

## Beitrag zur Frage der Gewinnung künstlicher Fasern aus Eiweißstoffen.

Von Dr. K. GRAFE.

(Eingeg. 6. März 1936.)

8. Mitteilung aus dem Laboratorium der Leipziger Wollkämmerei, Leiter Dr. E. Franz.

Mehr als je bemüht sich heute die gesamte deutsche Wissenschaft und Technik, aus Deutschlands industriellen Rohstoffen ein Höchstmaß an veredelten Fertigprodukten mit einem Mindestaufwand von Devisen herzustellen. Auf dem Gebiete der Textilindustrie hat man infolgedessen die Herstellung von Kunstfasern in großem Maße vorwärts getrieben und dafür die Einfuhr von Wolle und Baumwolle gedrosselt. Die jetzige Zeit verlangt aber nicht nur ein Ausbauen und Erweitern der bestehenden Kunstseide-erzeugungsmethoden, sondern fordert auch die Suche nach neuen Wegen und neuen Produkten, weil trotz der stetigen Höherentwicklung unserer heutigen Kunstseidenarten doch Mängel vorhanden sind. Neben der relativ niedrigen Naßfestigkeit und Dehnung der Zellwolle gegenüber Wolle macht vor allem die grundsätzlich andere chemische Natur dieser Fasern beim Färben von Mischungen mit tierischen Spinnstoffen Schwierigkeiten. Hier könnte eine ganz oder teilweise aus Eiweißstoffen bestehende Faser erhebliche Vorteile über die Cellulosekunstfaser erzielen. Aber auch im Inlande, z. B. in der Woll- und Seidenindustrie, anfallendes geringwertiges Material drängt zur Suche nach Verwertungsmöglichkeiten; ferner kommt die in getragenen Wollstoffen enthaltene Fasersubstanz in Frage, die sich nicht mehr durch Reißen weiterverarbeiten läßt. Im Laboratorium der Leipziger Wollkämmerei sind deshalb die Wege eingehender untersucht worden, die zur Umwandlung von Abgängen der Wollverarbeitung in eine synthetische Faser führen könnten.

Bei Betrachtung der Geschichte der Kunstseide, insbesondere der verschiedenartigen Ausgangsstoffe, stößt man schon sehr zeitig auf Bemühungen, Eiweißstoffe für die Herstellung künstlicher Fäden heranzuziehen<sup>1)</sup>. So wurden schon vom Jahre 1895 an von A. Millar, Glasgow, Patente genommen, die sich die Herstellung von Kunstseide aus Gelatine schützen ließen. Bald nach der Jahrhundertwende erschienen dann die bahnbrechenden Patente von *Todtenhaupt* (1906 und später), die sich eingehend mit Casein als Ausgangsstoff befassen. Nach diesen beiden Verfahren ist bekanntlich im großen Proteinseide hergestellt worden, doch ohne auf längere Zeit mit Kunstseide auf Cellulosebasis konkurrieren zu können. Trotzdem sind seit dieser Zeit immer wieder im In- und Auslande Versuche unternommen worden, Eiweißsubstanzen, wie Gelatine, Casein, Ossein, Seidenfibroin, Sericin, Glutin, Kollagen u. a. für die Kunstseidengewinnung zu verwerten. Ein endgültiger Erfolg ist keinem dieser Verfahren beschieden gewesen. Die Gründe dürften in erster Linie darin zu suchen sein, daß Eiweißstoffe im allgemeinen zu stark hydrophil sind, um die für eine Textilfaser nötige Widerstandsfähigkeit gegen Wasser aufzubringen. Eine nachträgliche Behandlung der gefällten Eiweißstoffe mit gerbenden Mitteln setzt zwar die Wasserempfindlichkeit stark herab oder kann sie auch ganz beseitigen, hat aber meist eine zu hohe Sprödigkeit zur Folge.

Am günstigsten liegen die Verhältnisse beim Seidenfibroin, das nach einer ganzen Anzahl von Patenten des letzten Jahrzehnts auf verschiedene Weise in eine kolloide Lösung gebracht werden kann. Eine Erzeugung von Seiden-

fibroinkunstseide in Deutschland kommt aber solange praktisch nicht in Frage, als im eignen Lande so wenig Naturseideabfälle entstehen wie bisher. In Japan soll man schon die Verarbeitung von Abgängen aus natürlicher Seide zu Kunstfasern aufgenommen haben.

Groß aufgemachte, wenn auch durchaus auf alten Versuchen aufbauende Erfolge italienischer Chemiker sind neuerdings durch die gesamte Welpresse gegangen: die fabrikmäßige Herstellung einer **Kunstfaser aus Casein**, die hervorragende Eigenschaften aufweisen soll. Sie führt jetzt den Namen „Lanital“. Wenn auch diese Nachrichten, die sicher bei der heutigen Wirtschaftslage Italiens eine bestimmte Tendenz haben, mit Vorsicht aufzunehmen sind, so zeigten doch die folgenden Untersuchungen, die wir an einer Probe der italienischen „Caseinwolle“ durchführen konnten, daß hier ein durchaus beachtliches Material vorliegt<sup>2)</sup>.

