

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 Graebe<sup>22)</sup>.

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.

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

## Studien über Viscose. IV.<sup>1)</sup>

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

Von Prof. Dr. A. LOTTERMOSER und CARL SCHIEL<sup>2)</sup>.

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 ist<sup>3)</sup>, 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 NaHSO<sub>4</sub> steil ansteigende Kurve

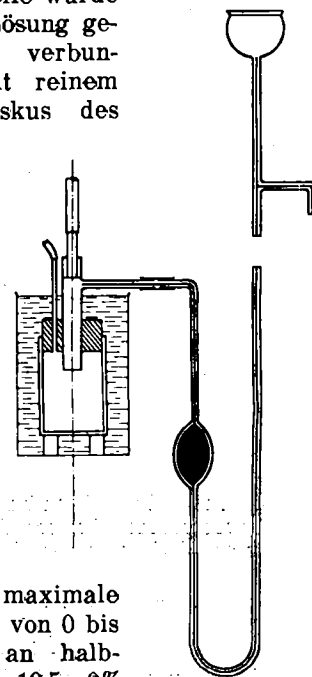


Abb. 1.

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

<sup>2)</sup> Auszug aus der Diplomarbeit Carl Schiel.

<sup>3)</sup> A. Herzog, Textile Forschung 8, Heft 3 [Dez. 1926].

(s. Abb. 2). Dasselbe Bild ergibt sich selbstverständlich auch dann, wenn man eine 19,5%ige Säure mit so lange steigenden Mengen Natriumsulfat versetzt, bis das Verhältnis  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = 2 \text{NaHSO}_4$  erreicht ist. Bemerkenswert ist, daß derselbe Versuch mit einer 13,4%igen Säure (wie sie in der Technik Verwendung findet) und einem die zur quantitativen Bildung von  $\text{NaHSO}_4$  notwendige Menge überschreitenden Zusatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eine Kurve des osmotischen Druckes liefert, welche an der Stelle, wo die Säure gerade halb abgesättigt ist, einen Umkehrpunkt aufweist (s. Abb. 3). In Abb. 4 endlich ist der osmotische Druck von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. Auch hier fällt der steile Anstieg des osmotischen Druckes mit zunehmender  $\text{NaHSO}_4$ -Konzentration auf.

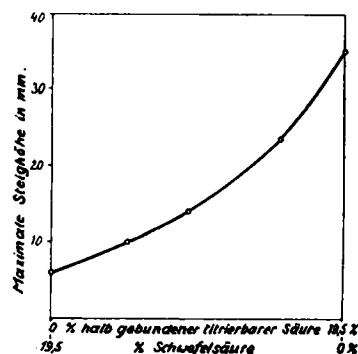


Abb. 2. Maximale Steighöhe von Müllerbädern, bestehend aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{NaHSO}_4$ -Gemischen wechselnder Zusammensetzung, aber konst. Gehalts an titrierbarer Säure.

Der osmotische Druck von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. Auch hier fällt der steile Anstieg des osmotischen Druckes mit zunehmender  $\text{NaHSO}_4$ -Konzentration auf.

Schließlich untersuchten wir noch den osmotischen Druck von Viscoselösungen. Unter Verwendung derselben Apparatur wurde eine Tonzelle mit 7%iger, drei Tage vorgereifter Viscoselösung gefüllt und als Außenflüssigkeit Wasser genommen. Dabei zeigte sich, daß nach dem Anschließen an das Manometerrohr der sieben- bis achtfache Betrag der in derselben Zeit erzielten Steighöhe eines Müllerbades erreicht wurde. Wählten wir als Außenflüssigkeit Müllerbad, so stieg die Flüssigkeitssäule im Manometerrohr zwar sofort, die Viscose wurde jedoch durch das eindiffundierende Müllerbad unter Gasentwicklung zersetzt. Klarer wurde das Bild der hier herrschenden Druckverhältnisse, als wir

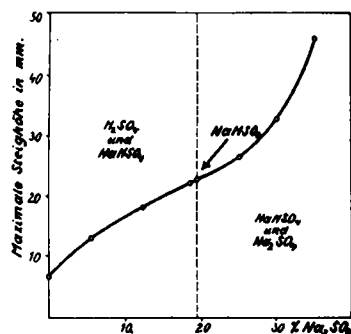


Abb. 3. Maximale Steighöhe von Müllerbädern bei konst. Gehalt an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (= 13,4%) und steigender Konzentration an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Flüssigkeitssäule im Manometerrohr zwar sofort, die Viscose wurde jedoch durch das eindiffundierende Müllerbad unter Gasentwicklung zersetzt. Klarer wurde das Bild der hier herrschenden Druckverhältnisse, als wir

die mit Wasser getränkte Tonzelle mit Müllerbad füllen und als Außenflüssigkeit Viscoselösung wählen. Bei dieser umgekehrten Anordnung fiel der Meniskus im Manometer zunächst stark, um dann über den ursprünglichen Nullpunkt hinaus zu steigen. Der anfänglich überwiegende osmotische Druck der Viscoselösung sinkt demnach schließlich unter den Druck des Müllerbades. Wurde die Tonzelle bei der gleichen Anordnung mit dem Fällbad getränkt, so stieg die Flüssigkeit im Manometer von Anfang an.

