

Professor Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. Dr. rer. nat. h. c. Paul Duden
zu seinem 25. Dienstjubiläum in der I. G. Farbenindustrie A. G. am 2. Januar 1930.

Zugleich ein Beitrag zur Geschichte der chemischen Industrie.

Es ist nicht bloß ein äußerer Anlaß für die Würdigung eines Mannes bestimmend, der eine führende Stellung in der chemischen Industrie Mitteldeutschlands einnimmt und an den höchsten Platz der Vereinigung deutscher Chemiker der Praxis gestellt ist. Die Verbindung dieser beiden nach außen weithin sichtbaren und innerlich verantwortungsreichen Ämter ist Grund genug, um auch sonst der Persönlichkeit Prof. Dr. Duden zu gedenken.

Die Familie der Duden stammt vom Niederrhein her. Paul Duden's Vater, Konrad Duden, der kenntnisreiche Germanist und Schulmann, dessen Name jedem Deutschen schon von seiner Schulzeit her geläufig ist und durch die bekannte „Rechtschreibung der deutschen Sprache und der Fremdwörter“, den „Duden“, fast zum Sachwort geworden ist, hatte seine Heimat auf dem Gute Bossigt bei Wesel. 1829 geboren, blieb er bis zum Jahre 1869 in Niederdeutschland, nahm also die ganze Gewissenhaftigkeit und ruhige Bedachtsamkeit des bis zum äußersten pflichtbewußten Niedersachsen in sich auf. Von 1859 bis 1869 war er Gymnasiallehrer in der alten Westfalenstadt Soest, bis er 1869 als Gymnasialdirektor nach Schleiz versetzt wurde. In Soest ist auch Paul Duden im Jahre 1868 geboren, von wo er die angedeutete Wesensart seines Vaters mitnahm, die ihm bis heute, da er die Schwelle der 60er Jahre überschritten hat, sein Gepräge gibt. Seine Jugendzeit verlebte Paul Duden in der Nähe der alten Hersfelder Klosterschule, eines humanistischen Gymnasiums, wohin Konrad Duden als Leiter im Jahre 1876 berufen worden war. In den grauen Klostermauern sättigte sich Paul Duden mit humanistischem Geiste bis zu seinem Reifezeugnis. Trotzdem sein Vater noch sieben weitere Kinder zu versorgen hatte — für einen preußischen Beamten keine leichte Aufgabe —, bezog Paul Duden dennoch die Hohe Schule und zog Mitte der 80er Jahre zunächst in Marburg ein, um dort seinen Neigungen entsprechend Naturwissenschaft, in erster Linie Chemie, zu studieren, wofür er gerade an dem Orte einen gut bebauten Boden vorfand. Bald darauf ging er nach einem kurzen Aufenthalt in Genf bei Karl Graebe nach Würzburg zu Emil Fischer und Wilh. Wislicenus und kam endlich an die Hauptstätte seiner Tätigkeit, nach Jena, das sein späteres Wirken bestimmte. Es war die Zeit, da Knorr auf dem Höhepunkt seines Schaffens stand.



Schon mit seiner Dissertationsarbeit¹⁾ führte sich Duden vorteilhaft in Jena ein. Er zeigte darin („Beiträge zur Theorie der Pyrazolbildungen; Jena 1892“), daß „die Pyrazolbildung mit Hydrazinen eine allgemeine Reaktion ist für die Säuren der Formel: $RCH=CH-COOH$ “, und kondensierte mit Erfolg anstatt des Acetessigesters Zimtsäure, Crotonsäure, Malein- und Fumarsäure mit Phenylhydrazin, während Versuche mit Öl- und Elaidinsäure negativ verliefen.

Ein seltsames Spiel des Schicksals wollte es, daß diese Dissertationsarbeit des jungen Chemikers nach fast 25 Jahren wieder auflebte und fast in die Technik Eingang gefunden hätte. Es ist dies die Kondensation von Crotonsäure mit Phenylhydrazin zum entsprechenden Pyrazolon, die unter Umständen mit der üblichen Synthese aus Acetessigester den Wettbewerb hätte aufnehmen können. (S. Wacker DRP. 451 732; übertragen auf die I. G. Farbenindustrie A.-G.)

