

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] «Stability constants of metal ion complexes», The Chemical Society, London 1964.
 [2] B. JAMES & R. WILLIAMS, J. chem. Soc. 2007 (1964).
 [3] C. HAWKINS & D. PERRIN, J. chem. Soc. 1351 (1962).
 [4] P. HEMMERICH & C. SIGWART, *Experientia* 19, 488 (1963).
 [5] P. HEMMERICH in «The biochemistry of Copper», herausgegeben von P. AISEN, W. BLUMENBERG & J. PEISACH, New York 1966.
 [6] N. LI, J. WHITE & E. DOODY, J. Amer. chem. Soc. 76, 6219 (1954).
 [7] L. GRAF & S. FALLAB, *Experientia* 20, 46 (1964).
 [8] R. MARTIN & T. EDSALL, J. Amer. chem. Soc. 82, 1107 (1960).
 [9] A. ZUBERBÜHLER, Dissertation, Basel 1965.
 [10] G. SCHWARZENBACH, *Helv.* 36, 23 (1953).

257. Elektrokinetische Untersuchungen an textilen Substraten

von R. Mc Gregor¹⁾ und B. Milićević²⁾

(25. VIII. 66)

1. Einleitung. – Die elektrokinetischen Erscheinungen können als repräsentativ für die in der Nähe einer Fest/Flüssig-Grenzfläche herrschenden Bedingungen [1] [2] betrachtet werden und bieten somit auch eine wichtige Möglichkeit zur eingehenderen Interpretation von Färbervorgängen. Die experimentelle Untersuchung der elektrokinetischen Effekte in färberischen Systemen ist aber keinesfalls einfach, insbesondere da es scheint, dass bis jetzt noch keine rigorose Methodik für die Berechnung des sog. Zetapotentials aus Messungen an Garnsystemen [1–3] besteht.

In der textilchemischen Literatur sind mehrere Untersuchungen über das Zetapotential unter verschiedensten, aber nicht dem Färbereiprozess entsprechenden Bedingungen beschrieben worden und gewisse Autoren haben anhand so gewonnener Zetapotentialwerte sogar Schlüsse über den Färbemechanismus in bestimmten färberischen Systemen gezogen. Aus allen diesen Arbeiten geht jedoch deutlich hervor, dass die Werte des Zetapotentials sehr empfindlich von den experimentellen Bedingungen abhängen. Daraus folgt unmittelbar, dass über die tatsächliche Wichtigkeit der elektrokinetischen Effekte bei Färbervorgängen nur mit Messungen unter färberiepraxisähnlichen Bedingungen entschieden werden kann.

In dieser Arbeit wird eine Strömungsapparatur beschrieben, welche speziell für solche elektrokinetische Messungen unter färberischen Bedingungen konstruiert worden ist. Die mit dieser Apparatur gewonnenen experimentellen Ergebnisse werden dann einer kritischen Diskussion unterzogen.

2. Messtechnik und Berechnungsmethodik

2.1. *Die Strömungsapparatur*³⁾ (Funktionsschema s. Fig. 1). Mittels einer Zahnradschleife «P» regulierbarer Geschwindigkeit «GR» wird die Flotte im Kreislauf durch das mehrschichtig zusammengefaltete textile Substrat getrieben. Das Substrat befindet sich dabei zwischen zwei perfo-

¹⁾ Permanente Adresse: Institute of Science and Technology, University of Manchester, Manchester, England.

²⁾ CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, Schweiz.

³⁾ Konstruktion durchgeführt von Herrn Ing. W. Roth. Für technische Details vgl. 3.2.

rierten Stahlelektroden «E» in einem Gehäuse aus elektrisch hochisolierendem Material «G». Zur Verhinderung der Kavitation wird die Apparatur unter Überdruck (3–3,5 kp/cm²) gehalten. Die Temperatur in der Apparatur wird mittels eines am Heizstab «H» und Thermoelement «A» angeschlossenen Reglers «TR» (nach Programm) konstant gehalten oder verändert.

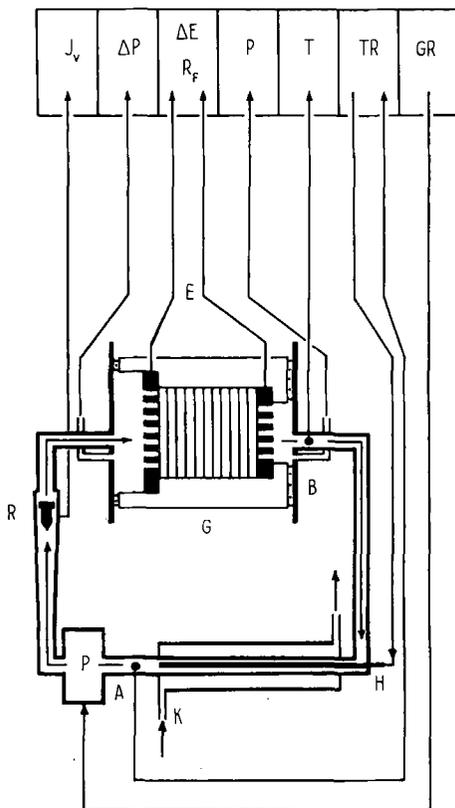


Fig. 1. Schematische Darstellung der Strömungsapparatur
Für Erklärungen vgl. den Text

Ein Rotameter «R» erlaubt, während des Betriebs die volumetrische Strömungsgeschwindigkeit J_v der Flotte zu messen. Gleichzeitig werden mit zwei am Gehäuse angeschlossenen Manometern und dem Thermoelement «B» fortlaufend der absolute Druck P , der Differenzdruck ΔP und die Temperatur T registriert. Zwischen den zwei Elektroden kann entweder das Strömungspotential ΔE registriert oder der elektrische Widerstand R_F gemessen werden.

2.2. *Messung der Permeabilität.* Wie aus den als Beispiel gewählten experimentellen Daten in Fig. 2 zu sehen ist, besteht beim Durchpumpen der Flüssigkeit durch das Substrat direkte Proportionalität zwischen Strömungsgeschwindigkeit und Differenzdruck. Die Schwankungen der Werte sind dabei neben den Messfehlern des Manometers auch auf die Zeitabhängigkeit (insbesondere bei erhöhter Temperatur) der Permeabilität zurückzuführen (Fig. 3).

2.3. *Messung des Strömungspotentials.* Obwohl Metallelektroden nicht besonders vorteilhaft für Messungen des Strömungspotentials sind [4] (für diesen Zweck werden

oft reversible Ag/AgCl-Elektroden verwendet [4–6]), mussten hier, vorwiegend aus Gründen der mechanischen Stabilität, Stahlelektroden benützt werden.

