

sondere beim Menschen, ohne sehr unangenehme oder vielleicht sogar folgenschwere Nebenwirkungen möglich sein wird, muß erst eine, vielleicht nicht allzu ferne Zukunft lehren. Das ovulationshemmende Hormon des Gelbkörpers berechtigt am ehesten zu Hoffnungen, seine Verabfolgung würde einen Zustand herbeiführen, wie er bei Mensch und Tier beim Corpus luteum persistens, bei dem gleichfalls Sterilität besteht, vorkommt. Ob die damit verbundene Amenorrhoe nicht doch sehr unangenehme Nebenwirkungen zeitigt, muß abgewartet werden. Das gleiche gilt für Prolan B, dessen Wirkung auf dem Umweg über die Luteinisierung der Eierstöcke die gleiche sein muß. Die Verwendung großer Dosen von Prolan A dürfte praktisch nicht in Frage kommen, ebensowenig die Benutzung des Evanschen Wachstumshormons.

Auf die zum Teil noch sehr unklaren Beziehungen der Geschlechtsdrüsen zu weiteren innersekretorischen Organen (Thymus, Nebenniere, Pankreas, Schilddrüse usw.) soll hier nicht eingegangen werden, wenngleich zweifellos auch hier Möglichkeiten bestehen, durch Störung des hormonalen Gleichgewichts Sterilität auszulösen.

Wir haben bislang immer nur die Erzeugung von Sterilität beim Weibchen im Auge gehabt und die prinzipiell gleichen Möglichkeiten beim Männchen nicht erörtert; dies deshalb, weil unsere Kenntnisse hier noch äußerst mangelhaft sind. Es scheint zwar, daß bestimmte Hormone der Hypophyse auch hier Sterilität bewirken könnten (Borst und Gostimirović). Die eigenen Hormone des Hodens sind noch viel zu wenig bekannt, um Positives von ihnen für unsere Fragestellung berichten zu können. Eine Möglichkeit der Erzeugung von Sterilität ist jedoch gerade beim Männchen bekannt. Zufuhr von Follikelhormon in großen Dosen verhindert die Samenreifung und führt damit zu Sterilität, wie Laqueur und Steinach zeigen konnten. Ob eine ähnliche Wirkung auch beim Hormon des Gelbkörpers kommt, ist meines Wissens nicht bekannt. Wir sehen hier eine Möglichkeit, durch Zufuhr des andersgeschlechtlichen Hormons die Tätigkeit der Keimdrüse hemmend zu beeinflussen. Eine ähnliche Wirkung wird sicherlich mit Hodenhormon beim Weibchen zu erzielen sein.

Wir haben also gesehen, daß der verwickelte, die generativen Funktionen des Organismus regelnde innersekretorische Apparat relativ leicht zu stören ist. Ein Urteil über die praktische Anwendbarkeit der hier skizzierten Möglichkeiten, insbesondere am Menschen, abzugeben, fällt derzeit sehr schwer. Wir müssen jedoch, wie das Tailor auf dem internationalen Kongreß für Geburtenregelung in Zürich 1930 getan hat, mit Nachdruck an die Möglichkeit, ja Wahrscheinlichkeit, von zum Teil sicher gefährlichen Nebenwirkungen denken. Daß diese Nebenwirkungen vielleicht zum großen Teil mehr auf psychischem Gebiet liegen, macht ihre Auffindung im Tierexperiment unmöglich und erhöht die Verantwortung bei der Übertragung solcher Versuche auf den Menschen. Wie weit das von Haberlandt in Aussicht gestellte Präparat „Infecundin“ den Erwartungen des Autors entsprechen wird, bleibt demnach abzuwarten.

[A. 14.]

## Literatur.

Allen, Journ. Amer. med. Assoc. 1923. — Allen u. Doisy, Amer. Journ. Physiol. 69 [1924]. — Doisy, ebenda 90, 329. — Journ. biol. Chemistry 1924. — Aschheim u. Zondek, Klin. Wchschr. 1928, 1405, 1453. — Borst u. Gostimirović, Münch. med. Wchschr. 1930, 473, 1536. Dtsch. med. Wchschr. 1930, Nr. 27, 1931, 19. — Butenandt, Naturwiss. 1929, 879. Dtsch. med. Wchschr. 1929, 2171. Habilitationschrift Göttingen 1930. — Corner u. Allen, Amer. Journ. Physiol. 88, 326, 340. — Dohrn, Faure, Poll u. Blotevogel, Med. Klin. 1926, 1417. — Evans, Anat. Rec. 23 [1922], 32 [1926]. — Haberlandt, Klin. Wchschr. 1923, 1938. Münch. med. Wchschr. 1921, 49; 1927, 1112; 1930, 2064. Pflügers Arch. Physiol. 194, 235; 202, 1; 216, 525. — Höhlgeweg, Vortrag am internat. Kongreß f. Sexualforsch. in London 1930. — Kennedy, Quart. Journ. of exp. physiol. 1925, 103. — Klauberg, Ztrbl. f. Gynäk. 1930, 7. — Knaus, Pflügers Arch. Physiol. 203, 294. — Kowacs, Amer. Journ. of obstetric. a. Gynecol. 1925, 232. — Laqueur u. Mitarbeiter, Dtsch. med. Wchschr. 1926, 4, 52. Münch. med. Wchschr. 1927, 2045. — Loeb, Dtsch. med. Wchschr. 1911, 17. — Löwe, Lange u. Faure, Klin. Wchschr. 1925, 1407. Dtsch. med. Wchschr. 1926, 310, 559. — Marrian, Biochemical Journ. 1930, 435, 1021. — Steinach u. Mitarbeiter, Pflügers Arch. Physiol. 219, 306, 325. — Wieland, Straub u. Dörmüller, Ztschr. physikal. Chem. 186, 97. — Zondek, Klin. Wchschr. 1930, Nr. 6 u. 26. Monatsschr. f. Geburts- hilfe 1927.