Hatten so Knorr und Duden die eine Seite der klassischen Acetessigesterkondensation auf andere Säuren übertragen, so ergab es sich folgerichtig, daß auch dem Hydrazin als der Muttersubstanz der Arylhydrazine Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Duden beschäftigte sich mit einer Bildungsweise des Hydrazins, das bis dahin nur über den Umweg über organische Stickstoffverbindungen gewonnen werden konnte. Es gelang ihm, aus dem Raschigschen Stickoxydkaliumsulfid durch vorsichtige Reduktion mit Amalgam in Eiswasser und unter Kühlung das Hydrazin zu erhalten, welches auch gut mit Benzaldehyd das leicht erkennbare Benzalazin und mit Schwefelsäure das Hydrazinsulfat vom Schmp. 256° lieferte²⁾. Schon in dieser Arbeit berichtet Duden in einer Fußnote, daß er sich mit M. Scharff mit der Bildung von Hydrazin durch Reduktion der leicht zugänglichen Nitrosoderivate des Hexamethylenamins beschäftigt habe. Am 20. Februar 1894 meldete er dieses Verfahren zum Patent an³⁾.

Die Reduktion der Nitrite hatte Duden zu einer interessanten Verbindung geführt, die schon lange

¹⁾ Diese Dissertationsarbeit fand ihren Niederschlag in einem gemeinsamen Bericht von Knorr und Duden (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 759 [1892], ferner 26, 103, 109 [1893]) und von Duden allein (S. 117).

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 3498 [1894].

³⁾ D. R. P. 80 466, Kl. 12.

wegen ihrer leichten Entstehungsweise und unaufgeklärten Konstitution zur Erforschung gereizt hatte. Im Jahre 1860 hatte nämlich Butlerow das Hexamethylenamin, das von Duden Hexamethylen-tetramin genannt wurde und seither diesen Namen trägt, gefunden, das von da ab die Chemiker lange beschäftigte. Die Konstitutionsermittlungen hatten aber geraume Zeit keinen Erfolg. Nur eine Reaktion: Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Hexamethylen-tetramin lieferte zwei interessante Spaltungsprodukte, das Dinitrosopentamethylen-tetramin und das Trimethylen-trinitrosamin, die von Gries und Harrow⁴⁾ und von Fr. Mayer^{4a)} untersucht wurden. Auf Grund der vorhandenen Versuchsergebnisse fanden nun Duden und Scharff Anhaltspunkte für eine Klarstellung des Aufbaues des Hexamethylen-tetramins⁵⁾. Es gelang ihnen, durch eine Reihe von geistreichen Versuchen eine Formel für das Hexamethylen-tetramin zu finden, die dem Cyclohexanring ähnlich gebaut ist, nur daß drei symmetrische CH₂-Gruppen durch drei Stickstoffatome ersetzt sind, deren freie dritte Valenzen durch drei endo-CH₂-Gruppen abgesättigt werden, welche mit ihren anderen Bindungen an einem zentralen Stickstoff hatten⁶⁾. Diese Formel, wonach sich das Hexamethylen-tetramin von einem Triazin mit einem zentralen Stickstoff ableiten würde, ist noch heute im wesentlichen unwiderlegt. Im Zusammenhang mit diesem Ergebnis steht eine weitere Arbeit von Duden und Scharff über die Einwirkung von Formaldehyd auf Methylamin bzw. Ammoniak⁷⁾.

Ebenso wie das damals unaufgeklärte Hexamethylen-tetramin lockte das bisher wenig bearbeitete Gebiet der aliphatischen Dinitroverbindungen den Spürsinn des Forschers. Zunächst erschien⁸⁾ eine Arbeit über das Dinitromethan, die zur Auffindung des bis dahin unbekannten freien Dinitromethans führte. Es wurden mehrere Salze dargestellt, das Silbersalz mit Jodmethyl behandelt und Isonitroseverbindungen gewonnen. Schließlich gelang es, den interessanten Körper mit Natriumamalgam zu reduzieren, wobei zwar nicht das Diaminomethan entstand, wohl aber die Methyl-azurolsäure. Durch Kupplung des Dinitromethans mit Diazobenzolsalzen entstand ein interessanter Körper, das Dinitromethan-bis-azobenzol. Diese bis dahin gewonnenen Erkenntnisse auf jungfräulichem, aliphatischem Gebiete gaben willkommene Gelegenheit, auf ihnen die Habilitationsschrift („Versuche zur Darstellung des Diamids und Diamidomethans“, Jena 1896) aufzubauen. Drei Jahre später, 1899, wurde Duden bereits zum Extraordinarius ernannt.