Das farblose Material hat ein wollähnliches Aussehen, einen angenehmen Glanz und eine beträchtliche Kräuselung. In der Feinheit entspricht es etwa einer A/B-Wolle. Die mechanischen Eigenschaften der einzelnen Faser gehen aus der folgenden Tabelle hervor, in der zum Vergleich Zahlen für Wolle und Zellwolle annähernd gleicher Feinheit herangezogen sind:

	Mittlere Festigkeit	Dehnung
Caseinwolle, trocken*) gerissen .....	3,7 g	9,3 %
„ „ „ naß bis 82 % gedehnt .....	1,7 g	
Merino-Kammzug, trocken*) gerissen...	7,5 g	39 %
„ „ „ „ naß gerissen .....	5,2 g	55 %
Zellwolle, trocken*) gerissen .....	etwa 8 g	etwa 10—25 %
„ „ „ „ naß .....	etwa 50 %	geringere Festigkeit als trocken bei etwa gleichbleibender Bruchdehnung

\*) D. h. bei 65 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Vollkommen von Wolle abweichend ist der Verlauf der Dehnungskurve, wie man sie mit dem *Deforden*-Apparat erhält.

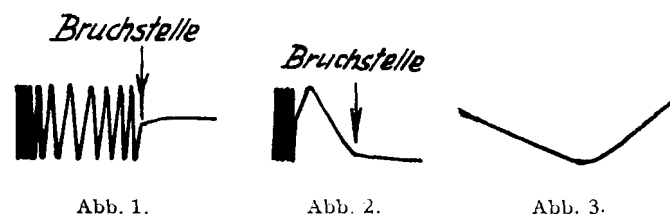


Abb. 1.

Abb. 2.

Abb. 3.

Bei der Wolle (Abb. 1) tritt bei stärkerer Dehnung eine gewisse Verfestigung ein, d. h. es muß gegen Ende der Dehnung eine verhältnismäßig größere Kraft aufgewandt werden, um die Faser noch weiter zu dehnen. Bei der Caseinfaser (Abb. 2) ist das Gegenteil der Fall; nach Überschreiten einer gewissen Belastung genügen ganz geringe Kräfte, um die Faser immer weiter und schließlich bis zum Bruch zu dehnen. Für die Beanspruchung in der Praxis kommt wohl nur der erste Teil der Dehnung in Frage, der auch als Dehnung oben angegeben worden ist. Hier sind die elastischen Eigenschaften relativ günstig, wie auch aus der Erholungsfähigkeit hervor-

<sup>2)</sup> Nach Abschluß des Manuskripts sind auch von amerikanischer Seite Angaben über physikalische und chemische Eigenschaften der neuen Caseinfaser gemacht wurden: W. von Bergen, Amer. Dyestuff Reporter, 25, 146 [1936].

<sup>1)</sup> Eine Wiedergabe vieler diesbezüglicher Patente findet sich in: *Süvern, Die Kunstseide*. J. Springer, Berlin 1926, S. 638 ff.

geht: Bei 2,5 g Belastung wurde eine Gesamtdehnung von 6,7% und eine bleibende Dehnung von 3,6% gemessen. Bei stärkerer Dehnung ändern sich aber die Verhältnisse im oben angedeuteten Sinne vollkommen. Im nassen Zustand setzt die leichte Dehnbarkeit sofort ein (vgl. Abb. 3); die Fasern verlieren Halt und Formelastizität und zeigen kein Bestreben, z. B. nach dem Zusammendrücken ihre anfängliche Bauschichtigkeit wieder anzunehmen. Prüfung der Knickfestigkeit der Einzelfaser mit dem von E. Franz und H. J. Henning entwickelten Knickfestigkeitsprüfer<sup>2a)</sup> ergab, daß die Caseinfaser schon nach etwa 80 Knickungen brach gegenüber 500–1000 Knickungen für Zellwolle. Man kann daraus keineswegs ein für die Praxis günstiges Urteil ableiten. — Bei Anfärbeversuchen fällt auf, daß nicht nur Säurefarbstoffe tiefer anfärben als bei Wolle, sondern daß auch Baumwollfarbstoffe aufgenommen werden.

Ein wirklicher technischer Erfolg mit einem Fasermaterial aus Casein würde insofern besonders überraschen, als es damit gelungen wäre, einen Naturstoff, der von Haus aus nicht als Faser vorliegt, in einen gut brauchbaren Spinnstoff umzuwandeln und ihm entsprechende mechanische Eigenschaften zu erteilen. Bisher hat sich nur das Material als Ausgangsstoff für Kunstseide behaupten können, das die Natur schon faserig aufbaut, die Cellulose. Unter den Eiweißstoffen dürfte dementsprechend das Seidenfibroin, abgesehen von der vorhandenen Rohstoffmenge, das bestgeeignete Material sein. Der Schluß, daß ein schon in Faserform vorliegendes Material besondere Aussichten für die Umwandlung in einen künstlichen Faden mit guten textilen Eigenschaften bieten müßte, läßt aber auch Versuche, die Substanz der Wolle für gleiche Zwecke heranzuziehen, der Bearbeitung als durchaus wert erscheinen.