## Die partielle alkalische Verseifung der Acetatseide als Vorbehandlung zum Färben.

Von Dipl.-Ing. W. COLTOF, Prof. Dr. H. I. WATERMAN und I. G. WOLF,  
Laboratorium für chemische Technologie der Technischen Hochschule Delft.

(Eingeg. 31. Dezember 1930.)

Bekanntlich standen die Schwierigkeiten, die die Acetatseide beim Färben verursachte, ihrer Anwendung früher im Wege. Hierauf beziehen sich die britischen Patentschriften 169 741 (29. September 1921), 175 486 (23. Februar 1922) und 176 034 (28. Februar 1922) der British Cellulose and Chemical Manufacturing Company Ltd., welche die Acetatseide in verschiedener Weise einer alkalischen Verseifung an der Oberfläche unterwerfen und empfehlen, dem Verseifungsmittel, gelöstem Natriumhydroxyd, Natriumacetat zuzusetzen, welches den Gang des Prozesses günstig beeinflussen soll.

Man erhält in der Weise eine vorbehandelte Acetatseidefaser mit Baumwollfarben und mit Farbstoffen, die sich färben läßt, die für andere Kunstseiden geeignet sind<sup>1)</sup>.

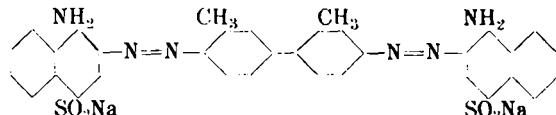
<sup>1)</sup> Siehe z. B. C. E. Mullin, Acetate Silk and its Dyes, S. 256, New York 1927.

Im folgenden beschreiben wir Versuche, die unseren Einblick in das Wesen der partiellen alkalischen Verseifung der Acetatseide und der Färbung des so erhaltenen Produktes vertieft haben.

Der Freundlichkeit der British Celanese Ltd. verdanken wir ein Fasermaterial mit einem Essigsäuregehalt von 54,1%<sup>2)</sup>). Als für unsern Zweck geeigneten Farbstoff wählten wir das Benzopurpurin 4B<sup>3)</sup>:

<sup>2)</sup> Bestimmt von einem von uns (C.) durch alkalische Verseifung in acetonischer Lösung und durch Elementaranalyse; der Wert gilt für die gewaschene und trockene Seide. Unter „Essigsäuregehalt“ ist zu verstehen der Gehalt an  $\text{OOCCH}_3$ , berechnet als  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , obwohl die Essigsäure tatsächlich nicht als solche anwesend ist. Wir haben aber diesen Ausdruck dem exakteren „Acetylgehalt“ vorgezogen, weil ersterer in der Literatur der gebräuchlichere ist und durch das Molekulargewicht 60 (statt 43) bei gleicher Anzahl der Dezimale eine genauere Angabe des Veresterungsgrades ermöglicht.

<sup>3)</sup> Dieser Farbstoff färbt die unverseifte Acetatseide nicht an.



### Vorbehandlung.

Die Seide wurde in Form kleiner Stränge (Gewicht ungefähr 1 g) gebracht und die Faserenden durch einen Knoten vereint (Länge des geknüpften Stranges 30 cm). Der alkalischen Verseifung und folgenden Färbung mit Benzopurpurin ging immer eine Waschung der Stränge mit einer  $\frac{1}{2}\%$ igen Lösung von Marseiller Seife voraus.

### Normalisierung der Vorbehandlung, Verseifung und Färbung.

Die Behandlungen mit Marseiller Seife, NaOH-Natriumacetat-Lösung und Benzopurpurin 4B-Lösung wurden derart ausgeführt, daß die an einem rotierenden gläsernen Zylinder aufgehängten Stränge regelmäßig (Geschwindigkeit 406 cm pro min) in einem Becherglas bewegt wurden, das gefüllt war mit etwa 150 cm<sup>3</sup> der betreffenden Lösung, wobei ungefähr die Hälfte des Stranges in die Flüssigkeit tauchte. Zwecks Konstanterhaltung der Temperatur stellten wir die Lösung in ein Wasserbad. Weiterhin war es von großer Wichtigkeit, die Behandlungen mit Lauge und mit der Färbeflüssigkeit bei konstantem Niveau auszuführen, weil sonst die Temperatur von 60 oder 70°, wobei meistens gearbeitet wurde, Konzentrationszunahme durch Verdunstung bewirkt hätte. Um dies zu verhüten, benutzten wir ein gläsernes Heber-Schwimmer-System, wie es in Abb. 1 angegeben ist. Wesentlich ist hier die kleine Kugel am oberen Ende des Schwimmers: diese berührt nämlich die konische Öffnung des Hebers, auch wenn der Schwimmer ein wenig schief steht, und schließt diese Öffnung immer gut ab, ohne jeweils am Heber zu haften. Die Behandlung mit Marseiller Seife, welche hauptsächlich zur Reinigung der Stränge diente, geschah meistens 15 min lang bei 60°, worauf dreimal mit destilliertem Wasser von 60° 5 min gewaschen wurde. Die Trocknung erfolgte zuerst an der Luft, mit Nachtrocknung im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium bis zum konstanten Gewicht, was mindestens drei Tage erforderte. Vor dem Öffnen

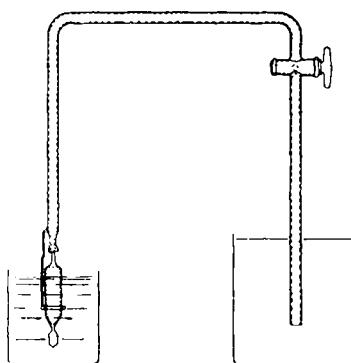


Abb. 1.

des Exsikkators wurde mittels Chlorcalcium getrocknete Luft in diesen hereingelassen. Zwecks Zeitersparung wurde später die während einer Nacht an der Luft vorgetrocknete Seide in einem kleinen, an beiden Enden mit Hähnen versehenen Apparat, durch welchen trockene Luft geleitet wurde und der in ein auf 40° erwärmtes Öfchen gestellt war, bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Jeder Trockenapparat bestand aus zwei aufeinander geschliffenen Teilen, so daß der Seidenstrang bequem aus- und eingeschoben werden konnte. Dreistündige Trocknung in diesen Apparaten stellte sich bei unseren Versuchen immer als genügend heraus, um konstantes Gewicht zu erhalten. Eine zweite Behandlung mit Marseiller Seife verursachte praktisch keinen Gewichtsverlust mehr.