Der osmotische Druck einer Viscoselösung, der gegen Wasser größer ist als der eines Müllerbades, sinkt unter den des Fällbades, sobald bei Berührung der beiden Lösungen Koagulation der Viscose eintritt, wie ja ganz allgemein der osmotische Druck von Hydrosolen durch fällende Elektrolyte herabgesetzt, durch quellungsfördernde erhöht wird.

Die zu untersuchende Frage, warum der Querschnitt des Viscoseseidenfadens um so unregelmäßiger ausfällt, je mehr  $\text{NaHSO}_4$  das Fällbad enthält, ist nach obigen Untersuchungsergebnissen nunmehr leicht beantwortet: Um den in das Fällbad eintretenden Viscosefaden bildet sich sofort eine Schicht ausgefällter Cellulose, die eine mehr oder weniger semipermeable Wand darstellt. Man hat also einen mit Viscoselösung gefüllten, im Fällbad hängenden Celluloseschlauch vor sich. Der osmotische Druck der im Innern des Schlauches befindlichen Viscoselösung sinkt unter dem koagulierenden Einfluß des Fällungsmittels, und der hohe osmotische Druck des Fällbades verursacht die Wanderung von Flüssigkeit aus dem Schlauchinnern nach außen, wodurch der Schlauch zusammengepreßt wird. Da mit steigendem  $\text{NaHSO}_4$ -Gehalt der osmotische Druck des Fällbades steil ansteigt, ist klar, daß der Unterdruck im Viscoseschlauch um so größer werden und die Zusammenpressung des Fadens um so stärker in die Erscheinung treten muß, je mehr  $\text{NaHSO}_4$  das Fällbad enthält. Der Vorgang wird noch dadurch begünstigt, daß die Porosität des Celluloseschlauches mit höherem Gehalt des Fällbades an  $\text{NaHSO}_4$  zunimmt. Selbstverständlich behält der Faden nach dem vollkommenen Erstarren seine unregelmäßige Gestalt bei.

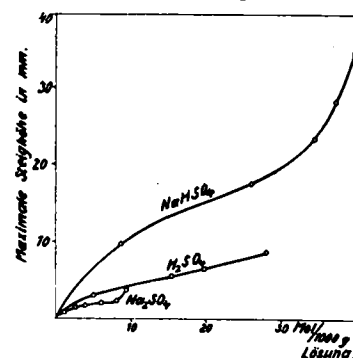


Abb. 4. Maximale Steighöhe von Lösungen von steigendem Gehalt an  $\text{NaHSO}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Der osmotische Druck der im Innern des Schlauches befindlichen Viscoselösung sinkt unter dem koagulierenden Einfluß des Fällungsmittels, und der hohe osmotische Druck des Fällbades verursacht die Wanderung von Flüssigkeit aus dem Schlauchinnern nach außen, wodurch der Schlauch zusammengepreßt wird. Da mit steigendem  $\text{NaHSO}_4$ -Gehalt der osmotische Druck des Fällbades steil ansteigt, ist klar, daß der Unterdruck im Viscoseschlauch um so größer werden und die Zusammenpressung des Fadens um so stärker in die Erscheinung treten muß, je mehr  $\text{NaHSO}_4$  das Fällbad enthält. Der Vorgang wird noch dadurch begünstigt, daß die Porosität des Celluloseschlauches mit höherem Gehalt des Fällbades an  $\text{NaHSO}_4$  zunimmt. Selbstverständlich behält der Faden nach dem vollkommenen Erstarren seine unregelmäßige Gestalt bei.

[A. 168.]

## Die Fortschritte der organischen Chemie 1924—1928. II.

Von Dr. ERICH LEHMANN,

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 4. November 1929.)

Fortsetzung aus Heft 3, S. 66.

### B. Spezieller Teil.

#### I. Aliphatische Reihe.

4. Oxy-Oxo-Verbindungen (Zuckergruppe): c) Tri- und Tetrasaccharide. Melezitose. Raffinose. Andere Trisaccharide. Tetrasaccharide. d) Polysaccharide. Allgemeines. Cellulose und Hemicellulosen (Cellulose, Celluloseester, Celluloseäther, Hemicellulosen). Chitin. Lignin und Huminsäuren. Stärke, Glykogen und Dextrine. Inulin. Lichenin. e) Glykoside. Konstitutionsaufklärungen. Synthesen.

#### c) Tri- und Tetrasaccharide.

##### Melezitose.

G. Zemplén und Mitarbeiter<sup>177)</sup> stellen auf Grund der Ergebnisse der Hydrolyse, der Methylierung und

<sup>177)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2230, 2539; Chem. Ztrbl. 26, II, 2561; vgl. R. Kuhn, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1655; Chem. Ztrbl. 26, II, 2661.

des oxydativen Abbaus der Melezitose fest, daß Turanose, die als erste Stufe der Hydrolyse von Melezitose entsteht, unter der Berücksichtigung, daß der Rohrzucker nach Haworth<sup>178)</sup> 2,5-Fructose enthält, eine <1,5>Glykosido-6-<2,5>fructose (I) ist. Der Melezitose

<sup>178)</sup> Journ. chem. Soc. London 127, 2230; Chem. Ztrbl. 26, II, 2561.