Bei solchen (vorgereinigten) Elektroden war immer, auch in Abwesenheit der Strömung, eine Ruhepotentialdifferenz ΔE_R von bis 20 mV zu beobachten. Dieser

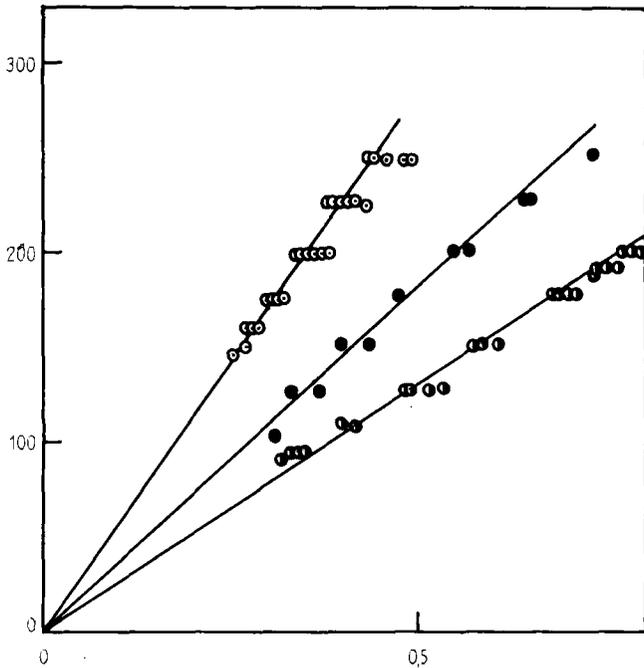


Fig. 2. Strömungsgeschwindigkeit J_v als Funktion des Differenzdruckes ΔP

Gereinigtes Polyestergewebe Typ 1. Destilliertes Wasser bei 90° ○. Destilliertes Wasser bei 25° ●.
Äthanol 95proz. bei 25° ◐.

Ordinate: J_v (kg/h)

Abszisse: ΔP (kp/cm²)

Wert ist jedoch gegenüber der totalen Potentialdifferenz im Strömungszustand ΔE_T von 300–1500 mV beim destillierten Wasser relativ klein. Mit Elektrolytlösungen wurden aber viel höhere Werte ΔE_R gefunden, sogar von der Größenordnung der gemessenen ΔE_T -Werte. Die Messung des Widerstandes R_F zwischen den Elektroden verursacht Änderungen in den Potentialwerten bis ± 300 mV. Die nachträgliche Wiederherstellung der ursprünglichen Potentiale war langsam und nicht gut reproduzierbar.

Um diesen Schwierigkeiten auszuweichen, wurde wie folgt verfahren. Vor jeder Messung wurden die Elektroden mit Aceton gewaschen, getrocknet und dann von jeder Kontamination (z. B. durch Fettspuren beim Berühren) geschützt. Vor jedem einzelnen Versuch wurde die Ruhepotentialdifferenz im destillierten Wasser auf ihren Wert (< 20 mV) kontrolliert. Während des Versuchs wurde von Zeit zu Zeit die Strömung abgestellt und der Beitrag von ΔE_R zum Wert vom ΔE_T ermittelt. In Ausnahmefällen konnte bei Fortsetzung der Strömung kein vernünftiger Potentialwert

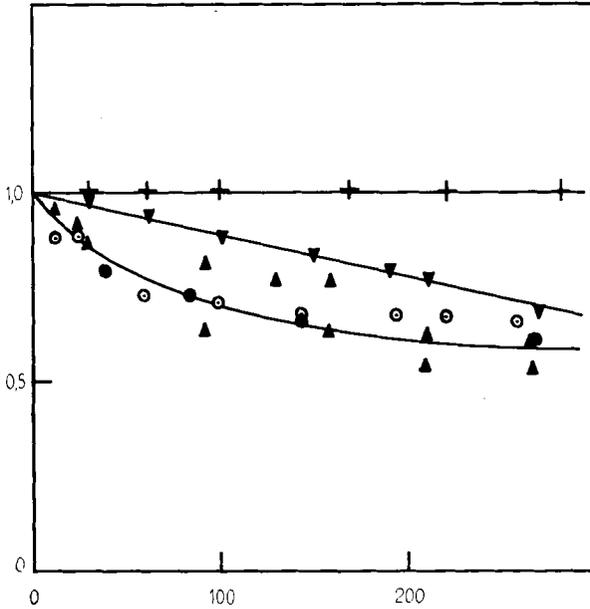


Fig. 3. Zeitabhängigkeit von elektrokinetischen Größen

Gereinigtes Polyestergewebe Typ 1 und destilliertes Wasser

Ordinate: die Variablen $+ J_v/\Delta P$ bei 25° , $\nabla J_v/\Delta P$ bei 90° , $\circ \Delta E/\Delta P$ bei 25° , $\triangle \Delta E/\Delta P$ bei 90° ,
 $\bullet R_F$ bei 25° , $\blacktriangle R_F$ bei 90°

Abszisse: Zeit (Min.)

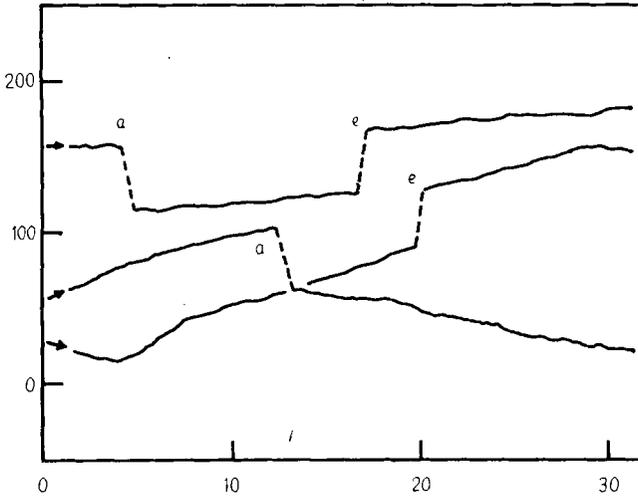


Fig. 4. Zur Bestimmung des Strömungspotentials

Die Strömung der Flüssigkeit ist bei «a» gestoppt und bei «e» wieder hergestellt. Gereinigtes Polyestergerewebe Typ 1 und wässrige NaCl-Lösung ($10^{-3}M$) bei 25° .

Ordinate: ΔE (mV)

Abszisse: Zeit (Min.)

erreicht werden. Im allgemeinen war jedoch die Reaktion der Elektroden rasch, und man erhielt relativ gut reproduzierbare Werte (vgl. Fig.4) für die Differenz:

$$\Delta E = \Delta E_T - \Delta E_R. \tag{1}$$

Das so ermittelte Strömungspotential ΔE ist der entsprechenden Druckdifferenz ΔP proportional (Fig.5), was die Zuverlässigkeit des Messverfahrens bestätigt.