### Beispiele einer Behandlung mit Lauge.

Ein bis zum konstanten Gewicht getrockneter, mit Seife gewaschener Strang, 1 g wiegend, wird in einem Bad, zusammengesetzt aus  $p$  cm<sup>3</sup> normaler Natronlauge und  $p$  Gramm Natriumacetat, mit ausgekochtem destilliertem Wasser auf 150 cm<sup>3</sup> verdünnt, bei konstanter Temperatur, z. B. 60°, behandelt. Der Strang wird zuletzt dreimal mit destilliertem Wasser von 60°, jedesmal während 5 min, gewaschen. Bei späteren Versuchen, wo die Temperatur der Verseifung mit NaOH-Natriumacetat auf 70° gesteigert worden war, wurde nach einmaliger Beseitigung der Lauge mit Wasser eine 5 min lange Behandlung mit Marseiller Seife ein-

geschaltet, der noch zwei Waschungen mit Wasser folgten. Nachher wurde an der Luft und schließlich zum konstanten Gewicht, wie beschrieben, getrocknet und der Gewichtsverlust durch Wägung bestimmt; die Werte ließen sich gut reproduzieren. Auf jeden cm<sup>3</sup> verbrauchte n-Natronlauge kann ein theoretisch maximaler Gewichtsverlust auftreten von 42 mg oder 4,2 Gew.-%, falls 1000 mg Seide eingewogen wurden.

### Beispiele einer Färbung der mit Lauge vorbehandelten Seide.

Auf 1 g der mit Lauge vorbehandelten Seide benutzten wir 150 cm<sup>3</sup> eines Färbebades, das in diesem Volumen ungefähr 40 mg Benzopurpurin 4B, 100 mg Kochsalz und 1,2 cm<sup>3</sup> einer 0,1%igen Türkischrotöl-Lösung enthielt. Die Färbung wurde bei 70° ausgeführt, und die Dauer war, wo nicht anders angegeben, eine Stunde. Nachher wurde dreimal mit 100 cm<sup>3</sup> destillierten Wassers gewaschen, jedesmal während 3 min; dann folgten noch eine Waschung während 3 min mit 150 cm<sup>3</sup> Marseiller Seifenlösung und drei Waschungen, jede von 2 min mit 150 cm<sup>3</sup> destillierten Wassers. Alles geschah bei einer Temperatur von 70°. Das so behandelte Material wurde in bekannter Weise zum konstanten Gewicht getrocknet und damit das Gewicht des aufgenommenen Farbstoffs bestimmt. Auch diese Werte sind reproduzierbar.

Wir haben auch versucht, die Menge des aufgenommenen Benzopurpurins zu ermitteln, indem vor und nach der Färbung der Farbstoffgehalt des Bades auf extinktometrischem Wege bestimmt wurde<sup>4)</sup>. Trotz vieler Versuche in dieser Richtung erhielten wir keine guten Ergebnisse, wahrscheinlich infolge des kolloidalen Charakters der Benzopurpurinlösungen<sup>5)</sup>. Bei den Versuchen wurden zwei Benzopurpurinprodukte gebraucht, und zwar ein altes, in unserer Sammlung vorhandenes Muster von Bayer & Co. und ein neues, während der Untersuchungen empfangenes Produkt der I. G. Farbenindustrie. Das alte Präparat erlitt beim Trocknen auf 120° eine Gewichtsabnahme von 9,7 bzw. 9,8%, das neue von 3,9 bzw. 4,0%.

Durch Titration mit Titantrichlorid<sup>6)</sup>, wobei der Farbstoff in seine Hydrazoverbindung verwandelt wird, wurde im alten Präparat 85,7%<sup>7)</sup>, im neuen 83,4%<sup>8)</sup> reduzierbarer Stoff, berechnet als Benzopurpurin 4B, gefunden. Die ziemlich starken Schwankungen der erhaltenen Werte sind auf die schwierige Beobachtung des Farbumschlages bei den Bestimmungen zurückzuführen.

### Ergebnisse.

Die Gewichtsverluste bei 60° und unter Einfluß von 0,0067-, 0,0135- und 0,0202-normaler Natronlauge bei verschiedener Dauer findet man in Abb. 2. Die dort zwischen Klammern gedruckten Zahlen sind die

<sup>4)</sup> Siehe M. J. van Tussenbroek, Elektrische Farbmessung, Diss. Delft 1929.

<sup>5)</sup> Vgl. u. m. Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. 48, 83, 156 [1929]; 51, 273, 361 [1930].

<sup>6)</sup> E. Knecht u. E. Hibbert, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 1549 [1903]; 40, 3824 [1907].

<sup>7)</sup> Mittelwert von 86,0 und 85,3%.

<sup>8)</sup> Mittelwert von 85,6, 81,8, 83,5, 82,4 und 83,6%.

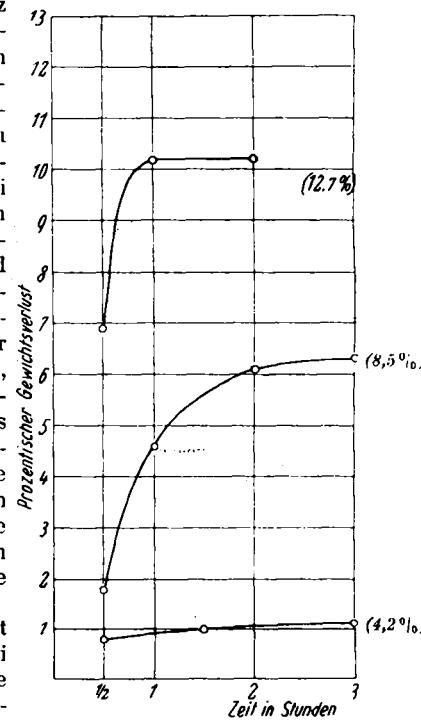


Abb. 2.

aus der benutzten Laugenmenge berechneten maximal möglichen Gewichtsverluste in Prozenten vom Seiden- gewicht.