Unsere heutigen Kenntnisse vom feineren Aufbau der Eiweißstoffe sind im Vergleich zu anderen Naturstoffen noch recht wenig tief, und sie sind es im besonderen bezüglich des Keratins, das als der chemisch und mechanisch widerstandsfähigste aller tierischen Gerüsteiweißstoffe anzusehen ist. Man kennt zwar zu einem guten Teil die Aminosäuren, die das Keratin aufbauen, kann aber nicht sagen, worauf eigentlich die besondere Resistenz des Keratins zurückzuführen ist. Der gegenüber den anderen Proteinen sehr hohe Prozentsatz von Cystin läßt vermuten, daß dem Schwefel eine ganz besondere Rolle im Keratinmolekül zukommt. Waldschmidt-Leitz<sup>2b)</sup> nahm für die Gerüsteiweißstoffe längere, gestreckte Ringsysteme an, ohne jedoch Näheres hierüber angeben zu können. Erst in neuester Zeit sind besonders von den englischen Textilforschern Astbury und Speakman eingehendere Vorstellungen über den Aufbau der Wollsubstanz vermittelt worden<sup>3)</sup>. Astbury konnte mit Hilfe der Röntgendiagramme von Wolle die Lage der Peptidketten und ihre Veränderung mit dem eigenartigen Verhalten des Wollhaares beim Dehnen im trockenen, nassen und gedämpften Zustände in Zusammenhang bringen, und Speakman kam auf Grund analytischer Zahlen und durch das Studium von Quellvorgängen zu ganz ähnlichen Ergebnissen. Danach hat man sich vorzustellen, daß die parallel zur Faserachse gelagerten Peptidketten durch zahlreiche Querverbindungen zusammengehalten werden. Diese Verfestigung übernehmen die zahlreichen Seitenketten der Aminosäuren, deren Enden z. T. mit Carboxyl-, z. T. mit Aminogruppen besetzt sind und sich gegenseitig vielleicht salzartig absättigen. Aber auch die Seitenketten des im Keratin stark vertretenen Cystins sind hier sicher durch Ausbildung einer Disulfidbindung an der besonderen Verfestigung dieses Eiweißstoffes hervorragend beteiligt.

Bei der Aufgabe, die Substanz des Wollhaares chemisch zu verwerten, ist erstes Ziel, das feste Material möglichst unter solchen Bedingungen in eine „Lösung“ zu überführen, daß die eigentlichen chemischen Bindungen innerhalb der Moleküle erhalten bleiben und nur der mehr physikalische, auf Nebenvalenzen oder ähnlichen Kräften beruhende Zu-

sammenhalt der aufbauenden Elemente vorübergehend aufgehoben wird.

Die Substanzen, mit denen man bisher einen mehr oder weniger starken Angriff auf das Keratin hat erzielen können, lassen sich etwa nach folgendem Schema einteilen<sup>4)</sup>:

- Alkalien
- Säuren
- Neutralsalze
- Organische Dispersionsmittel
- Chlorierende und oxydierende Substanzen
- Reduzierende Substanzen
- Bakterien.

An Hand dieser Einteilung soll im folgenden etwas näher auf die chemische bzw. physikochemische Angreifbarkeit eingegangen werden.

#### Alkalien.

Wäßrige Lösungen von Alkalien und Säuren greifen alle Eiweißstoffe besonders bei erhöhter Temperatur stark an, weil H- und OH-Ionen die Hydrolyse der Peptidbindungen außerordentlich beschleunigen.

Aber gerade diese Bindungen sollen bei der Kunstseideherstellung aus Wolle weitgehend erhalten bleiben, um später beim Koagulieren ein Material zu erhalten, das dem Ausgangsstoff möglichst nahesteht. Im Gegensatz zu Cellulose wird Wolle schon durch Laugen über 1% Alkalihydroxyd bei gewöhnlicher Temperatur erheblich angegriffen. Versuche, Wolle mit Natronlauge und Schwefelkohlenstoff unter den Bedingungen der Cellulose-Xanthogenierung in Lösung zu bringen, sind daher von vornherein wenig aussichtsreich<sup>4a)</sup>. Zunächst entsteht zwar ebenfalls eine orangefarbene zähflüssige Masse; sie bleibt aber nur zähflüssig, solange noch ungelöste Fasern vorhanden sind. Beim Ansäuern beobachtet man eine erhebliche Gasentwicklung, ein Zeichen, daß sich NaOH und CS<sub>2</sub> teilweise zu Carbonat umgesetzt haben. Erdalkalihydroxyde greifen naturgemäß weniger kräftig an, so daß man z. B. mit gesättigter Barytlauge längere Zeit kochen kann, ohne daß Wolle restlos gelöst wird. Die gelösten Anteile sind wasserlöslich („Lanuginsäure“ von Champion) und relativ niedrigmolekular.

Das für Cellulose vorzügliche „Lösungsmittel“, ammoniakalische Kupferlösung, ist schon vor einiger Zeit auf Keratin übertragen worden<sup>5)</sup>. Im Gegensatz zur Cellulose erfolgt aber der Angriff der Kupferverbindung auf Wollfasern derart langsam, daß der bereits gelöste Anteil infolge der hohen Ammoniakkonzentration weitgehend abgebaut wird, ehe ein erheblicher Teil dispergiert worden ist. Wie wichtig das Einhalten kurzer Behandlungszeiten und das Herabsetzen der Ammoniakkonzentration beim Lösen von Eiweißstoffen ist, geht jedoch u. a. aus den Patenten hervor, die von der I. G. Farbenindustrie für das Auflösen von Seidenfibroin in Kupferoxydammoniaklösungen genommen wurden. Die Löslichkeit von Wolle in einer ammoniakalischen Kupferlösung ist bei kurzer Behandlungsdauer im Vergleich zu Cellulose so gering, daß eine textilchemische Methode zur quantitativen Bestimmung von Kupfer- oder Viscosekunstseide in Mischungen mit Wolle in der Behandlung des Fasermaterials mit Cuoxamlösung besteht, wobei die Wolle als nicht gelöster Anteil gewogen

<sup>2a)</sup> Mellands Textilber. 17, 121 [1936].

