

ist er von der Reichsregierung in den Reichsgesundheitsrat, der dem Reichsgesundheitsamt angegliedert war, berufen worden. Es war wohl begründet, daß jener Körperschaft auch selbständige öffentliche Chemiker als Mitglieder angehörten. Wenn nach der Begründung zur Ergänzung des Lebensmittelgesetzes vom 11. Dezember 1935²⁾ an Stelle des Reichsgesundheitsrats zum Erlaß von Verordnungen auf Grund des Lebensmittelgesetzes ein kleinerer Kreis an Sachkennern zu hören ist, so dürfte es notwendig sein, in diesen Kreis auch selbständige öffentliche Chemiker einzubeziehen, die auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie besondere Kenntnisse und Erfahrungen aufweisen. Der Verein Deutscher Lebensmittelchemiker hatte ihn zum Ehrenmitglied ernannt und ihm wegen seiner Verdienste um die Lebensmittelchemie die Joseph-König-Gedenkmünze verliehen. Auf Grund seiner Kenntnisse und Erfahrungen in der analytischen Chemie war ihm lange Zeit der Vorsitz in der Fachgruppe für analytische Chemie beim V. D. Ch. übertragen gewesen.

²⁾ Vgl. GVE. 95, diese Ztschr. 49, 99 [1936].

Wilhelm Fresenius war Mitglied des Aufsichtsrates des Vereins für chemische Industrie. Der Charakter als Familienunternehmen bedingte eine enge Zusammenarbeit zwischen dem Aufsichtsrat und dem Vorstand. Dies hatte zur Folge, daß *Fresenius* fast in jeder Woche an Sitzungen teilnahmen und daneben umfangreiche schriftliche Arbeiten leisten mußte. Nach 1920 hatte er selbst die Leitung der wissenschaftlichen Arbeiten übernommen und hat sich auch mit besonderer Liebe an der Bearbeitung aller patentrechtlichen Fragen beteiligt. So reichte sein Gesichtsfeld weit über den Wirkungskreis des Untersuchungslaboratoriums hinaus, wie es wünschenswert für jeden Vertreter des Standes der selbständigen öffentlichen Chemiker erscheint.

So steht uns *Wilhelm Fresenius* als leuchtendes Vorbild dieses Berufes vor Augen. Dieser Stand wird seine Sendung dann voll erfüllen, wenn der Sinspruch seines Vaters stets beherzigt wird:

„Das Ganze ist in guter Hut,

[A. 55.] wenn jedes Glied das Seine tut.“ *Merres.*

Über die Schädigungen, die Trockenfilze auf Papiermaschinen erleiden, und Verfahren zur Minderung des Verschleißes. (Auszug.)^{*)}

Von Dipl.-Ing. RUTH WERNER.

(Eingeg. 27. April 1936.)

Ausgeführt im Technisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Berlin (Leitung: Prof. Dr. Leo Ubbelohde).

Die in der Papierindustrie in großem Maßstabe benötigten Trockenfilze aus Wolle werden durch Hitze, Feuchtigkeit, dadurch bedingtes Quellen und Entquellen, und die aus dem Papierbrei stammenden Chemikalien, die in gelöstem Zustand von dem Filz aufgesaugt werden und sich in ihm konzentrieren, schnell zerstört. Die Erscheinungsformen dieser Schädigungen sind oft untersucht worden, Prüfmethoden wurden ausgearbeitet, um den Grad des Schadens zu ermitteln, und viele Schutzmaßnahmen vorgeschlagen, die jedoch keinen durchschlagenden Erfolg gezeigt haben.

Den Hauptfeind der wollenen Trockenfilze, die Schwefelsäure, sucht man durch Neutralisation zu bekämpfen; neuerdings wird dazu gasförmiges Ammoniak mit viel Luft verdünnt kontinuierlich dem Filz während eines kurzen Bruchteils eines jeden Umlaufs zugeführt. Dieses Filzschonverfahren verlängert zwar die Laufzeit der Filze; wider Erwarten erzielte man jedoch keinen vollständigen Schutz. Demnach muß entweder die Neutralisation auf der Maschine ungenügend sein, oder es wirken sich neben der Schwefelsäure aus dem Papierbrei andere schädigende Einflüsse aus.

Um nun die Ursachen der Schädigung zu finden oder gar zu deren Abhilfe beitragen zu können, wurden im Betrieb unbrauchbar gewordene Trockenfilze eingehend untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß es doch Schwefelsäure ist, die die Schädigungen hervorruft, aber Schwefelsäure, die aus dem Schwefel der Wolle selbst stammt.

