanglos deuten, wenn man die gegenüber Wasser ausgeprägtere Nucleophilie der nicht dissoziierten Cellulosehydroxyle für die bevorzugte Reaktion verantwortlich macht. Die Reaktion mit dem Cellulose-Anion ist als Nebenreaktion nicht ausgeschlossen.

Die bekannte pH-Abhängigkeit der Farbstoff-Faser-Reaktion ergibt sich nach der Deutung des Vortr. aus der Eigenschaft der Hydroxyl-Ionen als Protonenacceptoren.

Betrachtungen über kinetische Messungen an Reaktions-Farbstoffen

U. Baumgarte und F. Feichtmayr, Ludwigshafen

Nach Messungen des Vortr. reagieren manche Reaktivfarbstoffe, z. B. solche mit Chlormethyl-Gruppen, nach einem S_N1-Mechanismus, andere, z. B. Dichlorpyridazon- und Chlortriazin-Farbstoffe, nach einem S_N2-Mechanismus.

Vortr. schließt aus seinen Messungen, daß Cellulose-Anionen mit dem Reaktivfarbstoff reagieren. Die gegenüber der Hydrolyse bevorzugte Reaktion der praktisch brauchbaren Reaktivfarbstoffe mit Cellulose wird durch eine spezielle Solvathülle gedeutet, die den pK-Wert der mehrwertigen Alkohole senkt und damit die Ionenzahl innerhalb der Cellulose erhöht. Gleichsinnig soll die Alkaliadsorption der Faser wirken. In der Diskussion wurde der Unterschied zu den Auffassungen von W. Beckmann (siehe voriges Referat) herausgestellt.

Eigenschaften der Bindung zwischen Reaktivfarbstoffen und Cellulose

Hch. Zollinger, Zürich (Schweiz)

Beim mikrobiologischen Abbau von Cellulosefasern, die mit Reaktivfarbstoffen vorgefärbt worden waren, konnten neben Farbstoff, der an Glucose und Cellobiose gebunden vorliegt, auch Oligomere der Cellulose isoliert werden, die Farbstoff gebunden enthielten.

Vortr. untersuchte die Beständigkeit der Farbstoff-Faser-Bindung im pH-Bereich von 1,5 bis 10,5 bei Reaktivfarbstoffen mit folgenden reaktiven Gruppen: Mono- und Dichlortriazin (I), Trichlorpyrimidyl (II), β -Hydroxyäthyl-sulfonschwefelsäureester (III), β -Hydroxyäthylsulfonamido-schwefelsäureester (IV). Um vergleichbare Resultate zu erzielen, wurden jeweils Farbstoffe verwendet, die sich von der Bromaminsäure ableiten. Jede Farbstoffart zeigt bei einem spezifischem pH-Wert ein Stabilitätsmaximum, woraus sich die unterschiedlichen Echtheitseigenschaften erklären lassen. In den Hydrolysaten sind auch Spaltstücke enthalten, die zeigen, daß nicht nur die Bindung Farbstoff-Faser hydrolysiert wird. I und II haben ihr Stabilitätsmaximum im alkalischen, III und IV im schwach sauren Gebiet.

Levafix-Farbstoffe, Chemismus und Praxis

K. G. Kleb, Leverkusen

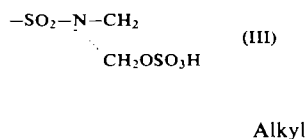
Reaktivfarbstoffe mit der Gruppierung

SO₂NH-CH₂-CH₂OSO₃H (I) ([®]Levafix) reagieren mit nucleophilen Partnern, z. B. mit Hydroxyl-Gruppen der Cellulose. In Gegenwart von Protonen-Acceptoren tritt Alkylierung ein. Nach Befunden des Vortr. wirkt die Gruppierung R-SO₂NH- (II) im dissoziierten Zustand oberhalb pH 9,5 aktivierend. Substitution des Sulfamidwasserstoffs in II

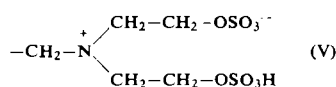
hebt die Aktivierung auf; Verlängerung der Alkyl-Kette in I um eine CH_2 -Gruppe verringert die Reaktionsfähigkeit erheblich.

Substitution von R in II mit positiven Substituenten (Erhöhung der Elektronendichte im Amid-Stickstoff) steigert die Reaktionsfähigkeit.

Zur Deutung der Reaktion mit der Faser wurde eine besonders reaktionsfähige Zwischenstufe formuliert:



Die Gruppierung $\text{CH}_2\text{—}^+\text{N—CH}_2\text{—CH}_2\text{OSO}_3^-$ (IV) ist wegen der stark basischen Natur des Stickstoffs sehr reaktiv, verleiht dem Farbstoff wegen Zwitterionenbildung aber keine Löslichkeit. Hohe Reaktionsfähigkeit mit der Faser bei guter Löslichkeit bringt die Gruppierung



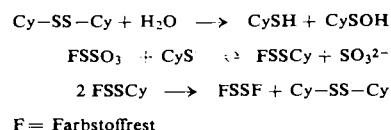
Farbstoffe mit Gruppierung I reagieren möglicherweise nicht nur mit Cellulose, sondern kondensieren evtl. über den aciden Wasserstoff mit sich selbst.

Levafixfarbstoffe enthalten, nach Votr., neben Gruppierung I bzw. II keine löslichmachenden Gruppen, besitzen keine Substantivität und bringen den Praktikern daher keine Auswaschprobleme.