<sup>2b)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1891 [1929].

<sup>3)</sup> Vgl. u. a.: Astbury, Philos. Trans. Roy. Soc., London, Ser. A. 230, 75 [1931]; ebenda 232, 333 [1933]; Kolloid-Z. 69, 340 [1934]; Mellands Textilber. 16, 1 [1935]; vgl. auch diese Ztschr. 45, 771 [1932], 47, 719 [1934]. — Speakman, Proc. Roy. Soc., London 132, 167 [1931]; Speakman u. Hirst, Trans. Faraday Soc. 29, 148 [1933]; vgl. auch diese Ztschr. 45, 771 [1932].

<sup>4)</sup> Diese Aufteilung kann natürlich nur oberflächlich sein, da man vielfach noch nicht entscheiden kann, welche chemischen Umsetzungen überhaupt stattfinden und welche für den Lösungsprozeß maßgebend sind.

<sup>4a)</sup> Soeben wird von W. Bader über die versuchsweise Herstellung eines Fadens aus Casein mit Hilfe von Alkali und Schwefelkohlenstoff berichtet. Kunstseide 18, 117 [1936].

<sup>5)</sup> M. Bergmann, D. R. P. 445 503 [1925], British Research Association for the Woollen and Worsted Industries and C. Remington, Franz. Pat. 684 411 [1929].

wird. Daher wahrscheinlich enthalten die in den genannten Patentschriften angeführten Beispiele in ihren Lösungsansätzen neben Kupferoxyd und Ammoniak nicht unbeträchtliche Mengen Natronlauge, die weiter abbauend auf das Keratin einwirken müssen.

Flüssiges Ammoniak löst Seidenfibroin relativ schnell und schonend<sup>6)</sup>. Auch andere Proteine, wie Zein, Gliadin, Glutenin und Peptone werden dispergiert<sup>7)</sup>; manche Eiweißstoffe quellen nur. Bei der Übertragung der Lösungsversuche auf Wolle erwies sich das Keratin auch hier als sehr beständig. Selbst 7 Tage in flüssigem Ammoniak aufbewahrte Fasern zeigten noch ihre vollkommene äußere Gestalt und Oberfläche, hatten nur an Festigkeit eingebüßt. Auch die Gegenwart von bestimmten ammoniaklöslichen Salzen, wie Alkalirhodaniden, -nitrat u. a., die nach dem D. R. P. 574972 der I. G. Farbenindustrie die zum Lösen von Fibroin nötige Menge Ammoniak herabsetzen, hat auf die Angreifbarkeit von Wolle nur den Einfluß, daß die Faser stärker quillt.

#### Säuren.

Konzentrierte anorganische Säuren vermögen unter Umständen unlösliche Eiweißstoffe zu dispergieren, wie z. B. die von der I. G. Farbenindustrie für Seidenfibroin beschriebenen Verfahren (D. R. P. 510489 und 522086) zeigen. Wolle gegenüber sind solche Säuren wesentlich weniger wirksam, da man auch bei 70 und 90° Keratin stundenlang mit 85%iger Phosphorsäure erwärmen kann, ohne daß alles in Lösung geht. Die gelösten Anteile waren weitgehend hydrolytisch abgebaut und für die Wiederausfällung ungeeignet. Ähnlich widerstandsfähig ist Wolle gegenüber wasserfreien organischen Säuren, wie Ameisen- und Essigsäure, die Casein, Fibroin und andere Proteine beim Erwärmen spielend lösen. So gingen z. B. nach 10stündigem Erhitzen von Wolle mit wasserfreier Ameisensäure auf 100° nur 35% in Lösung. Mit alkoholischer Natriumsulfidlösung vorbehandelte Wolle zeigte ebenfalls keine wesentlich andere Löslichkeit, und die gelösten Anteile waren auch hier unbrauchbar für den gedachten Verwendungszweck.

Starke Schwefelsäurelösungen zerstören nicht das Haar als Ganzes, sondern bevorzugen zunächst die Eiweißsubstanzen, die die Fibrillen des Haarinnern verkitten<sup>7a)</sup>. Läßt man z. B. 50%ige Schwefelsäure 2–3 Tage auf Wolle einwirken, so kann man nach dieser Zeit teilweise eine Entfernung der Schuppen und an vielen Stellen eine Aufspaltung der Faser beobachten. Entfernt man jetzt die Säure soweit als möglich mit Wasser, so läßt sich die noch feuchte Wolle in einer Kugelmühle zu einem dünnen Brei zerkleinern, der bei mikroskopischer Betrachtung nur aus den bekannten spindelförmigen Fibrillen besteht. Filtriert man dann ab, trocknet und vermahlt nochmals trocken, so erhält man ein staubfeines Pulver von Keratin. Mit diesem neuartigen Material wurde ebenfalls eine Reihe von Lösungsversuchen angestellt.