Hieraus ersieht man, daß, je nachdem die Lauge konzentrierter ist, die maximale Verseifung, sich äußernd in einer Gewichtsabnahme, schneller erreicht wird, daß aber, namentlich bei den niederen NaOH-Konzentrationen, die theoretisch maximale Verseifung nicht ganz erreicht wird, wobei die zuletzt sehr geringe

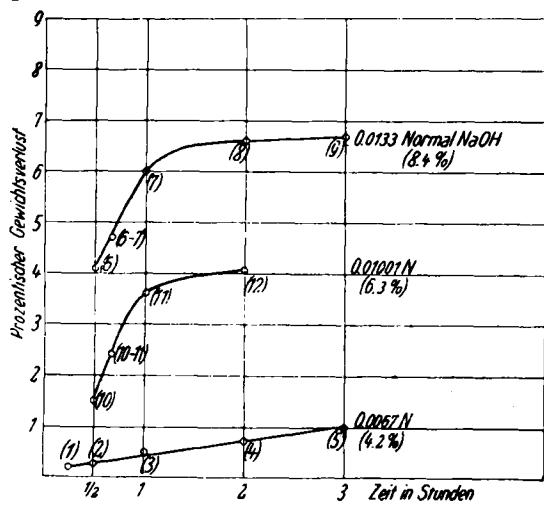


Abb. 3.

Reaktionsgeschwindigkeit und vielleicht auch etwas Aufnahme von  $\text{CO}_2$  eine Rolle spielen.

Bei der zweiten Versuchsreihe, wo die Verseifungs- temperatur  $70^\circ$  war und die in Abb. 3 wiedergegebenen Resultate erhalten wurden, ist zum erstenmal die Aufnahme des Farbstoffes gewichtsanalytisch bestimmt. Die Ergebnisse findet man in nachstehender Tabelle zusammengefaßt; nur sind hierin nicht aufgenommen jene Versuche, wobei nur der Gewichtsverlust durch Verseifung festgestellt ist und keine Färbung nachher ausgeführt wurde. Bei allen aufgenommenen Versuchen war die Dauer der Färbung 1 h.

Probenummer	Gewicht des nicht ver- seiften, mit Marseller behandelten Strangs in mg	Gewichts- verlust durch die Verseifung		mg „Cellulose“, durch die Verseifung gebildet (Faktor 1,64)	mg Benzopurpurin im ursprünglichen Farbbad (dem Gewicht des verseiften Stranges proportional)	Durch die teilweise verseifte Acetatseide aufgenommener Farbstoff		
		a in mg	b in %			a in mg	b in mg pro g nicht verseifter, mit Marseller behandelte Seide	c in mg pro g gebildeter „Cellulose“
4	1117,4	7,4	0,7	12,1	43,9	0,8	0,7	65
5	999,8	9,6	1,0	15,7	39,2	1,4	1,4	90
10	963,6	14,2	1,5	23,3	37,4	4,4	4,6	190
10-11	1049,6	25,2	2,4	41,3	40,7	5,0	4,8	120
11	1044,0	38,0	3,6	62,3	40,0	4,6	4,4	75
6	1139,2	46,4	4,1	76,1	43,2	5,2	4,6	70
6-7	1045,8	49,0	4,7	80,4	39,6	5,6	5,4	70
13	1009,1	54,6	5,4	89,6	37,8	4,7	4,7	50
14	1012,8	57,2	5,6	93,9	37,8	5,0	4,9	55
7	1073,6	65,0	6,0	106,6	40,0	5,0	4,7	45

Man findet graphisch die Menge des aufgenommenen Benzopurpurins in Milligramm (7. Spalte) als Funktion der durch die Verseifung entstandenen Menge „Cellulose“ in Milligramm (5. Spalte) in Abb. 4, während in Abb. 5 das pro Gramm gewaschener und nicht verseifter Seide aufgenommene Benzopurpurin (8. Spalte) als Funktion des prozentualen Gewichtsverlustes (4. Spalte) dargestellt ist.

Sowohl die Punkte der Abb. 4 wie auch die Werte der 9. Spalte sind untereinander nicht vollkommen vergleichbar, denn bei größerer Einwaage von Seide

befindet sich eine bestimmte Menge gebildete „Cellulose“ in Form dünnerer Schichten auf den Fasern, was für die Farbstoffaufnahme einen Unterschied verursachen kann.

1 g Acetatseide mit 54,1% Essigsäuregehalt verwandelt sich bei vollständiger Verseifung in  $1 - \frac{42}{60} \cdot \frac{54,1}{100}$  g Cellulose. Der Gewichtsverlust ist dann  $\frac{42}{60} \cdot \frac{54,1}{100}$  g. Tritt nun ein Gewichtsverlust von a mg auf, dann ist also, falls diese Abnahme die Folge einer vollständigen Verseifung bis zu Cellulose ist,  $1 - \frac{42}{60} \cdot \frac{54,1}{100} \cdot a$  mg Cellulose gebildet, oder  $1,64 \cdot a$  mg.

Dieser Begriff: gebildete „Cellulose“ ist also ein theoretischer, der nur dann reelle Bedeutung hat, wenn alles Acetat, das verseift wird, auch eine vollständige Umwandlung in Cellulose erleidet.