Der Gesamtschwefelgehalt wurde durchschnittlich für verbrauchten Trockenfilz mit 3,7% und für neue Wolle mit 3,5% ermittelt. Ein Vergleich ergibt, daß nur 5% Schwefel, berechnet auf den Gesamtschwefelgehalt, als

Sulfationen in freier oder gebundener Form während des Betriebes in den Filz gelangen und dort verbleiben. Da dieser Wert für den schadhaften Filz kaum höher liegt als für Neuwolle, können keine nennenswerten Mengen schwefelhaltiger fremder Zusätze im Filz sich angereichert haben. Die im Verlauf der gesamten Betriebsdauer hineindiffundierten gelösten Stoffe sind demnach auch wieder hinausdiffundiert.

Von dieser quantitativ ermittelten Schwefelmenge liegen in dem verbrauchten Trockenfilz etwa 20% als lösliches Sulfat vor, während aus Neuwolle keine Sulfationen ausgewaschen werden können. Aus der verbrauchten Wollsubstanz sind die Sulfationen mit Leitfähigkeitswasser nur allmählich und unvollständig nach wiederholtem Auswaschen extrahierbar. Bedeutend schneller und quantitativ gelingt die Extraktion mit schwach alkalisiertem Wasser. Diese Tatsachen bestätigen die heute fast durchgehend anerkannte Theorie, daß Schwefelsäure mit irgendwelchen bindenden Kräften in der Wolle zurückgehalten wird, wahrscheinlich als eine Art „Wollsulfat“.

Die auswaschbaren Sulfationen liegen teilweise bis vollkommen als freie Schwefelsäure vor. Bei Filzproben, denen in ihrer praktischen Laufzeit keine neutralisierenden Zusätze beigegeben wurden, stimmt die Acidität der Lösung, berechnet auf Schwefelsäure, mit der gravimetrisch ermittelten Menge Schwefelsäure überein, d. h., alle Sulfationen liegen als freie Säure vor. Anderen Filzproben war während des Betriebes dauernd verdünntes Ammoniakgas zur Neutralisation aufgeblasen worden. Ein Vergleich von Acidität und Sulfatgehalt der vereinten Waschlösungen ergab in diesen Fällen nur eine teilweise Neutralisation der freien Säure durch Ammoniak, die in weiten Grenzen, zwischen 15 und 50% je nach den Betriebsbedingungen des betreffenden Filzes, schwankte.

In Laboratoriumsversuchen dagegen konnte durch Behandeln verschiedener schwefelsäurehaltiger Wollsubstanzen mit verdünntem Ammoniakgas eine vollständige Absättigung der freien Säure erreicht werden, allerdings nur bei Verwendung eines sehr großen Überschusses der Base und nach längerer Einwirkungszeit. Erhöhung des Druckes bewirkte eine schnellere Absättigung.

^{*)} Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beifeft zu den Zeitschriften des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 23“ und hat einen Umfang von etwa 24 Seiten, einschl. 17 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 25. Juli 1936 Sonderpreis von RM. 2,70 statt RM. 3,60. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. — Bestellschein im Anzeigenteil.

Die Zeitspanne, die im technischen Betrieb für die Neutralisation der Säure im Filz durch das Ammoniak-Luft-Gemisch zur Verfügung steht, erwies sich in Laboratoriumsversuchen als ausreichend, den Filz in seiner ganzen Dicke zu durchdringen. Daß trotzdem die Neutralisation nicht vollständig ist, beruht auf der bereits erwähnten intramicellaren Bindung der oxydativ entstandenen Schwefelsäure.

Der oxydative Abbau des Schwefels aus dem Wollweiß wird bewirkt durch den Einfluß von Luft in Verbindung mit Wasserdampf und hoher Temperatur.

Nachdem diese Wollalterung als Ursache für den inneren Zerfall der Wollstruktur erkannt worden war, wurde an Wollproben gleicher Herkunft die Abhängigkeit des Wollabbaus von der Einwirkungszeit geprüft.

Bindungen zerstört, und das gebildete Ammonsulfat ist leicht aus der Wolle auswaschbar. Durch das Fehlen dieses Schwefels im Eiweißgerüst werden vermehrte Angriffs punkte für weitere Oxydation freigelegt.