#### Neutralsalze.

Nach P. v. Weimarn<sup>8)</sup> sind manche Eiweißstoffe, darunter auch Seidenfibroin, in Lösungen stark hydratisierter Salze, wie von Rhodaniden und Halogeniden der Alkalien und Erdalkalien, kolloidal löslich. Keratin ließ sich im Gegensatz zu anderen Proteinen erst bei 170–200° in sehr konz. Lithiumrhodanidlösungen dispergieren und

dürfte daher schon durch die Temperatur allein erheblich geschädigt sein. Goddard und Michaelis<sup>9)</sup> glauben, daß das Lösen in diesem Falle auf einer teilweisen Zersetzung des Rhodanids zu Sulfid beruhe, da sie im Ansatz nach dem Erhitzen alkalische Reaktion und Sulfid nachweisen konnten. Nach Harris<sup>10)</sup> ist Wolle in den Salzlösungen nur sehr wenig löslich. Wir stellten bei Temperaturen bis 100° in verschiedenen Calciumsalzlösungen nur eine erhebliche Quellung, aber keine Aufteilung der Fasersubstanz fest; mit Natriumsulfid vorbehandelte Wolle verhielt sich nicht anders. Auch bei der von Kraus und Markert<sup>11)</sup> beschriebenen Trennungsmethode für Faserstoffmischungen mit Hilfe von konz. Calciumrhodanidlösungen bleibt Wolle ungelöst.

Flüssige Additionsverbindungen alkylierender Substanzen mit tertiären Basen (quaternäre Ammoniumverbindungen), wie z. B. Benzylpyridiniumchlorid, eignen sich nach dem Franz. Pat. 730216 (1932) der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel für die Auflösung von Eiweißstoffen. Aber auch mit diesen Verbindungen verhält sich Keratin ganz anders als z. B. Casein und Fibroin. Es ist erst bei 150–180° löslich und dürfte dabei weitgehend verändert werden. Durch Natriumsulfid aufgeschlossenes Keratin löst sich zwar leicht beim Erwärmen, doch war das durch verschiedenartige Fällungsmittel wieder abgeschiedene Material für unsere Zwecke nicht brauchbar, ganz abgesehen von dem sehr unangenehmen Arbeiten mit heißen pyridinhaltigen Flüssigkeiten.

#### Organische Stoffe.

Bei der Behandlung von Wolle mit Phenol liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei den hydratisierten Salzen; unter 100° wird zwar Kollagen<sup>12)</sup>, Glutin usw., nicht aber Wolle gelöst, auch nicht, wenn sie mit quellenden oder reduzierenden Mitteln vorbehandelt war. Daß das nach R. O. Herzog und E. Krahn<sup>13)</sup> bei 175–180° in Phenol gelöste Keratin nur wenig verändert ist, ist nicht anzunehmen, wenn man bedenkt, daß sich Wolle oberhalb 120° zu zersetzen beginnt. Wesentlich leichter geht Wolle in Resorcin in Lösung, doch wurde von weiteren Versuchen aus Rücksicht auf den Preis dieses Dispergierungsmittels und der beim Fälen entstehenden chemischen und geldlichen Schwierigkeiten abgesehen. Die Kostenfrage dürfte auch bei Dispergierungsmitteln wie Formamid wichtig sein, das sich an sich für die Auflösung von solchem Protein eignete, das aus einer kolloiden Keratinlösung durch Ansäuern und Dialyse gewonnen war.

#### Chlorierende und oxydierende Mittel.

Wolle nimmt bekanntlich Halogen und unterhalogenige Säure außerordentlich stark auf<sup>14)</sup>; der Eiweißstoff wird dabei oxydiert, teilweise chloriert. Diese „Chlorkeratine“ genannten Produkte quellen leicht in verschiedenen Mitteln und lösen sich außer in konz. Schwefelsäure<sup>15)</sup> leicht in Alkali, auch in Ammoniak. Diese Tatsache verwerten zwei Patente auf Herstellung von künstlichen Fäden aus Wolle (D. R. P. 380769 von W. H. Schweitzer und D. R. P. 432180 von Burkhard, Dehn und Rathsburg); letzteres wendet auch konz. Salpetersäure an, um Löslichkeit in Alkali zu erreichen.

Um Keratin glatt ammoniaklöslich zu machen, muß man es ziemlich energischen Reaktionsbedingungen unter-

<sup>6)</sup> I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 542815 [1929].

<sup>7)</sup> Taft, Trans. Kansas Acad. Sci. **32**, 38 [1929]; cit. nach McChesney u. Cl. Miller, J. Amer. chem. Soc. **53**, 3889 [1931].

<sup>7a)</sup> Von R. Haller wurde kürzlich die Kittsubstanz der Rindenzellen als weder in neutralen noch in sauren Reagenzien löslich angenommen! Helv. chim. Acta **19**, 15 [1936].

<sup>8)</sup> Kolloid-Z. **40**, 120 [1926].

<sup>9)</sup> J. biol. Chemistry **106**, 605 [1934].

<sup>10)</sup> Dyestuffs **3**, 78 [1932].

<sup>11)</sup> Text. Forsch. **13**, 85 [1931].

<sup>12)</sup> D. R. P. 575842.

<sup>13)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **134**, 290 [1924].

<sup>14)</sup> Vgl. hierzu v. Hove, diese Ztschr. **47**, 756 [1934].