Nach Haller und Ruperti<sup>10</sup>) soll keine partielle Hydrolyse unter Bildung von Produkten mit niedrigerem Essigsäuregehalt bei diesen Verseifungen

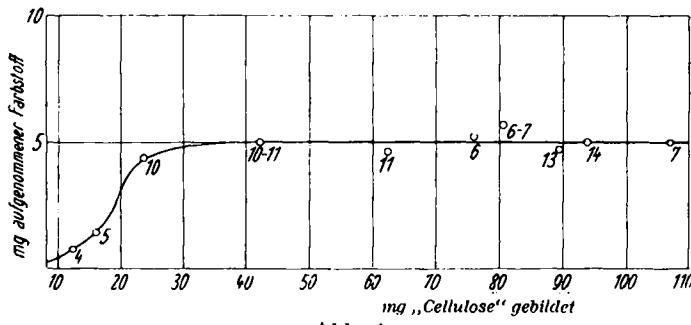
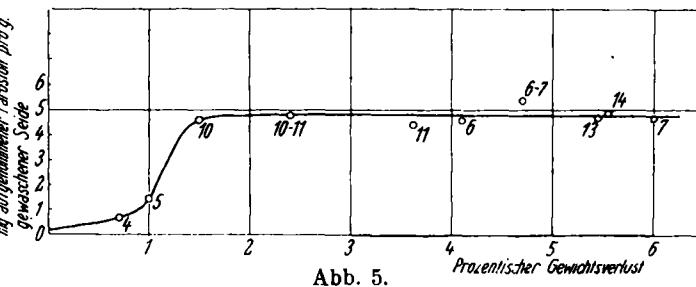


Abb. 4.

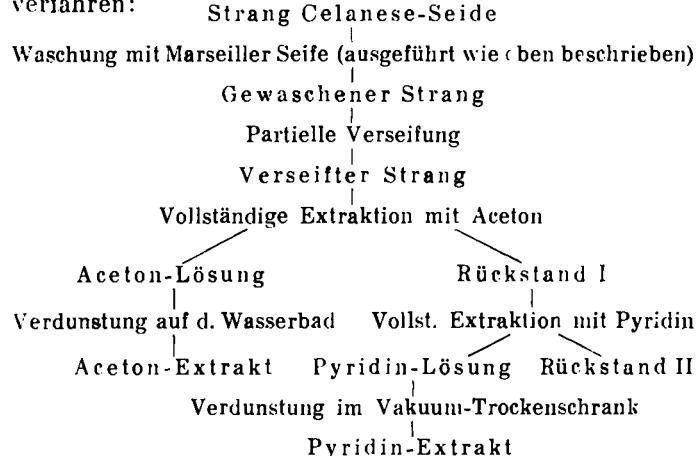
stattfinden, sondern die genannte vollständige Hydrolyse, wobei nur Cellulose entsteht. Beim Ausziehen unserer mit Lauge-Natriumacetat behandelten Fasern mit Aceton blieb aber ein ungelöster Teil zurück, dessen



ist hiermit in Übereinstimmung; anfänglich wird es nur noch diese unvollständig verseifte Schicht geben, und erst bei stärkerer Verseifung wird an der Oberfläche Cellulose gebildet, und die Menge des aufgenommenen Farbstoffs nimmt schnell zu. Der in Aceton unlösliche Teil soll, nach dem Gesagten, Essigsäure enthalten, was folgende Versuche bestätigen:

	Versuch A	Versuch B
Gewicht des gewaschenen und getrockneten Stranges vor der Verseifung . . . . .	1041,0 mg	978,0 mg
Gewicht desselben nach der Verseifung . . . . .	971,4 mg	910,4 mg
Prozent Gewichtsabnahme bei der Verseifung . . . . .	6,7	6,9
Gewicht des getrockneten, in Aceton ungelöst gebliebenen Stoffes . . . . .	253,4 mg	277,4 mg
Gewicht der hierin enthaltenen Essigsäure <sup>11)</sup> . . . . .	73,6 mg	95,1 mg
Prozent Essigsäure im Unlöslichen . . . . .	29,0	34,3

Wenn man die Menge der Essigsäure im verseiften Strang berechnet, stimmt diese bei A fast genau, bei B ziemlich gut überein mit der Summe der Essigsäure, enthalten im ungelösten und im gelösten Teil, falls wir annehmen, daß letzterer noch immer 54,1% Essigsäure enthält. Die Versuche C und D beweisen, daß dies tatsächlich der Fall ist. Es wurde nach folgendem Schema verfahren:



Folgende Werte wurden erhalten:

	Versuch C	Versuch D
A. Gewicht des gewaschenen Stranges in g, bestimmt im Trockenapparat bei 40° . . . . .	1,0364	0,9692
B. Essigsäuregehalt desselben in %, bestimmt; siehe oben . . . . .	54,1	54,1
C. Gewicht des verseiften Stranges in g, wie bei A . . . . .	0,9754	0,9142
D. Gewichtsverlust in g, berechnet aus A und C . . . . .	0,0610	0,0550
E. Gewichtsverlust in %, berechnet aus A und D . . . . .	5,9	5,7
F. Essigsäuregehalt in g, berechnet aus A, B und D . . . . .	0,4736	0,4457
G. Essigsäuregehalt in %, berechnet aus C und F . . . . .	48,6	48,8
H. Gewicht des Acetonextraktes in g, berechnet aus C, O und S . . . . .	0,6851	0,6376
I. Essigsäuregehalt in g, wie bei B . . . . .	0,3675	0,3521
J. Essigsäuregehalt in %, berechnet aus H und I . . . . .	53,6	55,2
K. Gewicht des Rückstandes I in g, berechnet aus O und S . . . . .	0,2903	0,2766
L. Essigsäuregehalt in g, berechnet aus F und I . . . . .	0,1061	0,0936
M. Essigsäuregehalt in %, berechnet aus K und L . . . . .	36,5	38,8
N. Gewicht des Rückstandes I in g, berechnet aus A, B und C, gemäß der Annahme von Halle und Ruperti (Essigsäuregehalt = 0) . . . . .	0,1000	0,0903
O. Gewicht des Pyridinextraktes in g, berechnet aus P und Q . . . . .	0,1387	0,1355
P. Cellulosegehalt in g, bestimmt im Vakuum über $P_2O_5$ . . . . .	0,0970	0,1023
Q. Essigsäuregehalt in g, wie bei B; für Versuch D aber berechnet aus I, U und W . . . . .	0,0596	0,0475
R. Essigsäuregehalt in %, berechnet aus O und Q . . . . .	43,0	35,1
S. Gewicht des Rückstandes II in g, berechnet aus T und U . . . . .	0,1516	0,1411
T. Cellulosegehalt in g, wie bei P . . . . .	0,1221	0,1117
U. Essigsäuregehalt in g, wie bei B . . . . .	0,0421	0,0420
V. Essigsäuregehalt in %, berechnet aus S und U . . . . .	27,8	29,8
W. Summe der Essigsäuremengen in g { für Versuch C: Berechnet aus I, Q, U und F } { für Versuch D: Proportional berechnet aus F <sub>C</sub> , W <sub>C</sub> oder X <sub>C</sub> , und F <sub>D</sub> }	0,4692	0,4416
X. Fehlgewicht in g . . . . .	0,0044	0,0041
Y. Gehalt des verseiften Stranges an Acetonextrakt in %, berechnet aus C und H (N) . . . . .	70,3 (89,8)	69,8 (90,1)
Za. Gehalt des verseiften Stranges an Rückstand I in %, berechnet aus C und K (N) . . . . .	29,7 (10,2)	30,2 ( 9,9)
Zb. Gehalt des verseiften Stranges an Pyridinextrakt in %, berechnet aus C und O (N) . . . . .	14,2 ( 0,0)	14,8 ( 0,0)
Zc. Gehalt des verseiften Stranges an Rückstand II in %, berechnet aus C und S (N) . . . . .	15,5 (10,2)	15,4 ( 9,9)