Dies steht nicht im Gegensatz zu der im praktischen Betrieb gefundenen Schutzwirkung zugesetzten Ammoniaks. Nur hat das Ammoniak bei der kurzen Einwirkungszeit von etwa $\frac{1}{4}$ s nicht genügend Zeit, auch die im Keratin festgehaltene Schwefelsäure zu neutralisieren.

Bei steigender Ammoniakkonzentration nahm die Schädigung zu. Durch Zuführung von Ammoniak-Luft-Gemisch ist also der Filz tatsächlich nicht weiter schützbar, als es bisher gelang.

Die Schädigung durch Oxydation konnte durch Imprägnieren mit einigen Antioxydanzien nicht hintan-

Oxydationsapparatur.

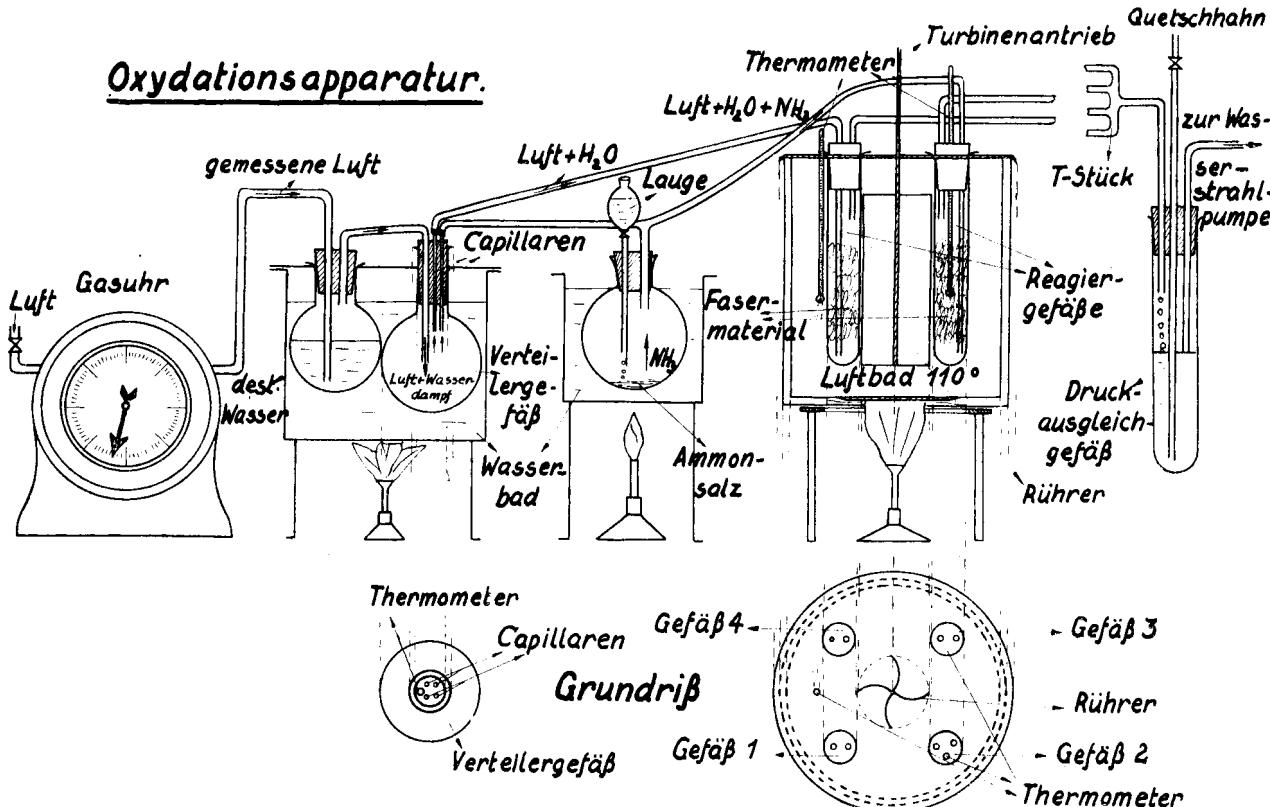


Abb. 1

Abb. 1 zeigt die für diese Versuche entwickelte Alterungsapparatur. Die Menge des abgebauten Schwefels nimmt mit der Alterungszeit ständig zu (Abb. 2).

Werden die gealterten Wollen während des Versuches nicht ausgewaschen, so wird die pro Zeiteinheit abgebauten Mengen Schwefel geringer. Die Kurve verläuft etwa logarithmisch; nach 100 h waren 2,4%, nach 300 h 3,1% des Gesamtschwefels abgebaut. Wäscht man dagegen die alternden Proben nach gleichen Zeiträumen mit dest. Wasser aus, so ist die Menge abgebauten Schwefels fast linear von der Zeit abhängig und beträgt nach 100 h schon 4,3%.