<sup>15)</sup> H. v. Brunswick in „Beiträge zur Kenntnis der Wolle und ihrer Bearbeitung“, bearbeitet von H. Mark. 1925.

werfen. Mehrstündiges Einleiten von Chlor in Wasser, in dem sich Wolle befindet, führt z. B. nicht zu einem löslichen Produkt, obwohl das Halogen mit dem Keratin C glatt reagiert, wie man von der v. *Allwördenschen* Reaktion her weiß. Mit Schwefelsäure gewonnene isolierte Keratin-substanz aus dem Faserinnern (vgl. oben) ließ sich durch Chlorieren in eine ammoniaklösliche Form bringen, doch waren die Eigenschaften des aus der dickflüssigen Lösung wieder abscheidbaren Materials nicht günstig.

#### Reduzierende Mittel.

Den Sulfiden der Alkalien ist bekanntlich eine rasch quellende und schließlich lösende Wirkung auf Keratin eigentümlich; sie ist wesentlich stärker als die einer Natronlauge von solcher Konzentration, wie sie durch Hydrolyse entsteht. Nach *Pulewka*<sup>16)</sup> kommt den S-Ionen die entscheidende Rolle zu; der Ort des Angriffs ist die Bindung zwischen zwei Cysteinresten, also die Disulfidgruppe<sup>17)</sup>. *Speakman*<sup>18)</sup> schloß aus dem physikalischen Verhalten der gedehnten und ungedehnten Einzelfaser bei Behandlung mit Sulfid und mit Natronlauge, daß die zunächst nicht reaktionsfähige Disulfidbindung in Gegenwart von Alkali freigelegt und dann der reduzierenden Wirkung des Natriumsulfids zugänglich wird. Dies bestätigen Befunde von *Goddard* und *Michaelis*<sup>19)</sup>, die nach Abschluß unserer Versuche bekannt wurden, wonach neben Sulfid und Cyankalium auch thio glykolsaures Natrium Keratin löst, allerdings auch dieses nur bei  $p_H$  von etwa 12. Trotzdem dieses Lösen in mehreren Stunden bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, ist der daraus gefällte dialysierte Körper, auch nach Oxydation der reduzierten Bindungen, schon in Bicarbonatlösung löslich und durch Fermente verdaulich. Es ist dies ein Zeichen dafür, das selbst durch dieses sehr milde wirkende Mittel die Struktur des Keratins irreversibel verändert wird, obwohl ein typischer Eiweißstoff und keine Abbauprodukte vorliegen.

Da man bei der Behandlung von Wolle mit Natriumsulfid am ehesten zu Lösungen gelangt, die neben einer genügenden Konzentration an Eiweißstoff eine für das Verspinnen günstige Zähflüssigkeit haben, aus denen sich vor allem auch der Eiweißstoff in zusammenhängender Form wieder abscheiden läßt, wurde von uns die Möglichkeit einer technischen Verwertung dieser Arbeitsweise näher untersucht.

Wie zahlreiche Versuche zeigten, ist es unmöglich, aus Wollfasern mit Natriumsulfid eine einigermaßen dickflüssige Keratinlösung zu erhalten, in der nach mikroskopischer Betrachtung alle Fasern aufgelöst sind. Wie bei der Einwirkung der meisten anderen Chemikalien sind auch dem Natriumsulfid gegenüber die einzelnen Wollhaare sehr verschieden widerstandsfähig, da neben der lösenden, d. h. reduzierenden Wirkung des Sulfids auch eine hydrolytische Aufspaltung der bereits gelösten Substanzen stattfindet<sup>20)</sup>. Man kann daher nicht auf vollständiges Lösen aller Fasern hinarbeiten, wenn man ein möglichst wenig abgebautes Keratin erhalten will. Für den Grad des „In-Lösung-Gehens“ erweist sich in erster Linie die Menge des auf Wolle angewandten Sulfids als wesentlich, woraus deutlich der chemische Vorgang bei der Auflösung hervorgeht. Durch Reihenversuche wurde eine Menge Natriumsulfid ermittelt, die mit einer bestimmten Menge Wolle eine zähflüssige

Reaktionsmasse ergibt, aber nicht ausreicht, auch nach mehrtägigem Stehen alles bis zur Dünflüssigkeit abzubauen. Als günstiges Verhältnis erwies sich: 100 g Wolle (Kämmlinge), 50 g krist. Natriumsulfid<sup>21)</sup> und 115 g Wasser. Man erhält so eine dickflüssige Masse, die noch zahlreiche ungelöste Fasern enthält. Um die Einwirkung möglichst gleichmäßig vor sich gehen zu lassen, mußte häufig durchgearbeitet oder maschinell geknetet, anschließend in einer Kugelmühle vermahlen werden. Zur Gewinnung einer homogenen Eiweißlösung war die Trennung von gelöstem und ungelöstem Keratin erforderlich. Wegen der Dickflüssigkeit und dem hohen Quellungsgrad der ungelösten Bestandteile versagen hier alle bekannten Filtrationsmethoden. Es gelang nur durch Auspressen der in ein Preßluft verpackten Masse in einem einseitig geschlossenen Zylinder, in dem ein genau passender Stempel durch eine Spindelpresse gegen die Masse gedrückt wurde. Zwischen Zylinderwand und Stempel trat dann die von Fasern fast freie Lösung aus. Sie ließ sich in einem einfachen Druckfiltrationsapparat mit Preßluft durch dichtes Leinen frei von allen festen Partikeln gewinnen.