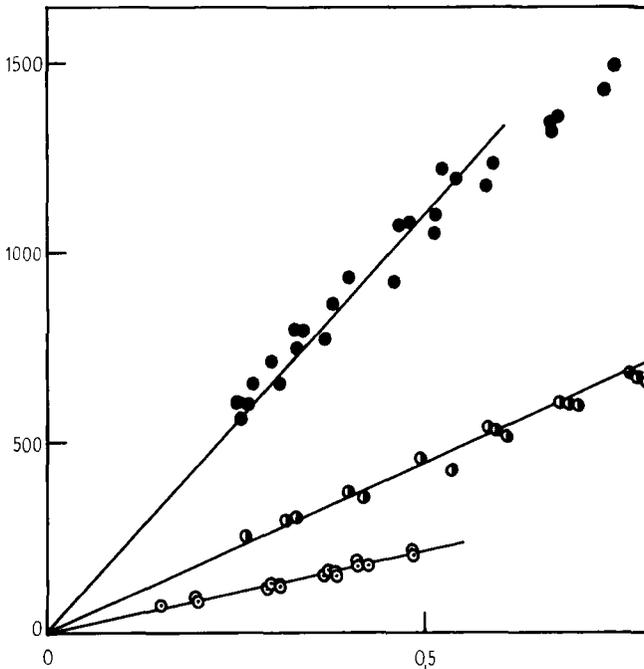


Fig. 5. Strömungspotential ΔE als Funktion des Differenzdruckes ΔP

Gereinigtes Polyestergerewe Typ 1. Destilliertes Wasser bei 90° ○. Destilliertes Wasser bei 25° ●
 Äthanol 95proz. bei 25° ◐.

Ordinate: ΔE (mV)

Abszisse: ΔP (kp/cm²)

Die Schwankungen der Werte in Fig. 5 werden, neben dem experimentellen Fehler, auch durch das zeitliche Absinken des Wertes von $\Delta E/\Delta P$ (Fig.3) verursacht. Diese Zeitabhängigkeit von $\Delta E/\Delta P$ verläuft parallel zur Änderung des elektrischen Widerstandes R_F in der Messzelle (Fig.3), und es scheint deshalb als gerechtfertigt anzunehmen, dass diese Änderungen eher von der langsamen Kontamination der zirkulierenden Flüssigkeit als von einer zeitlichen Veränderung der Grenzfläche Substrat/Wasser stammen.

2.4. Berechnungsmethodik. Auf Grund der für die bei diesen Versuchen herrschenden Bedingungen festgestellten Proportionalität zwischen J_v und ΔP einerseits und

$$\begin{aligned} J_v &= L_{11} \Delta P + L_{12} \Delta E \\ J_e &= L_{21} \Delta P + L_{22} \Delta E \end{aligned} \tag{2}$$

zwischen ΔE und ΔP andererseits, können die experimentellen Daten mittels der einfachen linearen phänomenologisch-thermodynamischen Gleichungen (2) [7] zusammengefasst werden. J_e bezeichnet dabei den elektrischen Strom, für welchen defini-

$$J_e = 0 \quad (3)$$

tionsmässig bei der Messung des Strömungspotentials (3) gelten muss. Die in (2) auftretenden phänomenologischen Koeffizienten L_{11} , L_{12} , L_{21} und L_{22} stellen bekanntlich für das untersuchte System Substrat-Flotte charakteristische Konstanten dar und gehorchen nach Onsager der Relation (4).

$$L_{12} = L_{21} \quad (4)$$

Unter Zuhilfenahme der Bedingung (5), welche bei der Messung des elektrischen Widerstandes zwischen den Elektroden bei ruhender Flüssigkeit herrscht, ist man

$$\Delta P = 0, \quad (5)$$

nun imstande, mit den hier verwendeten Messungen alle phänomenologischen Koeffizienten experimentell zu bestimmen. Aus den Gleichungen (2) bis (5) erhält man demnach als explizite Ausdrücke:

$$(\Delta E/\Delta P)_{J_e=0} = -L_{21}/L_{22}, \quad (6)$$

$$(J_e/\Delta E)_{\Delta P=0} = 1/R_f = L_{22}, \quad (7)$$

$$(J_v/\Delta P)_{J_e=0} = L_{11}[1 - (L_{12}^2/L_{11}L_{22})]. \quad (8)$$

Für die bei den hier beschriebenen Versuchen gültigen Bedingungen ist $(L_{12}^2/L_{11}L_{22}) \ll 1$, so dass sich (8) in Annäherung auf eine entsprechend vereinfachte Formel reduzieren lässt.

$$L_{12} = - \left(\frac{\varepsilon A}{\tau_l L} \right) \frac{D_0 \zeta}{4 \pi \eta_0} \quad (9)$$

Mit Vorbehalten, welche in der Diskussion näher besprochen werden, kann dann das Zeta-Potential ζ nach (9) berechnet werden.

Dabei sind A die Fläche des angeströmten Substrates und L seine Dicke; ε die scheinbare Porosität des mehrschichtigen Substrates; τ_l ein Faktor, welcher von der komplexen geometrischen Struktur des Substrates abhängt; D_0 die Dielektrizitätskonstante und η_0 der Viskositätskoeffizient der zirkulierenden Flüssigkeit.

3. Experimentelle Details

3.1. *Substanzen und Materialien.* Das Wasser war zweimal destilliert mit einer spezifischen Leitfähigkeit von $1 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 20° . Das Natriumchlorid war von analytischer Reinheit (MERCK).

Textile Substrate

Baumwolle: Typ 1: Zwilch; 270 g/m²; nicht vorbehandeltes Gewebe; scheinbare Porosität ε der Gewebepackung = 0,74.

Typ 2: Popeline; gekocht, merzerisiert und gebleicht; ohne optischen Aufheller; $\varepsilon = 0,71$.

Typ 3: Gabardine; 180 g/m²; gekocht, merzerisiert und gebleicht; $\varepsilon = 0,76$.

Typ 4: Calicot; 85 g/m²; gewaschen, aber nicht gekocht; $\varepsilon = 0,76$.

Typ 5: Flanellette; 160 g/m²; beidseitig geraut; $\varepsilon = 0,88$.

Nylon: Filament-Satin; 60 g/m²; 100% Nylon 66; thermofixiert, gebleicht; ohne optischen Aufheller; $\varepsilon = 0,72$.

Acetat: Diagonal, glänzend; 120 g/m²; gebleicht; ohne optischen Aufheller; $\varepsilon = 0,72$.

Wolle: Wollserge; 150 g/m²; gewaschen und gebleicht; ohne optischen Aufheller; $\varepsilon = 0,74$.

Polyester: Typ 1: Stapelfaser-Dacron; 140 g/m²; thermofixiert; $\epsilon = 0,73$. Für eine Anzahl von Versuchen wurde dieser Typ für 24 Stunden in einem SOXLETH-Extraktor mit Wasser gereinigt.
 Typ 2: Terylene-Piqué; 96 g/m²; thermofixiert und gebleicht; $\epsilon = 0,70$.