Verhalten von Farbstoffen mit Thiosulfat-Gruppen beim Färben von Wolle

F. Osterloh, Frankfurt/M.-Hoechst

Thiosulfatgruppen-haltige Farbstoffe reagieren mit Cystin nach folgendem Schema über ein gemischtes Disulfid, dessen Existenz von Votr. nachgewiesen werden konnte:



Das in der zweiten Reaktionsstufe freigesetzte Sulfid-Ion wandelt Cystin in Cystein um, das sich mit weiterem Farbstoff umsetzen kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei pH 8 bis 9 am höchsten. Votr. konnte zeigen, daß auf der Wollfaser der Farbstoff gleichermaßen mit —SH -Gruppen der Wolle reagiert und dabei sehr waschechte Färbungen erhalten werden. Bei Gegenwart von Thiol-Blockern, z. B. Divinylsulfon, wird jedoch die Reaktion mit den —SH -Gruppen blockiert und es resultieren waschunechte Färbungen.

In der Diskussion machte Zahn darauf aufmerksam, daß bei pH 8 bis 9 auch das Zersetzungsmaximum von Cystein liegt. [VB 604]

Untersuchungen über Autoxydationen

W. Treibs, Heidelberg

GDCh-Ortsverband Freiburg/Südbaden, am 8. Juni 1962

Bei Autoxydationen werden häufig komplexe Reaktionsgemische erhalten, da die primär entstehenden peroxydischen Verbindungen je nach den Versuchsbedingungen Sekundärreaktionen (Wasserabspaltung, Übergang von Hydroperoxyden in Dialkylperoxyde, Kettenreaktionen, Abgabe des aktiven Sauerstoffs sowie Umlagerungen über Carbeniumionen) unterworfen sind, und labile Zwischenprodukte (besonders Aldehyde) nicht faßbar sind.

Zwecks Stabilisierung und präparativer Gewinnung der ersten Umlagerungsprodukte schlug Votr. zwei Wege ein:

1. Behandlung von Alkylbenzolen und Olefinen im Druckautoklaven mit Sauerstoff bei höheren Temperaturen in Gegenwart wäßriger Laugen oder Carbonat-Lösungen, wobei aromatische Carbonsäuren (z. B. aus Xylenen) sowie Paraffinmono- und -dicarbonsäuren (z. B. aus Ölsäuren) in brauchbaren Ausbeuten erhalten wurden (Diplomarbeiten H. Walther und M. Rothe, Leipzig 1952, unveröffentlicht).

2. Sauerstoff-Behandlung der Substrate in Alkoholen in Gegenwart von Protonen, wobei sofortige Umlagerung der primären peroxydischen Verbindungen über Carbenium-Ionen in Halbacetale stattfindet, die ihrerseits durch augenblickliche Überführung in sauerstoff-beständige, chromatographisch und gaschromatographisch leicht trennbare Vollacetale stabilisiert werden.

Damit können erstmalig in einem Schritt durch Autoxydation aus sauerstoff-aktiven organischen Verbindungen Aldehyde bzw. ihre Acetale dargestellt werden (Diplom- und Doktorarbeiten Leipzig: J. Thörmer (1956 und 1960), E. Heyner, G. Mann (1957 und 1961) und R. Schöllner (1959 und 1961)).

[VB 601]

Lichtabsorptionseigenschaften und photochemisches Verhalten bei Komplexverbindungen der Übergangsmetalle

H. L. Schläfer, Frankfurt/M. [1]

GDCh-Ortsverband Nordbayern, Erlangen, am 12. Juni 1962

Die photochemischen Prozesse bei Einstrahlung in die kurzwelligen intensiven Charge-transfer-Banden sowie die langwelligen paritätsverbotenen Ligandenfeldbanden von Übergangsmetallkomplexen wurden diskutiert.

Im Bereich der Charge-transfer-Banden beobachtet man infolge photochemischer Red-Ox-Prozesse häufig einen Zerfall der Komplexionen (wäßrige Lösungen von Aquo-Komplexen zersetzen sich unter O_2 bzw. H_2 -Entwicklung, Oxalatokomplexe zerfallen unter CO_2 -Entwicklung, Azidokomplexe mit N_3^- als Ligand unter N_2 -Entwicklung).

Bei Einstrahlung in die den d-d-Übergängen zuzuordnenden Ligandenfeldbanden werden in manchen Fällen Ligandenaustausch- bzw. Isomerisierungsreaktionen, die bereits mit vergleichsweise geringer Geschwindigkeit als Dunkelreaktionen ablaufen, merklich beschleunigt.

Am Beispiel der Cr^{3+} -Komplexe, wo photochemische Red-Ox-Reaktionen bisher nicht beobachtet wurden, wurde gezeigt, daß es möglich ist, die experimentellen Befunde bei Einstrahlung in die Ligandenfeldbanden zu verstehen, wenn man annimmt, daß der bei ca. 40 kcal/mol auf der Energieskala liegende metastabile langlebige Dublett-Zustand (mittlere natürl. Lebensdauer $1/10$ – $1/100$ sec) für die Photochemie verantwortlich ist. [VB 624]

[1] Vgl. H. L. Schläfer, Z. physik. Chem. (Neue Folge) 11, 65 (1957); Acta Chim. Acad. Sci. Hungaricae 18, 375 (1959); Z. Elektrochem. 64, 887 (1960); H. L. Schläfer, O. Kling u. E. Nikolaitski, unveröffentlicht.