Die Keratinlösungen enthielten etwa 20% Eiweiß und etwa 5% Asche. Sie zeigten alle Eigenschaften typischer Eiweißstoffe. Eigenartig waren die Alterungserscheinungen bei mehrtägigem Aufbewahren bei wenig verschiedenen Temperaturen. Lagen diese wenig über Raumtemperatur, 22–25°, so gelatinierten sie, während sie bei 18° immer dünnflüssiger wurden. Dies ließ sich durch vereinfachte Viscositätsmessungen (Ausfließenlassen aus einer Pipette) feststellen:

Ausflußzeiten.

Zeit nach Gewinnen der Lösung in Tagen	aufbewahrt bei 18°	aufbewahrt bei 22–25°
1	22,6 s	22,8 s
2	19,2 „	37,0 „
3	18,8 „	53,6 „
5	12,6 „	gelatiniert
6	9,8 „	

Kurze Zeit vor dem Festwerden sind die Lösungen ausgesprochen fadenziehend. In diesem Punkt ändert sich die Viscosität außerordentlich schnell, sehr bald ist dann das Studium einer elastischen Gallerte erreicht. Diese Umwandlung ist irreversibel; beim Erwärmen in Wasser von etwa 80° geht nur ein geringer Anteil in Lösung, nur wenig der kolloiden Substanz ist also stärker abgebaut.

Um zu prüfen, ob solche Keratinlösungen für die Gewinnung künstlicher Fasern in Frage kommen, wurden zahlreiche Fällversuche an dünnen, auf Glasplatten ausgegossenen Schichten durchgeführt. Geprüft wurden verschiedene anorganische und organische Säuren, saure Salze und Neutralsalze, teils einzeln, teils in Mischungen unter Variation der Konzentration, Temperatur und Einwirkungs-dauer. Ferner wurden eiweißfällende Substanzen in nicht-wäßrigen Mitteln ausprobiert. Mit ähnlichen Kombinationen, wie sie für den Viscosespinnprozeß bekannt sind, wurden relativ die besten Ergebnisse erzielt. Der abgeschiedene Eiweißkörper besaß jedoch eine sehr geringe Naßfestigkeit und nach dem Trocknen eine zu geringe Elastizität. Während man die Naßfestigkeit bekanntlich durch Behandeln mit gerbend wirkenden Stoffen wie Aldehyden, Tannin, Alaun usw. erheblich verbessern kann, ist eine Steigerung der Elastizität schwieriger. Hier wurden die besten Resultate durch Einverleiben von sulfonierten Fettstoffen und hochmolekularen Alkoholen erzielt. Man muß allerdings bedenken, daß für Eiweißstoffe dasselbe gelten wird, was

<sup>21)</sup> Diese Menge ist nur ein kleiner Bruchteil von denen, die nach der Literatur bei Abbauprobieren auf dieselbe Menge Wolle angewandt wurden.

<sup>16)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **146**, 130 [1925]; Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **140**, 181 [1929].

<sup>17)</sup> *Marriott*, J. Soc. Leather Trades Chem. **12**, 342 [1928]; *W. Küster* u. *Irion*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **184**, 225 [1929].

<sup>18)</sup> J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **50**, 1 [1931].

<sup>19)</sup> l. c. <sup>9)</sup>

<sup>20)</sup> Z. B. *W. Küster*, *Kumpf* u. *Köppel*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **171**, 114 [1927].

für Kunstseide Erfahrungssatz ist, nämlich, daß Zusätze vielfach die Festigkeit herabsetzen.

Neben Filmfällungsversuchen wurden auch Spinnversuche mit einer einfachen Apparatur ausgeführt, die der von v. Frank, Krüger und Wolff<sup>22)</sup> für Acetatseide beschriebenen ähnlich war. Der flüssige Faden wurde in eine horizontale Rinne gepreßt, die das Fällbad enthielt; man kann dann am Ende der Rinne bequem aufspulen. An den Fäden ließen sich die bei den Filmen beobachteten Nachteile ebenfalls nicht so weit beseitigen, daß auf einen wesentlichen Erfolg gehofft werden konnte. Zudem konnte die Bildung von Gasblasen im gefällten Material, die auf der Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus Resten von Sulfid herrühren und leicht Fadenbruch herbeiführen, durch Zusatz verschiedenster Oxydationsmittel nicht ganz verhindert werden. Die Oxydationsmittel, die in möglichst konzentrierter Form zugesetzt werden mußten, um die günstige hohe Eiweißkonzentration aufrechtzuerhalten, wirkten meist fälschlich auf die peptisierende Substanz.

Da Cystin durch eine Lösung von metallischem Natrium in verflüssigtem Ammoniak reduzierbar ist<sup>23)</sup>, hatten wir Wolle den gleichen Bedingungen unterworfen. Eine Löslichkeit konnte jedoch nicht erzielt werden, auch in anderen Mitteln, wie Ameisensäure oder Salzlösungen nicht.

#### Bakterien.

Gewisse Bakterienarten vermögen ebenfalls das sonst auch gegen Fermente so widerstandsfähige Wollkeratin

stark anzugreifen<sup>24)</sup>. Es tritt bei diesem Angriff, der in feuchter Wolle bei Gegenwart geringer Alkalimengen und bei etwas erhöhter Temperatur leicht von selbst einsetzt, insofern ein besonderer Abbau ein, als die Bakterien die Kittsubstanz der Rindenschicht bevorzugen. Man kann also mit Hilfe der auf Wolle stets vorhandenen Mikroben, wie oben mit  $H_2SO_4$ , die spindelförmigen Zellen aus dem Innern der Faser isolieren. Es dürfte nun die Möglichkeit bestehen, aus diesem Material geformte Gebilde herzustellen, indem man die langen Zellen in einem fällbaren Medium verteilt und die Mischung durch Düsen verspinnt; durch ein Strecken im halbfesten Zustand müßte sich eine Ausrichtung der Zellen und dadurch wahrscheinlich eine Verfestigung des gefällten Produktes erzielen lassen.