3.2. *Strömungsapparatur*. Die ganze Apparatur ist aus rostfreiem Stahl (18/8 Mo) gebaut worden.

Pumpe: ECO-Zahnradpumpe. Pumpengehäuse aus Hastelloy C. Abänderungen: Zahnräder aus Fluorosint (Teflon mit speziellen Zusätzen), gekühlte Stopfbüchse; Wellendichtung: O-Ring aus Buna N.

Temperaturregelung und -messung: Thermocoax-Miniatur-Mantelthermoelemente, Chromel-Alumel und Eisen-Constantan. PHILIPPS-Zweipunktregler PR 2210 U/21 mit Kontaktrelais. PHILIPPS-Programmregler Pr 7211.

Druckmessung: WITTHOF-Manometer und HAENI-Differenzdruckmanometer mit Widerstandsferngebern.

Potentialmessung: Perforierte 18/8-Mo-Stahlelektroden. Empfänger und Vorverstärker: Radiometer-Titrator TTT 1.

Widerstandsmessung: PHILIPPS-Leitfähigkeitsmessbrücke P. R. 9500.

Analogspeicher: PHILIPPS-6-Kanal-Punktdrucker Pr 3210 U/00 mit Zusatzgeräten.

Substratbehälter: aus Fluorosint.

4. Resultate

4.1. *Kommerzielle Substrate*. Bei einigen Untersuchungen [8] wurden die Fasermaterialien so drastisch gereinigt, dass sich die Frage stellt, ob die an ihnen gewonnenen Werte noch als repräsentativ für kommerzielle Textilien betrachtet werden

Tabelle I. *Elektrokinetische Parameter für ungereinigte kommerzielle Textilien*

Substrat	Temp. (°C)	$\frac{\Delta E}{\Delta P}$ $\left(\frac{\text{Volt} \cdot \text{cm}^2}{\text{kp}}\right)$	$\frac{J_v}{\Delta P}$ $\left(\frac{\text{kg} \cdot \text{cm}^2}{\text{kp} \cdot \text{h}}\right)$	$10^4 L_{11}$	$10^{-8} L_{22}$	L_{12}	$-\zeta/\tau_f$ (mV)
<i>Baumwolle</i>							
Typ 1	25–27	0,16–0,25	218–297	0,62–1,02	ca. 20	1,0–1,7	100–160
	37	0,14–0,29	283–398	0,80–1,13	ca. 20	1,2–2,6	100–300
Typ 2	25–27	0,11–0,17	109–175	0,30–0,50	1,30–1,34	0,05–0,08	7,0–7,5
	34–38	0,15–0,18	138–226	0,39–0,64	1,32–1,34	0,07–0,08	5,6–6,4
Typ 3	25–26	0,10–0,15	27–41	0,08–0,12	2,1	0,07–0,10	6,5–9,4
Typ 4	26	0,28	392	1,1	2,6	0,25	23
	30	0,28	287	0,8	3,0	0,28	24
Typ 5	28–31	0,18–0,28	250–290	0,7–0,8	3,5–3,6	0,22–0,33	16–25
	37	0,28	290	0,8	3,9	0,37	24
<i>Nylon</i>							
Typ 1	26–27	0,65–0,90	123–143	0,35–0,41	1,7	0,38–0,53	38–53
	34–36	0,50–0,59	125–137	0,35–0,39	2,6	0,44–0,52	37–43
<i>Acetat</i>							
Typ 1	28–30	0,30–0,34	105–119	0,30–0,34	2,2	0,22–0,25	21–24
	37	0,38	99	0,28	3,1	0,39	33
<i>Wolle</i>							
Typ 1	27–28	0,21–0,37	274–359	0,78–1,0	ca. 3,7	0,3–0,5	25–43
	37–39	0,37–0,45	274–490	0,80–1,4	ca. 3,7	0,5–0,6	37–43
<i>Polyester</i>							
Typ 1	24–27	0,25–1,97	277–638	0,78–1,81	0,8–0,9	0,1–0,8	7–151
	49–50	0,64–1,10	405–880	1,2–2,7	1,0–1,3	0,27–0,47	18–31
	69–74	0,57–1,24	381–1160	1,1–3,6	1,7–1,8	0,33–0,78	17–41
	89–97	0,55–0,88	398–1214	1,1–3,4	2,3–2,6	0,43–0,75	20–33
	114	0,50	944	2,7	ca. 3,3	0,52	18
Typ 2	25–29	0,60–0,95	180–263	0,51–0,74	0,8–0,9	0,24–0,37	15–23

(L_{11} , L_{22} und L_{12} sind in statischen Einheiten gegeben)

können. Aus diesem Grund, und um die Grössenordnung der möglichen Einflüsse zu erfassen, wurde hier unter anderem eine Auswahl von verschiedenen kommerziellen Substraten ohne weitere Reinigung für die Messungen verwendet. Die Versuche wurden mit destilliertem Wasser durchgeführt, und die Werte von ΔE , ΔP , J_v und R_F wurden 30 Minuten nach dem Beginn des Experimentes abgelesen. Die Zeitabhängigkeit dieser Grössen wurde dabei nicht in Betracht gezogen. Resultate s. Tab. I.

Die an kommerziellen Textilien gewonnenen Resultate sind nicht besonders gut reproduzierbar, aber es kann sein, dass gerade dies ein Charakteristikum solcher Substrate ist, und dass (ein niedriger Elektrolytgehalt der Färbeflotte vorausgesetzt) eine ähnliche Veränderlichkeit der elektrokinetischen Effekte während des Färbens besteht.

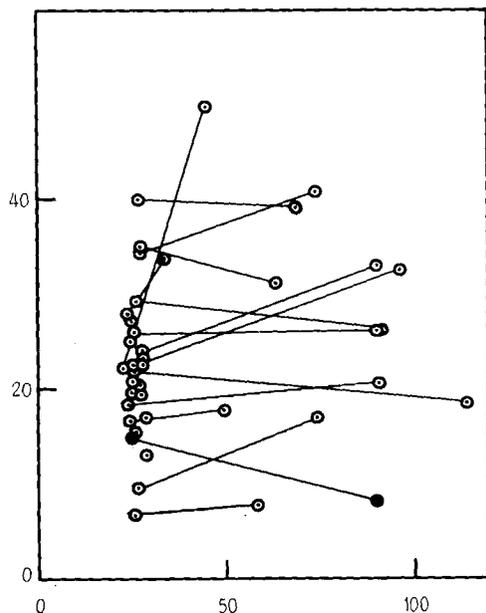


Fig. 6. Änderung des Zeta-Potentials (ξ/τ_1) mit der Temperatur T
 Destilliertes Wasser. Ungereinigtes \circ und gereinigtes \bullet Polyestergewebe Typ 1.
 Ordinate: $-\xi/\tau_1$ (mV) Abszisse: T ($^{\circ}\text{C}$)

Die Schwankungen sind im allgemeinen so gross, dass keine Rückschlüsse über den Temperatureinfluss gemacht werden können (vgl. Tab. I). Aus Fig. 6 kann so z. B. entnommen werden, dass der Wert von ξ/τ_1 für das kommerzielle Polyestergewebe mit der Temperatur sowohl steigen wie auch abfallen kann.