Die Gewichte der Extrakte und des Rückstandes II ließen sich durch Wägung nicht gut bestimmen, weil die oben beschriebenen Trockenapparate hier nicht angewandt werden konnten und Phosphorpentoxid im Vakuum nicht zur vollständigen Trocknung führte. Letzteres war jedoch wohl der Fall bei den Cellulosen, die bei den Essigsäurebestimmungen erhalten wurden. Diese sind deshalb zur Berechnung der Acetatgewichte herangezogen, wobei der Anteil der Cellulose, der beim Neutralisieren gelöst bleibt, einen geringen Fehler verursachen kann. Diese Rechnungsweise war schon deshalb erwünscht, weil das Pyridin, obwohl zuvor destilliert, sich bei der Verdunstung färbte und schon an sich einen schwarzbraunen Rückstand hinterließ. Bei Versuch D machte diese dunkle Farbe sogar den Umschlag des Phenolphthaleins bei der Essigsäurebestimmung unwahrnehmbar, so daß der Gehalt durch Subtraktion (wie unten angegeben) gefunden werden mußte. Die übrigen Essigsäurezahlen wurden wieder von Van Vlodrop nach der Pyridinmethode<sup>11)</sup> bestimmt; die Kleinheit des Fehlgewichtes bei Versuch C bestätigt ihre Zuverlässigkeit. Die gewaschene Seide an sich ergab 54,2 und 53,9%, Mittelwert 54,1%, wie auch oben nach der Acetonmethode<sup>2)</sup> gefunden wurde.

Hierdurch werden also unsere früheren Schlüsse bestätigt. Weiterhin vermag das Pyridin aus dem Rückstand I Acetate mit etwas höherem Essigsäuregehalt herauszulösen, demzufolge dieser Gehalt im Rückstand II noch herabgesetzt worden ist, jedoch bei 28—30% stehen blieb. Daß diese Zahl dem Säuregehalt des Monacetates entspricht, dürfte wohl Zufall sein, weil, wenigstens an der Oberfläche, eine vollständige Verseifung bis zu Cellulose überaus wahrscheinlich ist.

Da nun der mittlere Essigsäuregehalt des Ungelösten bei diesen schwachen Verseifungen mehr als  $\frac{1}{2} \times 54,1\%$  betragen kann, ist eine regelmäßige Änderung dieses Gehalts in der Zwischenschicht nicht möglich. Vielmehr soll sie reich sein an Estern mit fast 54,1% Essigsäure, welche jedoch schon unlöslich in Aceton ge-

<sup>11)</sup> Bestimmt von C. van Vlodrop durch alkalische Verseifung in Pyridin, worin der in Aceton unlösliche Stoff sich teilweise löslich zeigte.

worden sind, wie wir es etwa in Abb. 6 angeben können. (Der Verlauf der Kurven ist natürlich nur annähernd gedacht.)

Aus der Tabelle ist weiterhin ersichtlich, daß die Farbstoffmenge, die bei einer bestimmten Färbedauer, in diesem Fall 1 h, aufgenommen wird, nicht mehr zunimmt, nachdem die Verseifung einen gewissen Grad (in %-Gew.-Verlust gemessen) erreicht hat. Dies legt die

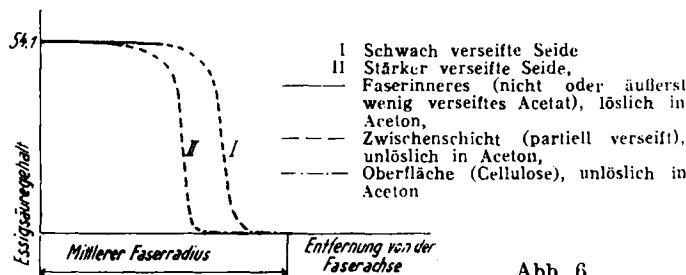


Abb. 6.

Auffassung nahe, daß die Durchdringung des Farbstoffes in die mehr oder weniger weitgehend verseifte Acetatseide nur bis zu einer beschränkten Tiefe fortschreitet und unter den genannten Bedingungen, einstündige Färbung bei 70°, schon bei etwa 2–3% Gewichtsverlust durch Verseifung ihr Maximum erreicht. Das heißt also, daß die Dauer des Färbens bei größerer Verseifung nicht ausreicht, um die verseifte Schicht ganz mit dem Farbstoff zu durchdringen. Demzufolge nimmt auch die pro Gramm „Cellulose“ aufgenommene Farbstoffmenge wieder ab. Die anfängliche Zunahme kann der Tatsache, daß bei sehr geringer Gewichtsabnahme relativ viel Acetat nur partiell verseift ist, zu verdanken sein. Die Farbstoffaufnahme dieser Cellulose ist immerhin viel größer als die der natürlichen Cellulose, welche nur 1,5–1,8 Gew.-% beträgt<sup>12)</sup>.