Noch bis zum Jahre 1905 aber beschäftigte er sich mit aliphatischen Dinitrokörpern. So stellte er mit seinem Mitarbeiter G. Ponnendorf⁹⁾ die aci-Dinitroalkohole dar, indem er auf die Alkalisalze der Isodinitromethane Alkohole einwirken ließ. Mit K. Bock und H. J. Reid übertrug er diese Reaktion von den Aldehyden auf die Aldehydammoniak und erhielt dabei Amino-aci-dinitroparaffine und deren Derivate. Ebenso ließ er¹⁰⁾ Nitromethane auf Methanoldimethylamin und Isonitrosoketone auf Methanoldipiperidin einwirken.

Das Hauptarbeitsgebiet aber während seiner Professorenzeit lag auf einem ganz anderen Gebiete, nämlich

auf dem der Terpene, Borneole und Campher. Schon im Jahre 1898 hat er mit Macintyre¹¹⁾ aus dem Aminocampher das Amidoborneol hergestellt. Mit W. Pritzkow stellte er noch einige Abkömmlinge des Aminocamphers, namentlich den Mono- und Dimethylaminocampher und das Mono- bzw. Dimethylaminoborneol dar¹²⁾.

Aus dem Aminoborneol erhielt Macintyre¹³⁾ dann das m-Chlorcamphenamin, das mit Alkali Camphenamin liefert. Dieses Camphenamin stellt seiner Konstitution nach, welche von den beiden Forschern aufgeklärt wurde, eine dem Vinylamin von Gabriel und Stelzner¹⁴⁾ analoge Verbindung dar. Bei dieser Gelegenheit fand Duden „eine zur Demonstration geeignete Erscheinung des chemischen Gleichgewichtes¹⁵⁾“. Die Natriumsalze der Benzolsulfamide des Camphenamins und ähnlicher Körper sind nämlich in alkalischen Flüssigkeiten nahezu unlöslich, während der gelöst bleibende Anteil sehr weitgehend hydrolytisch gespalten, und das freie Sulfamid in Äther sehr leicht löslich ist. Schüttelt man daher die Alkalisuspension dieser Benzolsulfamide mit Äther gut durch, so klärt sie sich, weil die gesamte Menge der Salze zerlegt und das Sulfamid herausgelöst wird. Die Bildung von Benzolsulfamiden primärer Basen, die oft zu Konstitutionsbestimmungen benutzt wurden, wendete Duden auch auf das Camphenamin an, wobei sich zeigte, daß ein gegen die Erwartung in verdünntem Alkali unlösliches Sulfamid entstand. Er suchte nun das Verhalten verschiedener Benzolsulfamide zu studieren und ihren Säurecharakter festzustellen, um Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, ob die Hinsberg'sche Reaktion (Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Amine) zu Konstitutionsbestimmungen ausreichend sei¹⁶⁾.

Die Morpholinuntersuchungen Knorrs veranlaßten Duden, auch in der Camphergruppe ähnliche Verbindungen aufzusuchen¹⁷⁾. Aber nicht bloß die Morpholin- sondern auch andere heterocyclische Verbindungen in der Terpen- und Campherreihe suchte Duden mit seinen Mitarbeitern zu gewinnen. Er dachte an Pyrazin-, Pyrrol- und Pyridinderivate dieser alicyclischen Verbindungen. Mit Pritzkow synthetisierte er tatsächlich aus Aminocampher das Dicamphenpyrazin¹⁸⁾, während er mit Heynsius ebenfalls aus dem Aminocampher mit Acetessigester bei Gegenwart von Natriumäthylat den α -2-Methylcamphenpyrrol-3-carbonsäure-ester erhielt. Die freie Säure spaltet beim Destillieren im Vakuum Kohlensäure ab und liefert das α -2-Methylcamphenpyrrol, das aber schon beim Stehen seiner mineralischen Lösung unter Bildung von Ammoniak und Acetonylisocampher glatt aufgespalten wird. Diese Entdeckung gab Anlaß zu einer Arbeit über „Eine eigentümliche Aufspaltung des Pyrrolringes¹⁹⁾“.