#### Zusammenfassung.

Aus der hier gegebenen Zusammenstellung ersieht man, daß mit den Stoffen, die bis heute als Dispergierungsmittel für wasserunlösliche Eiweißstoffe und hochmolekulare Naturstoffe überhaupt in Frage kommen, das Problem, Keratin in technischem Maßstab schonend aufzulösen, nicht zu lösen ist. In allen Fällen scheint, soweit überhaupt ein Angriff der genannten Chemikalien auf die Wollsubstanz stattfindet, die typische Struktur des Eiweißstoffs sofort verlorenzugehen, so daß der wieder abgeschiedene Körper sich grundsätzlich vom genuine Keratin unterscheidet.

[A. 39.]

<sup>22)</sup> Diese Ztschr. 44, 342 [1931].

<sup>23)</sup> V. du Vigneaud, Audrieth, Loring, J. Amer. chem. Soc. 52, 4500 [1930].

<sup>24)</sup> Vgl. u. a. R. Burgess, J. Text. Inst. 19, 315 [1928]; J. Bartsch, Mellands Textilber. 12, 760 [1931]; 13, 21 [1932]; Gabriel, J. Text. Inst. 23, 171 [1932].

## Versuche zur Herstellung von Fließkohle aus Braunkohlenstaub und Braunkohlenteeröl.

Von Dr. ERICH BUCHHOLZ, Dresden.

(Eingeg. 9. April 1936.)

Mitteilung aus dem Institut für Kolloidchemie an der Technischen Hochschule Dresden.

Bereits während des Krieges sind in der amerikanischen Marine Versuche unternommen worden, Heizöl durch Verwendung von Gemischen aus Öl und Kohlenstaub zu ersetzen bzw. zu strecken. Volkswirtschaftlich ist dieses „Kohlenöl“ („fixated Oil“), heute allgemein unter dem Namen „Fließkohle“ bekannt, von nicht zu unterschätzender Bedeutung, weil es die Möglichkeit bietet, für bestimmte Zwecke 40–60% des Heizöles durch Kohle zu ersetzen, und außerdem der Heizwert der „Fließkohle“ — auf den gleichen Laderaum bezogen — höher ist als der des reinen Heizöles oder des Kohlenstaubes allein.

Praktische Erfolge sind bisher fast ausschließlich mit „Fließkohlen“ erzielt worden, welche Steinkohlenstaub in Mineral- oder Teerölen suspendiert enthalten. Das Problem, die Entmischung solcher Systeme zu verhindern, also die Steinkohlenstaubteilchen wenigstens für die von der Praxis geforderten Zeiträume mit Hilfe von geeigneten Schutzkolloiden (Fixateuren) schwebend zu erhalten, darf man heute als gelöst betrachten.

Es lag nahe, diese Untersuchungen auch auf Braunkohlenstaub auszudehnen. Die folgenden Versuche hatten den Zweck, die Grenzen der Aufnahmefähigkeit eines Braunkohlenteeröles, die Suspendierbarkeit von Braunkohlenstaub und die Stabilitätsbedingungen für solche Gemische zu studieren.

Verwendet wurde ein mitteldeutscher Braunkohlenstaub:

Rückstand auf 900-Sieb: 1,4%  
Rückstand auf 4900-Sieb: 17,4%  
Wassergehalt: etwa 12%  
Aschegehalt: 7,4%

Braunkohlenteeröl:

spez. Gew.: 0,960–0,990 (20°)  
Viscosität bei 20°: 2,5–3,5 Englergrade  
Wassergehalt: 1–2%

Bereits die ersten Versuche zeigten, daß die Grenze der Aufnahmefähigkeit bei einem Zusatz von 40% Braunkohlenstaub erreicht ist und daß die Mischungen infolge Quellung des Kohlenstaubes mit der Zeit immer zähflüssiger werden.

Es wurde deshalb zunächst systematisch der zeitliche Verlauf der Viscositätszunahme verschiedener Mischungen mit steigendem Gehalt an Braunkohlenstaub mit Hilfe des Kämpfschen Rotationsviscosimeters (Spindler & Hoyer) untersucht. Das Prinzip dieses Viscosimeters besteht darin, daß ein in der zu untersuchenden Flüssigkeit hängender zylindrischer Drehkörper durch ein über eine Rolle ablaufendes Gewicht in Drehung versetzt und die Fallgeschwindigkeit des Zuggewichtes gemessen wird. Die gemessene Fallzeit (bei gleichbleibender Fallstrecke) wurde durch die Fallzeit dividiert, die bei der Messung der Viscosität des reinen Braunkohlenteeröles beobachtet worden war; die im folgenden angegebenen Viscositätswerte sind demnach relative Viscositäten (Braunkohlenteeröl = 1).

#### Viscositätsmessungen (25°).

Die Zunahme der Viscosität tritt merkbar erst bei einem Gehalt von 30% Braunkohlenstaub, darüber in immer stärkerem Maße in Erscheinung.