

Hauptversammlung vom 1. bis 4. Mai 1963 in Baden-Baden

Aus den Vorträgen:

Färben von Polyesterfasern und deren Mischgewebe nach der Pad-Roll-Methode

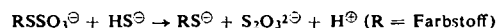
Den Färber von Polyester-Fasern überraschte die Mitteilung, daß in der Pad-Roll-Anlage bei 98 °C ohne die sonst bei dieser Temperatur erforderlichen Carrier gefärbt werden kann. Vergleichsfärbungen bei Kochtemperatur werden ohne Carrier mit enger werdendem Flottenverhältnis zunehmend voller, und man kann daher die günstige Farbausbeute auf der Pad-Roll-Anlage als das Ergebnis einer Färbung in extrem kurzem Flottenverhältnis deuten. Die Farbausbeute wird durch Nachfixierung oder Vorfixierung des Polyester-Materials durch Kontakthitze noch verbessert, nicht jedoch durch Carrierzusatz.

Wasserlösliche Schwefelfarbstoffe — Chemismus und Anwendung

Ch. Heid, Frankfurt-Fechenheim

Schwefelfarbstoffe werden neuerdings in Form ihrer Thioschwefelsäure-Derivate (Bunte-Salze) in den Handel gebracht (*Hydrosol-Farbstoffe). Sie sind im Gegensatz zu früheren Handelsformen ohne Verküpfung wasserlöslich und besitzen kein Ziehvermögen auf Cellulosefasern.

Unter dem Einfluß von Reduktionsmittel, z. B. HS[⊖], bildet sich



Als mögliche Zwischenstufe, die allerdings schwerlöslich wäre, wurde R-S-S-S-R genannt. Das Farbstoffsulfid kann sich auch durch Hydrolyse bilden:



Durch Oxydationsmittel wird das Farbstoffsulfid auf der Faser wie die verküpten Schwefelfarbstoffe in R-S-S-R übergeführt.

Die übermolekulare Struktur der Cellulose

H. Dolmetsch, Stuttgart

Periodische Störstellen benachbarter Fibrillen der Cellulose sind seitlich orientiert. Elektronenmikroskopisch sind Perioden erkennbar, die allerdings je nach Provenienz des Materials auch fehlen können und deren Größe schwanken kann:

100–200 Å, 400 Å, 600–800 Å, 1500–2000 Å

Mikroskopisch wurden Störperioden von 0,5 µ und 10 µ beobachtet.

Für die periodische Wiederkehr der Störstellen wurden thermodynamische und wachstumsphysiologische Ursachen diskutiert. Auf Grund von Beobachtungen beim Kristallisieren von linearen synthetischen Polymeren wird auch Kettenfaltung für Cellulose in Betracht gezogen.

Zur Stereochemie optischer Aufheller vom Stilben-Typ

H. Theidel, Leverkusen

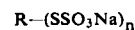
Nach papierchromatographischen Untersuchungen besitzen cis-Isomere von 4,4'-Diaminostilben-disulfosäuren höhere R_F-Werte als die trans-Isomeren. Die für Aufheller charak-

teristische Fluoreszenz zeigen nur die trans-Isomeren. Deshalb kann auf im Dunkeln hergestellten Chromatogrammen die cis-Verbindung im UV-Licht zunächst nicht nachgewiesen werden. Die Fluoreszenz an der cis-Stelle beginnt erst nach längerer Belichtung, wenn Isomerisation eingetreten ist. Sie gelingt nicht in wäßriger Lösung, sondern nur auf der Faser oder auf Papier. Das Ziehvermögen der cis-Form auf Cellulosefaser ist wesentlich geringer als das der trans-Form. Deswegen muß dem Ausrüster geraten werden, wäßrige Lösungen dieser Aufheller vor Licht, besonders Licht unterhalb 400 µ zu schützen, weil es die unerwünschte Umwandlung der trans- in die cis-Form auslöst.

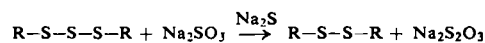
Neuartige Kondensationsfarbstoffe auf vegetabilischen Fasern

G. Kaufmann, Offenbach

Die neue Gruppe der Inthion-Farbstoffe verdankt ihre Wasserlöslichkeit der ein- oder mehrmals im Molekül vorkommenden Thioschwefelsäureester-Gruppierung (Buntesalz-Farbstoffe)



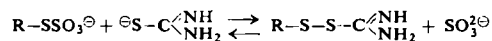
Unter dem Einfluß von Kondensationsmitteln, z. B. Na₂S oder NaHS, reagieren die Farbstoffe in der Kälte miteinander und bilden auf der Faser unlösliche Kondensationsprodukte.



Mit radioaktiv markiertem Schwefel konnte nachgewiesen werden, daß aus Natriumsulfid kein Schwefel in den auf der Faser entstehenden unlöslichen Farbstoff eingebaut wird.