4.2. Gereinigtes Polyestergewebe. – 4.2.1. In destilliertem Wasser. In Betracht der zu erwartenden Messfehler, der Zeitabhängigkeit der Messgrössen und der natürlichen Schwankungen in der Substratstruktur war die Reproduzierbarkeit der Permeabilitätsmessungen an gereinigtem Substrat befriedigend. (Mittelwert aus 6 Messungen von $J_v/\Delta P$ bei 25° ergibt sich als 343 mit einer Standardabweichung von 35.)

Die Reproduzierbarkeit der Strömungspotentialmessungen war viel schlechter, sie konnte jedoch mit Korrekturen für individuelle Werte des Widerstandes R_F verbessert werden (Fig. 7). Wenn nur stabile Werte von $\Delta E/\Delta P$ und R_F (gemessen 200

bis 300 Minuten nach dem Beginn des Versuches) in Betracht gezogen werden, erhält man so z. B. aus 5 Versuchen den Mittelwert von ζ/τ_t als -16 mV mit einer Standardabweichung von 4 mV .

Die Widerstände R_F waren ziemlich hoch (10^5 – 10^6 Ohm) und konnten mit der verfügbaren Messbrücke nur bis auf zwei Dezimalen genau gemessen werden. In den Grenzen dieses experimentellen Fehlers konnte auch kein Unterschied zwischen Messungen mit dem Substratbehälter innerhalb und ausserhalb der Apparatur festgestellt werden. Mit dem verwendeten Millivoltmeter und seinem sehr hohen Eingangswiderstand ($5 \cdot 10^{10} \text{ }\Omega$) war somit auch sichergestellt, dass die gemessenen Werte von ΔE wahre Strömungspotentiale darstellen.

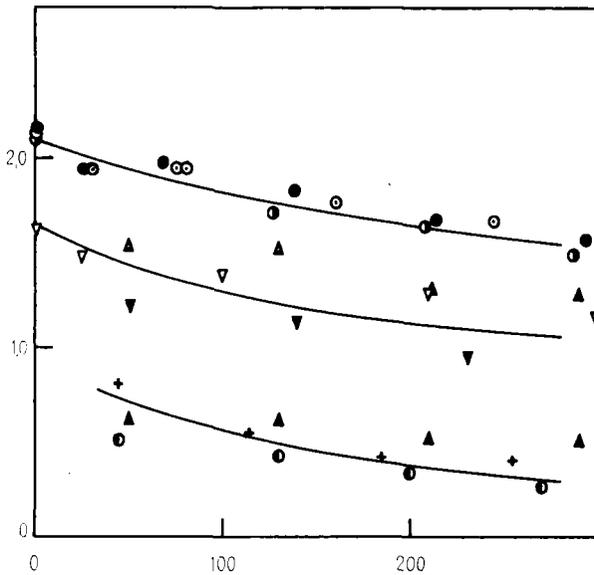


Fig. 7. Zeitabhängigkeit des Parameters $\Delta E/\Delta P$

Destilliertes Wasser bei 25° und gereinigtes Polyestergerewe Typ 1: \blacktriangledown , \bullet , \odot , \circ , ∇ . Destilliertes Wasser bei 25° und ungereinigtes Polyestergerewe \blacktriangle (niedriger liegende Punkte). Die Resultate (\blacktriangle) korrigiert mittels der Endwerte von R_F \blacktriangle (höher liegende Punkte). Destilliertes Wasser bei 90° und gereinigtes Polyestergerewe $+$, \bullet .

Ordinate: $\Delta E/\Delta P$ (Volt cm^2/kp)

Abszisse: Zeit (Min.)

Nach den Werten für L_{11} aus den Permeabilitätsmessungen konnten jetzt auf die beschriebene Weise auch die Werte für L_{22} und L_{12} berechnet werden. Die Änderung von L_{22} und von $\eta_0 L_{22}$ mit der Temperatur sind in Fig. 8 dargestellt.

4.2.2. In NaCl-Lösungen. Die Polarisationseffekte [9] [10] an den Elektroden waren in Anwesenheit des Elektrolyts viel stärker und dabei die gemessenen Strömungspotentiale viel kleiner. Bei Elektrolytkonzentrationen höher als 10^{-3} M [11] war es deswegen kaum mehr möglich, genaue Messungen durchzuführen. Die Werte für 10^{-2} M in Fig. 9, welche die Abhängigkeit des Zetapotentials von der Elektrolytkonzentration darstellt, sind demnach nur als sehr grobe Schätzungen zu betrachten.

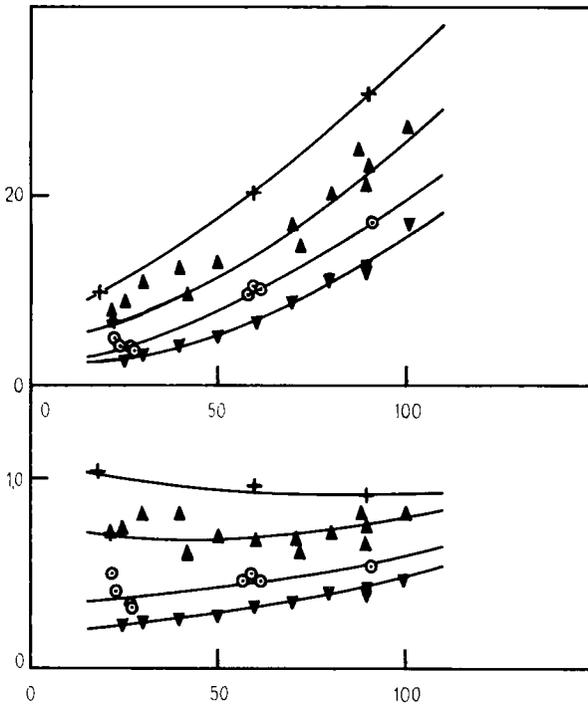


Fig. 8. Die Parameter L_{22} und $\eta_0 L_{22}$ als Funktionen der Temperatur T

Gereinigtes Polyestergerewebe Typ 1. Wässrige NaCl-Lösung (10^{-4} M) +, NaCl-Lösung (10^{-3} M) \odot (Werte von $10^{-1} L_{22}$ und von $10^{-1} \eta_0 L_{22}$), destilliertes Wasser \blacktriangledown , destilliertes Wasser und ungereinigtes Polyestergerewebe \blacktriangle .