Auch die mit dem Auge bestimmte Intensität der Färbungen nimmt nicht mehr zu, nachdem ein Gewichtsverlust durch Verseifung von etwa 4% erreicht ist (siehe

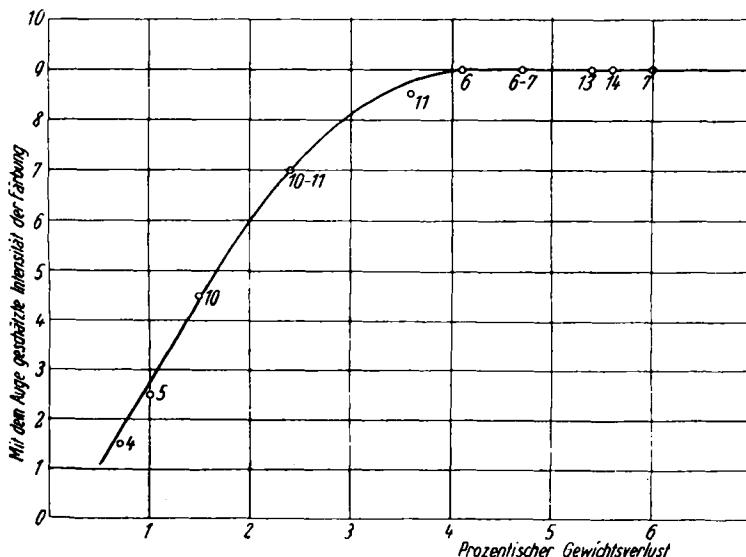


Abb. 7.

Abb. 7). Wir möchten das nicht in direkten Zusammenhang mit dem Vorhergesagten bringen. Es ist zwar möglich, theoretisch zu ermitteln, wie die Farbintensität im großen ganzen vom Verseifungsgrad und von der Dauer des Färbens unter den normalisierten Bedingungen abhängig sein wird (unter Anwendung obiger Annahme der fortschreitenden Färbung der verseiften Schicht), doch hat es wenig Zweck, das hier genauer zu

<sup>12)</sup> Siehe Hall, Cotton Cellulose (1924), S. 76.

erörtern, weil uns quantitative Messungen dieser Farbintensität überhaupt noch fehlen.

Auch mikroskopisch haben wir zeigen können, daß die Färbung sogar bei sehr langer Dauer noch ziemlich

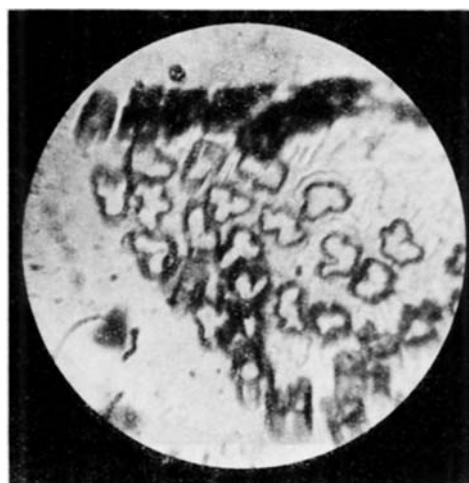


Abb. 8.

oberflächlich bleibt, obschon aus den Mikrophotographien Abb. 8 und 9 deutlich ersichtlich ist, daß das Benzopurpurin in die bis zu 4,6% Gewichtsverlust verseifte Celaneseseide nach einstündiger Färbung (Abb. 8) bei weitem nicht so tief hereingedrungen ist wie nach 18 h (Abb. 9), was mit der oben geäußerten Hypothese über-

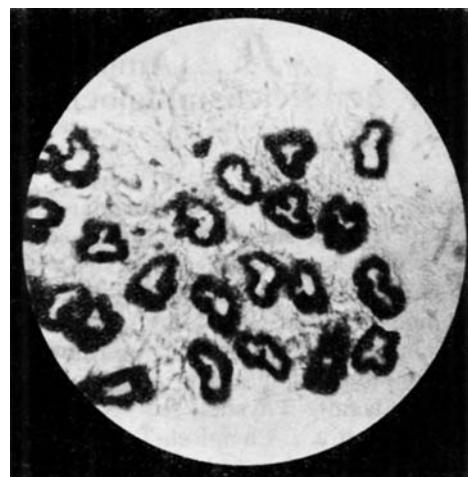


Abb. 9.

einstimmt. Daß tatsächlich die Verseifung Ursache der Oberflächenfärbung durch Benzopurpurin ist, zeigen die Mikrophotographien Abb. 10 und 11: ein Acetylcellulosefarbstoff wie Cellitechtrot<sup>13)</sup> durchdringt, vorausgesetzt, daß die Färbung lange dauert, die nicht verseifte Faser vollständig. Während nach 6 h die Faser noch nicht gänzlich durchgefärbt ist (Abb. 10), ist dies nach 18 h wohl der Fall (Abb. 11). Das zwischen den Faserschnitten befindliche Material ist der Rest des Paraffins, worin die Fasern zur Herstellung der Querschnitte eingeschmolzen waren. Schließlich sei erwähnt, daß bei keinem der von uns verseiften und gefärbten Stränge der ursprüngliche Glanz merkbar abgenommen hatte. Auch die Reißfestigkeit ändert sich bei der Verseifung nur um ein ganz Geringes; während die ursprüngliche gesponnene Faser bei 21,3° und 65,0% Luftfeuchtigkeit eine Bruchbelastung von 162,1 g aufwies, war dieselbe für

<sup>13)</sup> C. E. Mullin, I. c., S. 180 und 188.

einen bis zu 4,1% Gewichtsverlust verlorenen Strang (das ist also ein zur Erhaltung des maximalen Farbtons bei einstündiger Färbung ausreichender Verseifungsgrad),



Abb. 10.

unter gleichen Umständen bestimmt, nur bis auf 158,3 g zurückgegangen; die Dehnbarkeit hatte etwas zugenommen.