Formaldehyd beschleunigt die Kondensation. Als mögliches Zwischenprodukt bei der Kondensation im sauren Medium wurde R-S-CH₂-S-R diskutiert.

Thioharnstoff ermöglicht die Kondensation beim Dämpfen, wobei die Reaktion wahrscheinlich über gemischte Disulfide verläuft, die unter den Bedingungen der Praxis in symmetrische Disulfide übergehen.



Für den Praktiker ist es bedeutungsvoll, daß diese Farbstoffe im Gegensatz zu Reaktivfarbstoffen keine löslichen Nebenprodukte bilden, die durch intensives Spülen entfernt werden müßten.

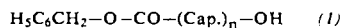
Oligomere vom Polyamid- und Polyestertyp[1]

H. Zahn und G. Valk, Aachen

Bei der HT-Färbung von Polyester-Geweben setzt sich kristallines Material ab, aus dem in hoher Ausbeute das cyclische trimere Glykolterephthalat isoliert wurde. Aus 100 kg Nylon 6.6 wurden die cyclischen Oligomeren bis zum Trimeren isoliert. Lineare Nylon 6.6-Oligomere bilden mit der freien Säure des Disulfofarbstoffes „Kristallponceau 6 R extra“ Farbsalze, aus deren Zusammensetzung eine stöchiometrische Reaktion der Sulfogruppen des Farbstoffs mit den Aminogruppen des Oligomeren hervorgeht. Nylon-Oligomere mit Aminoendgruppen, in welchen die Grundeinheit Hexamethylendiaminadipinamid ein- bis fünfmal vorkommt, wurden mit Fluordinitrobenzol (Modell für einen reaktiven Dispersionsfarb-

[1] Vgl. auch H. Zahn u. G. B. Gleitsmann, Angew. Chem., im Druck.

stoff) zum Bis-dinitrophenyl-Derivat umgesetzt. Beim thermischen Abbau von Nylon 6-Oligomeren werden die Aminogruppen schnell, die Carbonylgruppen langsamer angegriffen. Bei der Hitze-fixierung von Polyamid-Geweben werden bekanntlich die Röntgenlangperioden aufgeweitet. Derselbe Effekt tritt beim Erhitzen der Oligomeren oberhalb einer bestimmten Molekülgröße auf. Oligomere des Nylon 6-Typs



mit $n = 2-7$ haben Langperioden zwischen 43 und 71 Å, die beim Erhitzen auf 10 °C unter dem Schmelzpunkt nicht verändert werden. Es handelt sich also um normale Basisreflexe der Molekül-gitter. Die Langperioden höherer Oligomeren mit $n = 9-12$ liegen zwischen 54 und 71 Å. Sie hängen nicht mehr von der Molekül-länge ab und wachsen beim Tempern und beim Quellen in 5% Phenollösung. Sie verhalten sich demnach genau wie die *Heß-* und *Kießig-*Reflexe der synthetischen Fasern. Oligomere, welche derartige Reflexe

liefern, sollen nach Vorschlag des Referenten als „Pleionomere“ bezeichnet werden. Die von Keller 1957 an Polyäthylen-Einkristallen entdeckte Kettenüberfaltung erklärt die Tatsache, daß die Langperioden der Pleionomeren kürzer

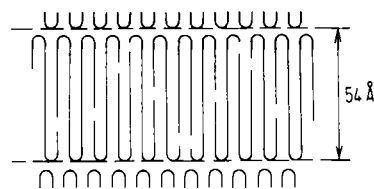


Abb. 1. Modell für die Kettenfaltung von (1) mit $n=9$.

sind als berechnet. Bei (1) mit $n = 9$, aus Äthanol umkristallisiert, wurde eine Langperiode von 54 Å gemessen (berechnet 89 Å). Abbildung 1 zeigt, daß die überfaltete Kette nicht durchlaufend, sondern unterbrochen ist. [VB 705]

Symposium über magnetische Kernresonanz und Elektronenresonanz

Das Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg und das Chemische Institut der Universität Tübingen veranstalteten am 23. April 1963, mit Unterstützung des Wirtschaftsministeriums von Baden-Württemberg, ein Symposium über magnetische Kernresonanz (NMR) und Elektronenresonanz (EPR) im Chemischen Institut der Universität Tübingen. Die wissenschaftliche Leitung hatten Prof. R. Mecke und Prof. Eugen Müller.

K. Scheffler, Tübingen, behandelte die Grundlagen der Kern- und Elektronenresonanz. U. a. wurde auf die Wechselwirkung des magnetischen Teilchens mit seiner Umgebung eingegangen, die bei der Kernresonanz zum Auftreten der chemischen Verschiebung führt. Die aus der Spin-Spin-Kopplung resultierende Hyperfeinstruktur von Kern- und Elektronenresonanzspektren wurde behandelt und auf die neueren Methoden zur Deutung und Untersuchung komplizierter NMR-Spektren durch den Mechanismus der Spin-Spin-Entkopplung hingewiesen.