Ordinaten: oberes Diagramm $10^{-7} L_{22}$; unteres Diagramm $10^{-6} \eta_0 L_{22}$ (in statischen Einheiten)
Abszisse: T ($^{\circ}\text{C}$)

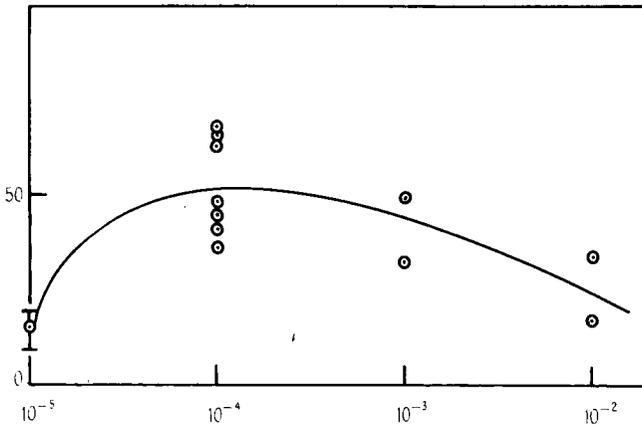


Fig. 9. Das Zeta-Potential als Funktion der Elektrolytkonzentration

Gereinigtes Polyestergerewebe

Ordinate: $-\zeta/\tau_t$ (mV)

Abszisse: NaCl-Konzentration (Mol/l)

5. Diskussion

Die bestehenden Behandlungen von elektrokinetischen Effekten in Fasersubstraten sind auf der Analogie mit dem Bündel von geraden zylindrischen Kapillaren aufgebaut. Unter Fasersubstraten verstehen wir dabei Packungen von gleichmässig verteilten losen Fasern. Für eine zylindrische Kapillare von der Länge L und vom Radius r können die phänomenologischen Koeffiziente aus (2) wie folgt ausgedrückt werden:

$$L_{11} = \left(\frac{\pi r^2}{L}\right) \frac{r^2}{8 \eta_0} \quad (\text{POISEUILLESches Gesetz}) \quad (10)$$

$$L_{22} = \left(\frac{\pi r^2}{L}\right) K_1 \left(1 + \frac{2 K_s}{r K_1}\right) \quad (\text{OHMSches Gesetz}), \quad (11)$$

$$L_{12} = - \left(\frac{\pi r^2}{L}\right) \frac{D_0 \zeta}{4 \pi \eta_0} \quad (\text{nur für grosse elektrokinetische Radien}). \quad (12)$$

Dabei bedeuten K_1 die spezifische Leitfähigkeit der Flüssigkeit, welche durch die Kapillare fliesst, D_0 ihre Dielektrizitätskonstante und η_0 ihre Viskosität; K_s ist die Oberflächenleitfähigkeit der Kapillare. Der elektrokinetische Radius ist das dimensionslose Produkt rx , in welchem die DEBYE'sche Länge $1/x$ einen charakteristischen Parameter der Ionenatmosphäre darstellt [1] [10].

Die Gleichung (12) ist nur für $rx > 100$ [12] gültig, und ihre Anwendung bei kleinem rx kann auch im Falle von einzelnen zylindrischen Kapillaren zu Fehlschlüssen führen. In Tab. II sind einige Werte für diese Grösse gegeben.

Tabelle II. Elektrokinetische Radien rx

Konzentration des 1:1-Elektrolyten (Mol/l)	$1/x$ (cm)	Elektrokinetischer Radius rx		Radius der Kapillare für $rx = 20$ (cm)
		$r = 10^{-5}$ cm	$r = 10^{-4}$ cm	
2,0	$2,1 \cdot 10^{-8}$	476,0	4760,0	$4,0 \cdot 10^{-7}$
1,0	$3,0 \cdot 10^{-8}$	333,0	3330,0	$6,0 \cdot 10^{-7}$
$1,0 \cdot 10^{-1}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$	105,2	1052,0	$1,9 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	33,3	333,0	$6,0 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	10,5	105,0	$1,9 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	3,33	33,3	$6,0 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	1,04	10,4	$1,9 \cdot 10^{-4}$
Gleichgewichtswasser	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,47	4,7	$4,3 \cdot 10^{-4}$

Gleichung (8) zeigt, dass die effektive Permeabilität einer Kapillare verschieden vom Wert nach dem POISEUILLESchen Gesetz sein wird, wenn während der Strömung ein Strömungspotential entsteht. Da nach Definition L_{11} und L_{22} positiv sind und nach ONSAGER $L_{12} = L_{21}$ gilt, muss auch $(L_{12}L_{21}/L_{11}L_{22})$ grösser als Null sein, woraus auch unmittelbar folgt, dass die Permeabilität einer Kapillare bei der Ausbildung eines Strömungspotentials vermindert wird. Ein Mass für diesen elektroviskosen Effekt η_0/η_a kann mit (13) gegeben werden, wobei η_a eine «effektive Viskosi-

$$\eta_0/\eta_a = 1 - (L_{12}/L_{11}L_{22}) \quad (13)$$

tät» darstellt. Nach dem Einsetzen der Werte aus (10), (11) und (12) erhält man den expliziten Ausdruck

$$\eta_0/\eta_a = 1 - \frac{D_0^2 \zeta^2}{2 \pi^2 r^2 \eta_0 K_1 [1 + (2 K_s / r K_1)]} \quad (14)$$

Die Gleichung (14) ist äquivalent der Grenzgleichung, welche für grossen elektrokinetischen Radius auf anderem Wege gewonnen ist [12]; sie unterscheidet sich jedoch von der Gleichung auf S. 126 der Referenz [1].

Es ist zu bemerken, dass der elektroviskose Effekt von Bedeutung ist (η_0/η_a signifikant kleiner als 1) nur wenn der elektrokinetische Radius klein ist ($rx < 20$), d. h., wenn die Gleichung (14) nicht mehr streng gültig ist. In solchen Fällen ergeben sich Werte für den elektroviskosen Effekt aus Gleichung (14), welche zu gross sind.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass auch im Falle von einzelnen zylindrischen Kapillaren eine einfache Analyse der elektrokinetischen Effekte nur bei grösserem elektrokinetischem Radius ($rx > 100$) [12] und kleiner Elektrolytkonzentration gegeben werden kann. Die letzte Forderung kommt davon, dass man nur bei solchen Bedingungen die Oberflächenleitfähigkeit ohne Schwierigkeiten in der Formel berücksichtigen und Beiträge des Diffusionsprozesses zum Volumenfluss J_v vernachlässigen kann [13].