#### Zusammenfassung:

Celaneseside wurde unter normalisierten Bedingungen oberflächlich verseift und nachher einer Färbung mit Benzopurpurin 4B unterworfen. Es wurde gefunden,

dass bei der Verseifung eine Zwischenschicht entstehen muss, in welcher der Essigsäuregehalt erst langsam, dann schneller abnimmt. Die Verseifung wird durch höhere

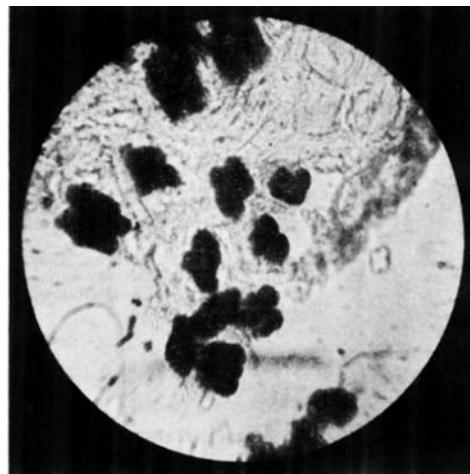


Abb. 11.

Temperatur oder konzentriertere Lauge beschleunigt, erreicht aber nur sehr schwer ihren theoretischen Maximalwert. Die Farbstoffaufnahme wird in hohem Maße von der Dauer des Färbens beeinflusst, so dass, wenn letztere zu kurz bemessen wird, stärkere Verseifung zwecklos ist. Der Prozess gestattet regelmäßige und intensive Färbungen, ohne dass nennenswerter Glanz- und Festigkeitsverlust erhalten werden. [A. 180.]

## Amtsbezeichnung der „Mitglieder“ der Reichsmittelbehörden, eine Standesfrage der Chemiker.

Von Dr. MERRES, Berlin.

(Eingeg. 7. Februar 1931.)

Die notwendig gewordene Regelung der Amtsbezeichnung der in die Gruppe 2a der Besoldungsordnung A eingereihten Reichsbeamten, unter denen sich eine größere Zahl von Chemikern befindet, stößt dem Vernehmen nach auf Widerstand. Durch das Besoldungsgesetz vom 19. Dezember 1927 ist für die Mitglieder bestimmter höherer Reichsbehörden, der sogenannten Reichsmittelbehörden (Reichsgesundheitsamt, Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Reichsarchiv, Chemisch-Technische Reichsanstalt, Statistisches Reichsamt, Reichsaufsichtsamt für Privatversicherung, Reichsversicherungsamt, Reichswirtschaftsgericht, Reichsversorgungsgericht, Reichspatentamt, Biologische Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Reichsschuldenverwaltung), einheitlich und ausschließlich die Gruppe A 2a geschaffen worden. Indem diese Gruppe derjenigen vorangestellt ist, in welche die Oberregierungsräte der übrigen Reichsbehörden (Gruppe A 2b<sup>1</sup>) eingegliedert sind, wollte der Gesetzgeber zweifellos zum Ausdruck bringen, dass, entsprechend der Bedeutung der Reichsmittelbehörden, jene „Mitgliedstellen“ gehobenen Charakter haben, und deren Inhaber ranglich den Oberregierungsräten zum mindesten gleichstehen. Diesem Willen des Gesetzgebers ist aber bislang insofern keine Folge gegeben worden, als nur ein Teil der Mitglieder die Amtsbezeichnung Oberregierungsrat bzw. Oberfinanzrat usw. führt. Eine auf Grund des § 34 des angesogenen Besoldungsgesetzes vorzunehmende Regelung der Amtsbezeichnung ist bisher nicht erfolgt, trotzdem bereits mehr als drei Jahre nach Inkrafttreten dieses

Gesetzes verflossen sind. Die Unterlassung wurde u. a. damit begründet, dass zunächst das Urteil des Staatsgerichtshofes für das Deutsche Reich in der Klage des Reiches gegen das Land Bayern wegen verfassungswidriger Titelverleihung abgewartet werden müsste. Ungeachtet dessen und entgegen der Auffassung, dass das Gesetz nur eine allgemeine Regelung für alle Mitglieder zulässt, sind einige juristisch vorgebildete Regierungsräte in Mitgliedstellen zu Oberregierungsräten ernannt worden. Zeitungsnachrichten und anderen Mitteilungen folge sind nun, nachdem das Urteil in der erwähnten Klagesache gefällt worden ist, seitens der Reichsregierung Schritte unternommen worden, die Amtsbezeichnung für die Mitglieder der oben angeführten Reichsmittelbehörden einheitlich zu regeln und zwar in dem Sinne, dass alle in die Gruppe A 2a eingestuften Beamten die Amtsbezeichnung Oberregierungsrat bzw. Oberfinanzrat, Oberarchivrat erhalten sollten. Eine Regelung auf dieser Grundlage erscheint nach jenem Urteil des Staatsgerichtshofes nur möglich, wie aus den Entscheidungsgründen erhellt, aus denen folgendes wiedergegeben sei: „Amtsbezeichnungen sind Bezeichnungen, die für die jeweiligen Amtsinhaber ohne Rücksicht auf deren Person derart beschaffen sind, dass die in das Amt Eingewiesenen sie ohne besondere Verleihung führen dürfen. Als eine von der Reichsverfassung zugelassene Amtsbezeichnung kann nur eine solche angesehen werden, die für das in Frage stehende Amt derart bestimmt ist, dass fragliches Amt nicht mit einmal oder mehrfach gesteigerten Titeln bezeichnet werden kann.“ Demnach enthält die Begründung zu dem Urteil des Staatsgerichtshofes in der Titel-

<sup>1</sup>) Entspricht der preußischen Gruppe 2b + 1200 RM. Zulage.