In Gegenwart von Ammoniak war die Oxydation des Schwefels erhöht.

Dieser vermehrte Abbau ist wie folgt zu erklären: Der Schwefel des Wollkeratins wird unter den vorliegenden Oxydationsbedingungen in Schwefelsäure übergeführt. Er ist damit jedoch noch nicht vollkommen aus dem Keratinkomplex gerissen, sondern internicellar in der Wolle gebunden. Durch Ammoniak in reichlichem Überschuß und bei längerer Einwirkungsdauer werden nun diese

gehalten werden; die zugesetzten Verbindungen wirkten sogar vermehrt schädigend.

Einwirkung von Wasserdampf allein ergab einen wesentlich geringeren Abbau des Wollschwefels als bei Gegenwart von Luft. Die Schädigung der Wolle erstreckt sich in diesem Falle auf nicht Schwefel enthaltende Bestandteile des Wollkeratins. Selbst wenn also alle aus dem Papierbrei stammenden für die Wolle schädlichen Agentien abgestumpft und somit unwirksam gemacht werden, läßt sich der Verschleiß der Wollsubstanz beim Dämpfvorgang auf der Papiermaschine nicht vermeiden. Diese Empfindlichkeit der Wollfaser läßt sie für Trockenfilzzwecke ungeeignet erscheinen.

In der Baumwolle dagegen wird Schwefelsäure restlos und leicht durch Ammoniak neutralisiert, da sich ja keine neuen Schwefelsäure aus dem Kohlenhydrat Baumwolle oxydativ bilden kann. Von Ammonsulfat wird Baumwolle genau wie Wolle nicht geschädigt. Die Einwirkung des oxydierenden Luft-Wasserdampf-Stromes bei 105° ist nur unwesentlich.

Nach diesen Laboratoriumsversuchen ist anzunehmen, daß die Schonung bei Baumwollfilz größer und vollkommener

sein muß als bei Wollfilz. Die Festigkeit nimmt bei Baumwolle nur wenig langsamer ab als bei Wolle. Die behandelten Baumwollproben zeigen jeweils ein besseres Dehnungsvermögen als die entsprechenden Wollproben (Abb. 3 u. 4).

Fehlen dieser Schwefelatome entstehen Lücken im Wollgerüst, die eine vermehrte Schädigung bedingen. Allerdings bleibt diese Schwefelsäure noch in Art eines Wollsulfates mit der organischen Substanz verbunden.

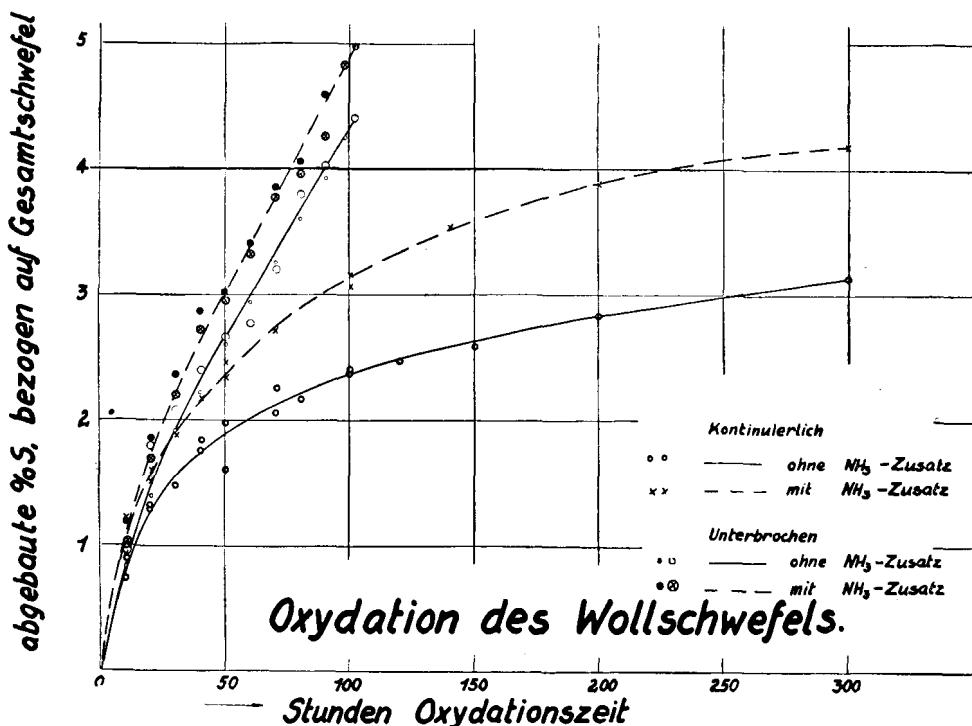


Abb. 2.