Die Beschreibung der elektrokinetischen Effekte in Kapillarenbündeln ist mit zusätzlichen Schwierigkeiten verbunden, welche vorwiegend bei der Berücksichtigung der Oberflächenleitfähigkeit in solchen Systemen [1-3] entstehen.

Die Analoga der Gleichungen (10), (11) und (12) für ein gleichmässig poröses und sonst isotropes Fasersubstrat können mit

$$L_{11} = \left(\frac{\varepsilon A}{\tau_v L} \right) \frac{m^2}{k_v \eta_0}, \quad (15)$$

$$L_{22} = \left(\frac{\varepsilon A}{\tau_c L} \right) K_1 \left(1 + \frac{K_s}{m K_1} \right), \quad (16)$$

$$L_{12} = - \left(\frac{\varepsilon A}{\tau_l L} \right) \frac{D_0 \zeta}{4 \pi \eta_0} (mx > 50) \quad (17)$$

gegeben werden. Dabei wurde angenommen, dass das Substrat als eine Platte der Oberfläche A und der Dicke L betrachtet werden kann, wobei die Strömung unidimensional in Richtung L stattfindet. Mit ε und K_v sind die Porosität und eine Konstante bezeichnet; τ_v , τ_c , τ_l sind geometrische Faktoren und m ist der sog. mittlere hydraulische Radius [14]:

$$m = \varepsilon / S_0 (1 - \varepsilon) \quad (18)$$

(S_0 = spezifische Oberfläche der Faser).

Aus den Gleichungen (15) und (18) erhält man die sog. KOZENY-CARMANSche Formel [14]

$$L_{11} = \frac{A}{L} \frac{1}{K_0 S_0^2} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2}, \quad (19)$$

bei welcher die KOZENYsche Konstante K_0 jetzt τ_v und k_v enthält. Die schwachen Seiten der Formel (19) sind wohl gut bekannt [14], jedoch konnten dieselben auf eine empirische Weise ziemlich gut für die Beschreibung der Flüssigkeitsströmung durch Fasersubstrate verwendet werden [17].

Die Korrektur für die Oberflächenleitfähigkeit in Gleichung (16) ist sehr fraglich [1-3]. Die Gleichung (17) scheint jedoch für grosse elektrokinetische Radien ($mx > 50$) [12] und vernachlässigbare Oberflächenleitfähigkeiten [2] gültig sein.

Es ist deswegen üblich geworden, die Korrektur für die Oberflächenleitfähigkeit mit der Bestimmung des elektrischen Widerstandes R_F bei hohem Elektrolytgehalt

(10^{-2} Mol/l) durchzuführen. In einem solchen Fall kann die Oberflächenleitfähigkeit vernachlässigt werden [6, [8], und aus (16) folgt

$$\frac{1}{R_F} = L_{22} \approx \frac{\varepsilon A}{\tau_c L} K_1. \quad (20)$$

Da ε , A , L und K_1 bekannt sind, kann auf diese Weise τ_c gewonnen werden. Mit einer Messung von L_{22} bei einer niedrigeren Elektrolytkonzentration ist jetzt in der Gleichung (16) die einzige Unbekannte K_s , und sie kann auf diesem Weg bestimmt werden. Typische Werte von K_s sind in der Grössenordnung von 10^{-9} Ohm $^{-1}$ bei 25° [1] [6].

Mit der weiteren Annahme, dass

$$\tau_t = \tau_c \quad (21)$$

gilt, könnten jetzt auch die Zetapotentiale ζ aus Gleichung (17) mit bekanntem L_{12} gewonnen werden. Es wurde jedoch gezeigt [16], dass eine solche Annahme bei Faser-substanzen nicht zutrifft. Demnach besteht zur Zeit noch keine rigorose Methodik, um die Werte von ζ anhand von Messungen an gleichmässig porösen, isotropen Faser-substanzen [1–3] [16] zu bestimmen. Die vielen Daten über Zetapotentiale in der textilchemischen Literatur sind deswegen mit Vorbehalt zu betrachten, obwohl damit nicht gesagt werden soll, dass solche Werte unbedingt stark von den «wahren» Werten abweichen müssen. Einen endgültigen Entscheid über diesen Punkt kann man aber nur nach sorgfältiger Analyse sowohl der in jedem Einzelfall verwendeten experimentellen wie auch theoretischen Methodik gewinnen.

Bei textilen Substraten in Form von Gewebe stösst man auf ähnliche Schwierigkeiten, und es ist schwierig, über Zetapotentiale exakt zu diskutieren. Einige semi-empirische Überlegungen in dieser Hinsicht scheinen uns jedoch von Interesse zu sein.

Wie schon öfters erwähnt wurde, kann L_{22} experimentell bestimmt werden, wobei der Beitrag der Oberflächenleitfähigkeit in diesem Wert berücksichtigt ist. Es kann nun gezeigt werden, dass dieser Beitrag der Oberflächenleitfähigkeit bei den hier durchgeführten Messungen einen merklichen Einfluss hat. Es ist bekannt, dass das Produkt $\eta_0 K_1$ in verdünnten wässrigen Elektrolytlösungen angenähert von der Temperatur unabhängig und konstant ist [8] [17]. Wenn nun die Oberflächenleitfähigkeit vernachlässigbar klein und ε , A , τ_c , L im untersuchten Gebiet temperaturunabhängig

$$\eta_0 L_{22} \sim \text{Const.} \left(1 + \frac{K_s}{m K_1} \right) \quad (22)$$

wären, so würde der aus (17) folgende Ausdruck (22) auch unabhängig von der Temperatur sein. Aus Fig. 8 kann jedoch entnommen werden, dass das Produkt $\eta_0 L_{22}$ temperaturabhängig ist. Da für die andern, als konstant vorausgesetzten Faktoren kaum anzunehmen ist, dass sie sich in dem relativ engen Temperaturgebiet wesentlich ändern können, ist es ein naheliegender Schluss, dass die Veränderungen von der Oberflächenleitfähigkeit stammen, die demnach nicht vernachlässigbar sein kann.

Wenn ζ/τ_t aus (17) berechnet wird, erhält man Werte (Tab. III), welche sich zum Teil ziemlich von den entsprechenden Werten für « ζ » aus der Literatur [6] [8] unterscheiden. In Anbetracht von allem bis jetzt Erwähnten dürfte dies jedoch nicht überraschend sein. Die Temperaturabhängigkeit von ζ/τ_t scheint ebenfalls sehr empfindlich

von Verunreinigungen abzuhängen (Fig. 6), was vielleicht auch gerade der Grund für die stark divergierenden Meinungen verschiedener Autoren in bezug auf diese Frage [8] [18] sein könnte. Die Änderung von ζ/τ_i mit der Elektrolytkonzentration (Fig. 9) ist jedoch von der gleichen Art, wie das schon beschrieben wurde [4] [8].