Als Frucht der Beschäftigung mit den Aminocamphern fiel für die Industrie das von Duden am 13. 11. 1903 angemeldete DRP. 160 103 ab, das ein Verfahren zur Darstellung von Bornylendiamin schützte.

Abseits von den bisher bearbeiteten Gebieten liegen zunächst zwei Arbeiten, die Duden und R. Freytag ausführte und die sich mit Reaktionen der Lävulinsäure befaßten. In der ersten²⁰⁾ wurde versucht, aus Lävulinsäure, Bromessigester und Zink das 2-Methyl-2-oxydi-

⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 2737 [1888].

^{4a)} Ebenda S. 2883.

⁵⁾ LIEBIGS Ann. 288, 218 [1895].

⁶⁾ LIEBIGS Ann. 288, 218 [1895].

⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 936 [1895].

⁸⁾ Ebenda 26, 3003 [1893]. ⁹⁾ Ebenda 38, 2031—2036 [1905].

¹⁰⁾ Ebenda 38, 2036—2044 [1905].

¹¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 1902—1904 [1898].

¹²⁾ Ebenda 32, 1538 [1899]. ¹³⁾ Ebenda 33, 481—483 [1900].

¹⁴⁾ Ebenda 28, 2929 [1895]. ¹⁵⁾ Ebenda 33, 483—484 [1900].

¹⁶⁾ Ebenda 33, 477—481 [1900].

¹⁷⁾ LIEBIGS Ann. 307, 187 [1899].

¹⁸⁾ Ebenda 307, 207—230 [1899].

¹⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 3054 [1901].

²⁰⁾ Ebenda 36, 953—954 [1903].

pinestersäurelacton zu gewinnen; in der zweiten wurde die Lävulinsäure mit Natriumäthylat behandelt und dabei wahrscheinlich der 4-Methyl-cyclo-pentadien-1-carbon-2-propionsäureester gewonnen, der dann Anlaß zur Entstehung weiterer Cyclopentadien-Abkömmlinge gab²¹⁾.

Schließlich suchte Duden mit R. Lemme das seit Knorr leicht zugängliche Acetylaceton zu reduzieren und gelangte dabei zu einem höheren Glykol, dem 2,5-Hexandiol, das leicht Wasser abspaltet und α - α' -Dimethyltetrahydrofurfuran liefert.

Trotz dieser vielseitigen Tätigkeit auf aliphatischem, alicyclischem und heterocyclischem Gebiete war Duden in seiner tiefgründigen Erfassung des Lehr- und Forschungsberufes noch nicht völlig befriedigt. Seinem Lehrer half er bei der Herausgabe einer als Manuskript gedruckten wertvollen „Anleitung zum Praktikum in der organischen Chemie, zusammengestellt von L. Knorr und Paul Duden“, die in den chemischen Laboratorien Jena unter und noch lange nach Knorrs Zeit eifrig benutzt wurde. Seine in Genf vertieften Kenntnisse in der französischen Sprache benutzte Duden zur Übersetzung eines chemischen Werkes ins Deutsche.

Instinktiv erkannte er auch die immer größer werdende Bedeutung der physikalischen Chemie zur Erfassung auch organisch-chemischer Probleme, und so ging er vorübergehend in seiner Privatdozentenzeit nach Göttingen, um sich bei Nernst die nötigen Grundlagen für diese Disziplin zu verschaffen. Vielleicht hätte er auch auf einem Grenzgebiete zwischen Physik und organischer Chemie eine lohnende Forscherbetätigung gefunden, wenn ihn nicht ein ehrenvoller Ruf aus seinem Lehramt herausgezogen hätte, der ihn vor ganz neue Aufgaben stellte.