H. Suhr, Tübingen, ging auf die Möglichkeiten der quantitativen Analyse durch NMR und auf die Anwendungen in Wissenschaft und Industrie ein. Es wurde u. a. gezeigt, wie sich mit wechselndem Verhältnis von Kopplungskonstante zu chemischer Verschiebung das Aussehen der Spektren ändert. Die Ursachen der chemischen Verschiebung, Beziehungen zur Elektronegativität, Additivität von Substituenteneffekten und der Einfluß aromatischer Ringe wurden behandelt.

K. H. Hausser, Ispra, wies insbesondere auf die Bedeutung der Hyperfeinstruktur, als den wichtigsten Parameter der EPR-Spektren hin. Zur Erzielung eines Maximums an Aussagen über das untersuchte Radikalmolekül ist vor allem eine bestmögliche Auflösung der Spektren erforderlich. Der Vortragende ging auf die verschiedenen linienverbreiternden Ursachen und ihre Vermeidung ein. Einer der wichtigsten Punkte ist die völlige Sauerstofffreiheit der untersuchten Radikallösungen. Durch weiteren experimentellen Aufwand (Superheterodyn-detektion zur Vermeidung von Modulationsverbreiterung und Messung bei extrem niedrigen Energien, ca. 10^{-5} Watt, zur Vermeidung von Sättigungserscheinungen) konnten Linienbreiten von 17 mGauß erreicht werden. Eine wesentliche Verbesserung dieser Ergebnisse wird insbesondere wegen der erforderlichen Langzeitkonstanz des Magnetfeldes in Frage gestellt.

H. B. Stegmann, Tübingen, berichtete über die Anwendungen der EPR auf Mesomerieprobleme. Während die klassischen Mesomerievorstellungen vielfach dazu benutzt werden, um den Ablauf von Reaktionen theoretisch zu deuten, sich also mit mesomeren Zuständen von Molekülen in „Über-

gangszuständen“ befassen, kann durch die Deutung der EPR-Spektren das Mesomerieproblem an Molekülen im Grundzustand experimentell gelöst werden. Der quantitative Zusammenhang der so zugänglichen Kopplungsparameter mit den positiven und negativen Spindichten an den einzelnen Kohlenstoffatomen wurde erklärt und daraus an Beispielen die Verteilung des freien Elektrons und die statistischen Gewichte der zugehörigen mesomeren Grenzformeln gezeigt. Ebenfalls wurde auf das Problem der Mesomerie des freien Elektrons über Heteroatome (S, Se, P etc.) eingegangen. Durch Analyse der Hyperfeinstruktur von Radikalen, in die Heteroatome eingebaut wurden, konnte in einigen Fällen gezeigt werden, daß eine Mesomerie über das Heteroatom möglich ist. Andere Beispiele wiesen wiederum eindeutig auf das Gegenteil hin, so daß hier noch die endgültige Lösung aussteht.

Die Anwendungsmöglichkeiten der Kernresonanz in der physikalischen Chemie behandelte H. Dreeskamp, Stuttgart. Er erörterte Austauschreaktionen und die Schlüsse, die man aus der Lage und der Form der Resonanzlinien ziehen kann. Bei schnellen Platzwechselreaktionen findet man nur einen mittleren Wert für die chemische Verschiebung. Sind die Werte für die verschiedenen Bindungszustände bekannt, so kann man aus der Lage des Resonanzsignals die Gleichgewichtskonzentrationen bestimmen. Dies wurde an den Beispielen der Assoziation und der Wasserstoffbrückenbildung erörtert. Aus dem Zusammenfallen zweier Banden unterschiedlicher Verschiebung oder eines Multipletts kann man auf die Geschwindigkeit der Austauschreaktionen schließen. Abschließend wurden die Ergebnisse der Spin-Echo-Untersuchung von Diffusionsvorgängen erörtert.

Einen Überblick über Kernresonanzuntersuchungen an Festkörpern gab G. Englert, Freiburg. Aus der Form der Banden von Einkristallen in Abhängigkeit vom Winkel zum äußeren Magnetfeld lassen sich Protonenabstände und die räumliche Anordnung von Kettenmolekülen bestimmen. Besonders interessant ist die Untersuchung von kristallin-flüssigen Phasen. Die Moleküle orientieren sich in Richtung des Magnetfeldes. Da sie sich in Längsrichtung leicht bewegen können, fallen intermolekulare Wechselwirkungen fort und man erhält scharfe Resonanzlinien. Zwischen die Schichten der kristallin-flüssigen Moleküle können andere Moleküle eingebettet werden, die dann ebenfalls in einem teilweise geordneten Zustand vorliegen. Linienbreiten und Linienzahl erlauben Aussagen über Ordnungszustand, Protonenabstände, Molekülrotationen und die Anisotropie der chemischen Verschiebung bei den Molekülen der kristallin-flüssigen Phase und bei den eingebetteten Molekülen.