Zuletzt sei nochmals betont, dass zur Zeit die einzige exakte Möglichkeit zur Analyse der elektrokinetischen Erscheinungen in Packungen textiler Substrate nur auf die experimentell bestimmbaren Parameter L_{11} , L_{22} und L_{12} beschränkt bleibt. Aus den hier gewonnenen Werten für diese Parameter kann geschlossen werden, dass

Tabelle III. ζ/τ_i -Werte

Gewebe	Anzahl Versuche	Temperaturgebiet (°C)	$-(\zeta/\tau_i)$ ** (mV) (Gewebe)	Standardabweichung Gewebe	Literaturwert $-\zeta$ (mV) (Packungen loser Faser)	Scheinbares τ_i
Baumwolle	—	25–37°	5,6–25 *)	—	27 [18]	1,1–4,8
Nylon	6	26–36°	42	6	50 [6]	1,2
Acetat	4	28–30°	23	2	52 [8]	2,3
Polyester ungereinigt	22	20–30°	23	8	70 [6]	3,0
gereinigt	5	20–30°	16	4	70 [6]	4,4
Wolle	—	28–39°	25–43	—	50 [8]	1,2–2,0

*) ausschliesslich Typ 1 aus Tab. II **) für $m \approx 1,5 \cdot 10^{-3}$, $(mz) \approx 150$

der elektroviskose Effekt bei herrschenden experimentellen Bedingungen keinen Einfluss auf die totale Permeabilität solcher zusammengedruckter Gewebe hat. Die Werte von $(L_{12}/L_{11}^2 L_{22})$ liegen nämlich im Gebiet von 10^{-4} bis 10^{-6} .

SUMMARY

The described streaming-apparatus is suitable for the experimental investigation of the electrokinetic effects in fabric multilayers, up to electrolyte concentrations of $10^{-3}M$, provided that proper corrections are made for the deficiencies in the stainless-steel electrodes. A general investigation of the electrokinetic effects under practical dyeing conditions is therefore in principle possible but must contend with the unavoidable sensitivity of the experimental results to the state of purity of the textile materials and to the experimental conditions.

A rigorous analysis of the results of such an investigation can not at the present time be made, so that caution is advisable in drawing theoretical conclusions from such work, particularly in respect of the mechanism of dyeing.

It is clear from the present measurements that the electroviscous effects are unlikely to be of importance in dyeing, except perhaps for the flow-processes within compact yarns, since this conclusion can be arrived at without the assistance of a mathematical model of the electrokinetic effects in assemblies of fibres.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. T. DAVIES & E. K. RIDEAL, «Interfacial Phenomena», Academic Press, New York and London, 1961.
- [2] J. TH. G. OVERBEEK, «Electrokinetic Phenomena» in «Colloid Science», Vol. I (Ed. KRUYT), Elsevier, 1952.
- [3] J. TH. G. OVERBEEK & P. W. O. WIJGA, Rec. Trav. chim. Pays-Bas *65*, 556 (1946).
- [4] S. M. NEALE & R. H. PETERS, Trans. Faraday Soc. *42*, 478 (1946).
- [5] J. S. STANLEY, J. physical. Chemistry *58*, 533 (1954).
- [6] C. E. MOSSMAN & S. G. MASON, Can. J. Chemistry *37*, 1153 (1959).
- [7] I. PROGOGINE, «Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes», Interscience, New York, 2nd Edn. 1961; S. R. DE GROOT & P. MAZUR, «Nonequilibrium Thermodynamics», North Holland Publ. Co., Amsterdam 1962; R. HAASE, «Thermodynamik der irreversiblen Prozesse», Dr.-Dietrich-Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1963.
- [8] M. VON STACKELBERG, W. KLING, W. BENZEL & F. WILKE, Kolloid-Zeitschr. *135*, 67 (1954).
- [9] K. J. VETTER, «Elektrochemische Kinetik», Springer-Verlag, Berlin 1961.
- [10] G. KORTÜM, «Lehrbuch der Elektrochemie», Verlag Chemie-GmbH, Weinheim 1962.
- [11] A. S. BUCHANAN & E. HEYMANN, J. Colloid. Sci. *4*, 157 (1949).
- [12] C. L. RICE & R. WHITEHEAD, J. physic. Chemistry *69*, 4017 (1965).
- [13] D. BURGREN & F. R. NAKACHE, J. physic. Chemistry *68*, 1084 (1964).
- [14] A. E. SCHEIDEGGER, «The Physics of Flow in Porous Media», University of Toronto Press, Toronto 1957.
- [15] B. OLOFSSON, «Grunderna för Textil Vätberedning», Svenska Textilforsknings-institutet, Göteborg 1962. – M. J. DENTON, J. Text. Inst. *54*, T. 406 (1963). – R. MCGREGOR, J. Soc. Dyers Col. *81*, 429 (1965).
- [16] G. J. BIEFER & S. G. MASON, Trans. Faraday Soc. *55*, 1239 (1959).
- [17] R. PARSONS, «Handbook of Electrochemical Constants», Butterworths, London 1959.
- [18] T. SUZAWA, Kogyo Kagaku Zasshi *63* (6), 1069 (1960); cf. Chem. Abstr. *60*, 10859f (1964).

258. Synthese von 2-O-Methyl-6-desoxy-D-allose (= D-Javose) und 4-O-Methyl-6-desoxy-D-allose¹⁾

Desoxyzucker, 40. Mitteilung²⁾

von St. Hoffmann, Ek. Weiss und T. Reichstein

(3. IX. 66)

Aus den Samen von *Antiaris toxicaria* LESCH. sind von MÜHLRADT *et al.* [2] u. a. zwei Cardenolidglykoside (Strophanthojavosid und Antiarojavosid) isoliert worden, in denen ein neuer Zucker, die Javose nachgewiesen wurde. Es ist dort wahrscheinlich gemacht worden, dass diesem Zucker die Struktur einer 2-O-Methyl-6-desoxy-D-allose (**8**) zukommt, wobei aber die Formel des 4-O-Methyl-Derivats **7** nicht völlig ausgeschlossen werden konnte. Hier wird über die Synthese dieser zwei Zucker berichtet, sowie über die Identifizierung der natürlichen D-Javose mit **8**.

Als Ausgangsmaterial diente das bekannte β -Methyl-6-desoxy-D-allopyranosid (**2**) [3] [4]. Beim Schütteln in Aceton mit wasserfreiem CuSO₄ und einer Spur H₂SO₄ [5] wurden zwei flüssige Acetonverbindungen **1** und **3** erhalten, die sich durch Dünnschichtchromatographie (Fig. 1) leicht unterscheiden und durch Chromatographie

¹⁾ Auszug aus der Diss. ST. HOFFMANN, Basel 1966.

²⁾ 39. Mitteilung: J. v. EUW & T. REICHSTEIN [1].