Die Beziehungen der Höchster Farbwerke zu Jena bestanden schon seit dem denkwürdigen Tage, da Knorr der Firma Meister Lucius und Brüning sein Antipyrin angeboten hatte, das den Grundstein zur überragenden Bedeutung der Farbwerke auf dem Gebiete der Herstellung synthetischer Heilmittel legte. Nicht nur, daß eine ganze Anzahl von Nachfolgern aus der Antipyrinreihe entstand (Pyramidon, Melubrin, Novalgin, Gardan, Compral usw.), Knorr versorgte Höchst auch mit tüchtigen Mitarbeitern, die immer wieder auf Jena zurückwiesen. Da auch der nachmalige Leiter der Höchster Farbwerke, Dr. Herbert von Meister, Schüler Knorrs gewesen war, und die Hochblüte der damaligen organisch-chemischen Industrie noch einen bedeutenden Leiter für die wissenschaftlichen Laboratorien der Farbwerke gebieterisch forderte, so war es naheliegend, daß man auf die Wahl Dudens verfiel, der am 1. Januar 1905 in die Dienste der Farbwerke Höchst trat, um von da an durch 25 Jahre seine ganzen Kräfte diesem einen Grundpfeiler der späteren I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft und dieser selbst zu widmen und dabei aus einem reinen Wissenschaftler zu einem überragenden Manne der Technik und Wirtschaft zu werden. Zunächst im Azofarbenbetrieb, dessen Leitung ihm übertragen wurde, wissenschaftlich und organisatorisch sich betätigend, wurde er kurze Zeit vor dem Kriege auf ein Arbeitsfeld gedrängt, das für seine Kenntnisse in der physikalischen Chemie äußerst ergiebige Betätigungsmöglichkeiten bot. So groß die Erfolge auch waren, die man etwa bis zum Jahre 1910 auf dem Gebiete der Farbstoffe, synthetischen Heilmittel, photographischen Produkte und ähnlichem, also im wesentlichen in der organisch-chemischen Feinindustrie, erzielte, so weit die an-

organische chemische Schwerindustrie bereits eine überragende Stellung eingenommen hatte, so war die organisch-chemische Schwerindustrie etwas dahinter zurückgeblieben. Im Zusammenhang mit dem Aufblühen der Carbid- und Kalkstickstoffindustrie ergab sich unmittelbar die Notwendigkeit, der anorganischen auch eine organische Schwerindustrie gegenüberzustellen. Den unermesslichen Wert der Katalysatoren für den Aufbau unserer wichtigsten anorganischen Chemikalien hatte man namentlich in der Schwefelsäureindustrie und bei der Gewinnung von Stickstoffverbindungen und Düngemitteln längst erkannt. Kein Wunder, daß man auch die schon bestehenden Ansätze zur Verwendung von Katalysatoren für organische Synthesen im großen weiter verfolgte und nun diesen Synthesen einen größeren Raum zu gewähren suchte. Der erste rein synthetisch im großen gewonnene Kohlenwasserstoff war im Acetylen gegeben, dessen bedeutende Reaktionsfähigkeit die Aufmerksamkeit der „Katalytiker“ zunächst fesselte. Duden, dem im Laufe der Jahre außer dem Azofarbenbetrieb noch die technische und organisatorische Überwachung der Carbid- und Kalkstickstoffwerke in Knapsack zugewiesen worden war, kam dort mit dem Acetylenbetrieb in unmittelbare Berührung, und so ergab es sich von selbst, daß er im Verein mit seinen von ihm vorzüglich ausgesuchten Mitarbeitern die schon früher versuchten Synthesen des Acetaldehyds und der Essigsäure aus Acetylen in großzügig angelegten Klein- und Großbetriebsversuchen der praktischen Verwirklichung näher brachte. Im Wissenschaftlichen wie im Wirtschaftlichen hatte er dabei auf der ganzen Linie Erfolg. Er gründete das katalytische Laboratorium des Werkes, das nunmehr eine Anzahl von Chemikern beschäftigt, die sich ausschließlich mit dem Ausbau katalytisch-organischer Reaktionen befassen. Er rief die große Essigsäure- und Acetonfabrik ins Leben, die nicht nur den Bedarf der I. G. befriedigte, sondern auch im Zusammenhang mit ähnlichen Erfolgen (Methylalkohol) der anderen Werke der I. G. Farbenindustrie A.-G., in die Holzverkohlungsindustrie, ja in die amerikanische, wie in die Wirtschaft waldreicher Länder einen durchgreifenden Umschwung brachte. Duden blieb bei Aldehyd, Aceton und Essigsäure nicht stehen; die Ester der Essigsäure erwiesen sich als hervorragende Lösungs- und Weichmachungsmittel, so entwickelte sich automatisch in Verbindung mit den Fabrikationsergebnissen anderer Werke der I. G. eine Lösungsmittelindustrie, die heute eine stattliche Rolle spielt. Auch auf das Alkoholmonopol übte die leichte Zugänglichkeit der synthetischen Essigsäure ihre Wirkung aus. Die Fabrikation des Indigos wurde auf eine unabhängige Grundlage gestellt, da man für die Chloressigsäure von der Holzessigsäure frei wurde. Nicht zuletzt spürte die Kunstseidenindustrie den Erfolg dieser Synthese, da durch die Selbstherstellung der synthetischen Essigsäure die Gewinnung der Acetylcellulose vertikal auf die Selbstproduktion des Rohstoffes aufgebaut wurde. Es ist selbstverständlich, daß die wichtigen Probleme, welche die übrigen Werke der I. G. zu beschäftigen begannen, so daß ihr Schwerpunkt auch auf organischem Gebiete immer mehr von der Fein- nach der Großindustrie verlegt wurde, das Höchster Werk in technischer Hinsicht automatisch berührten. Der von Duden und seinen Mitarbeitern geleitete große Essigsäure-, Aceton- und Lösungsmittelbetrieb erlangte namentlich in der Kriegszeit grundlegende Bedeutung, da er wesentliche Mengen von Aceton zu bewältigen hatte, die beim Herstellungsprozeß des rauchlosen Pulvers verwendet wurden.

²¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 944–952 [1903].

So ist denn Duden, sich rein wissenschaftlich fortastend, mitten hinein in die große Aktivität eines wirtschaftlichen Raumes gestellt worden, die nicht nur ihn selbst und seine Mitarbeiter fortriß, sondern auch wesentlich zur Umgruppierung deutscher Wirtschaft beitrug. Es war daher nur folgerichtig, daß Duden in stetiger Entwicklung ziemlich rasch in den Vorstand eintrat und nach der vollkommenen Verschmelzung der einzelnen I. G.-Werke und dem Übertritt von Geh.-Rat. Dr. A. Hauser in den Verwaltungsrat der neuen Firma den Vorsitz im Direktorium des Werkes Höchst der I. G. Farbenindustrie A.-G. übernahm. Da aber das Werk Höchst das größte an der Rhein-Main-Linie von Biebrich bis Gersthofen ist, so wurde er auch an die Spitze der Betriebsgemeinschaft Mittelrhein gestellt und behielt außerdem noch seine überwachende Tätigkeit in Knapsack bei.

Eine solche Persönlichkeit mit dieser stillen, aber vorwärtsdrängenden Tatkraft, diesem reichen Wissen, mit ihren reichen Erfahrungen und der Fähigkeit des Überschauens wurde auch außerhalb seines eigentlichen Wirkens begehrt. So ist Duden heute der Vorsitzende der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, Mitglied des Gesamtausschusses des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands und vieler anderer Gremien. Uns aber steht er besonders nahe, da er der Vorsitzende unseres Vereins ist und sich damit auch äußerlich als Führer der in der angewandten Chemie wirkenden geistigen Kräfte erweist.

Stets hat er den Zusammenhang mit der Alma mater aufrechterhalten. Unser Bruderverein, die „Deutsche Chemische Gesellschaft“, hat ihn längst (1925—1927) als auswärtiges Ausschußmitglied berufen. Mit der Landes-Universität der Provinz Hessen-Nassau, die gleichzeitig die Stätte seiner ersten Schritte in die Wissenschaft war, mit Marburg, ist er innig verknüpft. Er ist der Vorsitzende der Ortsgruppe Höchst a. M. des Universitätsbundes Marburg, der Hochschule, die ihn zum Ehrensenator ernannt hat. Die Technische Hochschule in Berlin würdigte sein Schaffen, indem sie ihm die Würde eines Dr.-Ing. e. h. verlieh.

Duden trat in seiner vornehmen Zurückhaltung nicht oft an das grelle Tageslicht. Wo er aber etwas zu sagen hat, da ist seine Rede schlicht und klar und entbehrt nicht eines warmen Tones. Dies zeigte sich vor gar nicht langer Zeit anlässlich der Gedächtnisfeier zu Ehren Karl Graebes. Die daselbst gehaltene Festrede bildet einen Auszug aus dem von P. Duden und H. Döcker verfaßten Nachruf auf Karl Graebe²²⁾.

Rüstig, in völlig ungebrochener Frische, wegen seines feinen, verbindlichen und gütigen Wesens geachtet und verehrt von seinen Auftraggebern und Mitarbeitern, seien es Beamte, Angestellte und Arbeiter, geschätzt von seinen Freunden, so steht der Gefeierte aufrecht in den Sielen.