Ein Zusatz von Ammoniak hat sich für Festigkeit und Dehnung bei Wolle und Baumwolle ungünstig ausgewirkt, soweit dadurch nicht die stärkere Schädigung der Faser durch eindringende Schwefelsäure behoben wird.

Das Zuleiten von Ammoniak-Luft-Gemisch, wie es kontinuierlich in der Praxis ausgeführt wird, neutralisiert die oxydativ gebildete Schwefelsäure nicht. Wollfilz ist also durch dieses Ammoniakschonverfahren nicht weiter

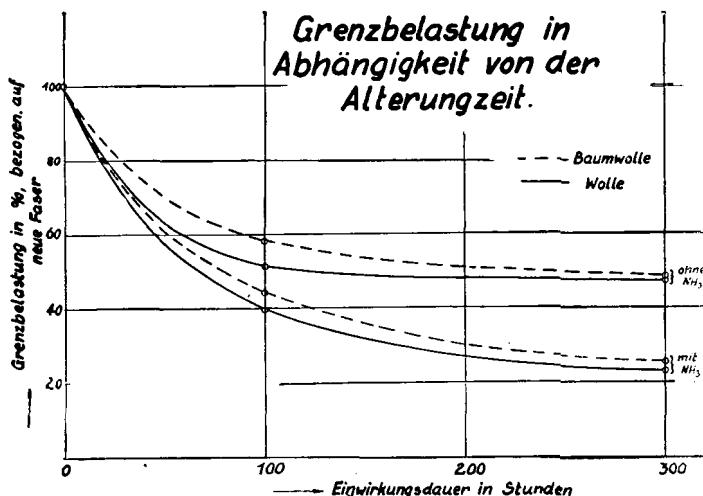


Abb. 3.

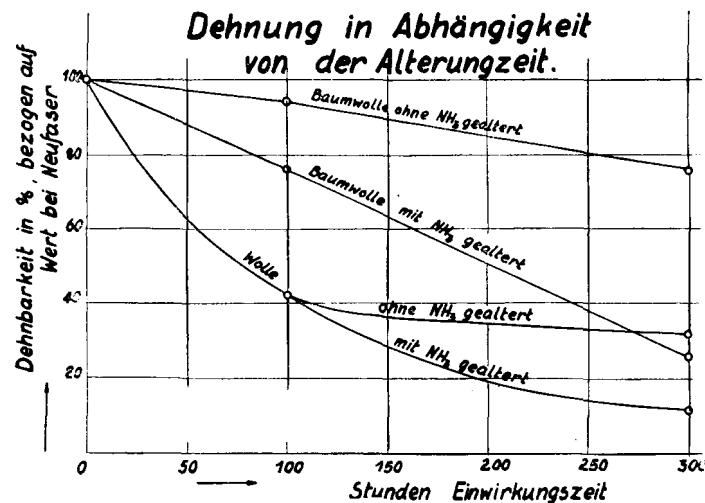


Abb. 4.

Zusammenfassung.

Untersuchungen über die Schäden an Papiermacherfilzen ergaben freie Schwefelsäure als Hauptursache des Textilienverschleißes. Die im Filz nachweisbaren Sulfationen stammen z. T. aus dem Papierleimungsprozeß, sind also in das Textiltuch hineindiffundiert; der überwiegende Anteil besteht jedoch nach den vorliegenden Feststellungen aus beim Dämpfvorgang oxydativ aus dem Schwefel der Wolle gebildeter Säure. Durch

schützbar, als es bisher gelang; auch erhöhte NH₃-Konzentration bewirkt wieder vermehrte Schädigung der Wolle.

Bei Baumwolle dagegen muß der Schutz mit verdünntem Ammoniak nahezu vollständig sein, weil sich hier keine Schwefelsäure oxydativ bilden kann. Während die Festigkeit bei Wolle und Baumwolle etwa gleichmäßig abnimmt, behalten Baumwollproben ein relativ besseres Dehnungsvermögen als die durch Oxydation entsprechend gealterten Wollproben.

[A. 50.]