[A. 5.]

E. Bryk, Höchst.

²²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61 A, 9—46 [1928].

Studien über Viscose. IV.¹⁾

Über die Ursache der Abhängigkeit des Querschnittes des Viscosefadens von der Zusammensetzung des Fällbades.

Von Prof. Dr. A. LOTTERMOSER und CARL SCHIEL²⁾.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Farben- und Textilchemie auf der 42. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau am 24. Mai 1929.

(Eingeg. 25. Oktober 1929.)

Der bei der Koagulation der Viscoselösung im Fällbad entstehende Faden hat einen mit der Zusammensetzung des Fällbades wechselnden Querschnitt. Da der Querschnitt des fertigen Fadens für seine Beurteilung von großer Bedeutung ist, unternahmen wir es, die Frage, warum der Viscoseseidenfaden einen um so unregelmäßigeren Querschnitt hat, je höher der Gehalt des Müllerbades an Natriumsulfat ist³⁾, durch Messungen des osmotischen Druckes von Viscoselösungen und Fällbädern wechselnder Zusammensetzung zu klären.

Stellt man einen mit Viscoselösung gefüllten porösen Tonzylinder in ein Fällbad, so schrumpft die Viscose während der langsam von außen nach innen fortschreitenden Koagulation unter Abgabe von Flüssigkeit an das Fällbad. Man kann diese Erscheinung nur so deuten, daß der zunächst entstehende Viscoseschlauch als halbdurchlässige Membran fungiert, und der höhere osmotische Druck des Fällbades gegenüber der Viscose eine Wanderung der Flüssigkeit aus dem Inneren des Schlauches nach außen bewirkt, wodurch eine Schrumpfung des Schlauches eintritt. Eine Änderung der Elektrolytenkonzentration im Fällbad muß dann natürlich eine Erhöhung bzw. Erniedrigung des osmotischen Druckes und damit der Schrumpfung oder m. a. W. eine Veränderung des Querschnittes des entstehenden Fadens zur Folge haben. Diese Verhältnisse wurden näher studiert mit Hilfe einer Apparatur (Abb. 1), die im wesentlichen aus einer

porösen Tonzelle bestand, welche durch einen luftdicht schließenden Gummistopfen mit einem Quecksilbermanometer verbunden war. Die Zelle wurde mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt, mit dem Manometer verbunden und in ein Gefäß mit reinem Wasser gesetzt. Der Meniskus des Quecksilbers im Manometer beginnt nun sofort zu steigen, und die bei konstanter Temperatur erzielte „maximale Steighöhe“ ist ein Maß für die osmotische Kraft der Lösung. Natürlich wird auf diese Weise nicht der absolute osmotische Druck gemessen — die poröse Wand stellt ja keine ideale halbdurchlässige Membran dar —, sondern nur relative Werte, die aber dem wahren osmotischen Druck etwa proportional sind.

Bestimmt man nun die maximale Steighöhe von Fällbädern mit von 0 bis 19,5% steigendem Gehalt an halbgelöster Säure und von 19,5—0% abnehmendem Gehalt an freier Schwefelsäure, also mit dem stets gleichen Gehalt an titrierbarer Säure, so erhält man eine mit zunehmendem Gehalt an NaHSO₄ steil ansteigende Kurve

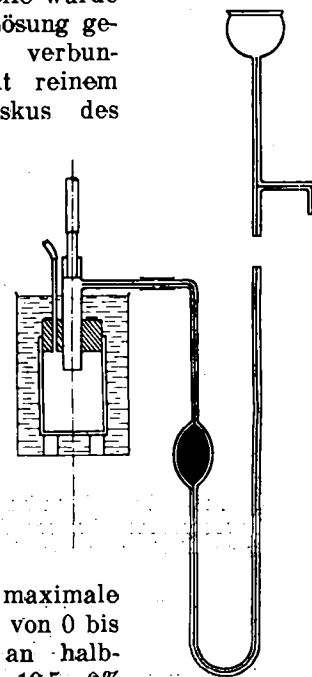


Abb. 1.

¹⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 1151 [1929] u. 43, 16 [1930].

²⁾ Auszug aus der Diplomarbeit Carl Schiel.

³⁾ A. Herzog, Textile Forschung 8, Heft 3 [Dez. 1926].