

tion zerfällt, fällt an: 1. ein unbrauchbarer Vorlauf, 2. gesättigte Fettsäure und 3. das Polymerisat der ungesättigten Trananteile, welches als Transtandöl bezeichnet wird und allein als Filmbildner geeignet ist.

Einige Destillationsergebnisse verschiedener Transorten sowie deren Muster werden gezeigt. Transtandöl ist verwendbar in der Druckfarnisindustrie, Anstrichtechnik, Linoleum-, Ledertuch- und Wachtuchindustrie. Zuletzt werden einige Versuchsreihen über die Filmeigenschaften von Transtandöl vorgeführt und mit denen von Leinölandöl verglichen. Die besten Trocknungen ergibt Kobaltsiccativ. Eine Transtandöl-Mennige-Farbe sowie eine Transtandöl-Bleiweiß-Farbe hielten sich bei der Bewässerung sehr gut. Gute Trocknung zeigten mit verschiedenen Natur- und Kunstharzen hergestellte Tranlacke. Bez. Wässerung waren die Tranlacke den Leinöllacken etwas überlegen. Besonders der magere Transtandöllack mit Albertol 201 C zeigte recht gute Werte. Bei der Prüfung auf mechanische Eigenschaften zeigten die Tranlacke i. allg. bei der Ausbeulungsprobe eine gewisse Sprödigkeit, welche jedoch, wie neuere Versuche zeigten, wahrscheinlich beseitigt werden kann. Mischungen von Transtandöl mit Leinölfarnis und ferner mit Mineralöl zeigten bei der Bewitterung befriedigende Ergebnisse und standen hinter einer Anreicherung aus reinem Leinölfarnis kaum zurück. Die Versuchsreihen zeigen, daß sich Tranlacke für Lacke und Farben, welche wasser- und wetterfest sein müssen, besonders gut eignen, und daß in dem Transtandöl bei geeigneter Verarbeitung und Verwendung ein dem Leinölandöl gleichwertiger Rohstoff zu erblicken ist.

Prof. Dr.-Ing. H. Wagner, Stuttgart: „Über ölfreie und Wasser-in-Öl-Emulsionen.“

Die meisten ölfreien Emulsionen des Handels enthalten als Hauptbestandteil Wackskörper und neben diesen geringe Mengen verschiedenartiger synthetischer Filmbildner, wie

Latex, Chlorkautschuk, Acryl- und Vinylharze. Den aus allen Wacksemulsionen sich bildenden plastischen, kristallinen Filmen fehlt die Elastizität, die sie befähigt, Bewegungen des Untergrundes mitzumachen. Durch Verringerung des Wackgehaltes und Erhöhung des Gehalts an Filmbildnern gelingt es jedoch, Emulsionen zu erzeugen, deren Filme netzartige oder wabige Struktur aufweisen, und in denen die Wackkristallite nur als Auffüllung der Micellargerüste dienen und dadurch die Elastizität des Systems nicht beeinträchtigen, aber seine Wasserechtheit erhöhen. Indes stößt die Herstellung solcher Emulsionen noch auf technische und auch preisliche Schwierigkeiten.

Um die an sich schon längst bekannten, in der Malerei vermutlich schon seit *van Eyck* gebräuchlichen Wasser-in-Öl-Emulsionen auch der Austrichtechnik zuzuführen, war es nötig, den Gehalt an wäßrigen Schutzkolloiden beträchtlich herabzusetzen und mit einem Minimum an Emulgatoren zu arbeiten. Die aus solchen Emulsionen entstehenden Filme sind von den aus OW-Emulsionen aller Art entstehenden grundsätzlich verschieden, indem ihnen das wabige oder netzartige Leingerüst fehlt. Dadurch ist eine Wasserabstoßung und Wasserundurchlässigkeit erreicht, wie sie der Ölfilm selbst aufweist. Die verbreitete und auch vom Vortr. früher ausgesprochene Vermutung, daß aus ölfreien OW-Emulsionen durch Phasenumkehr Filme derselben Beschaffenheit wie aus WO-Emulsionen entstehen würden, hat sich also nicht bestätigt. Diese Unterschiede werden augenfällig nachgewiesen durch die Wasserlagerung der klaren Filme und mit Hilfe der Durchlässigkeitsprobe auf Zinkblech, wobei der pigmentierte Film mit Cadmiumsulfat betupft wird. Auch die mikroskopische Beobachtung der Pigmentlagerung im Film ist aufschlußreich. Auf Grund dieses Befundes erscheint es durchaus berechtigt, sich mit solchen WO-Emulsionen ernstlich zu befassen und insbesondere zu prüfen, ob sich die an ölhaltigen Emulsionen gemachten Beobachtungen auch auf ölfreie synthetische Filmbildner übertragen lassen.

## XI. Fachgebiet Färberei und Textilchemie.

(Fachgruppe des V. D. Ch.)

Vorsitzender: Dr. Klahre, Langenbielau.

Sitzung am 10. Juli 1936.

Geschäftliche Sitzung:

Kassenbericht. Entlastung des Kassenwartes.

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr.-Ing. W. Schramck, Dresden: „Was soll der Verarbeiter von der Zellwolle wissen?“

Trotzdem die chemische Grundsubstanz der Zellwolle die Cellulose ist und die Zellwolle, grob gesehen, auf gleiche Weise hergestellt wird wie die Kunstseide, bestehen jedoch bereits zwischen Kunstseide und Zellwolle physikalische und technische Unterschiede, und noch größere Unterschiede sind zwischen der Zellwolle und den Naturfasern vorhanden. Man darf an die Zellwolle nicht den Maßstab der Baumwolle anlegen, sondern die Zellwolle ist ein selbständiger hochwertiger Spinnstoff, der eine besondere Behandlung in Spinnerei, Weberei, Veredelung, Verarbeitung und Verbrauch verlangt; ebenso wie für Wolle, Seide oder Kunstseide müssen für die Zellwolle auch besondere Artikel geschaffen werden. — Verarbeiter und Verbraucher wissen von der Zellwolle und ihren Eigenschaften nur wenig. Die Frage der geeigneten Kräuselung ist ebenso ungeklärt wie der Einfluß dieser oder jener Präparation. Über die Ursachen guter und schlechter Verspinnbarkeit herrschen meist irrige Ansichten. Unauflösbare Widersprüche könnten bei besserer Kenntnis der äußeren Faserstruktur eine Deutung finden. Durch große Schnittserien wird im Dresdner Forschungsinstitut für Textilindustrie versucht, die Kenntnis von der äußeren Gestalt der Zellwollfaser zu vermehren. — Die äußere Struktur ist für ein und dasselbe Erzeugnis charakteristisch. Es wird die Beziehung zwischen der Entstehung der Gestalt einer Zellwollfaser und dem beim Herstellungsprozeß vor sich gehenden Entquellungs- bzw. Schrumpfungsprozeß aufgezeigt, und der Einfluß der Titergröße und der

Titergleichmäßigkeit auf den Spinnvorgang werden besprochen. Auch die Völligkeit der Faser kann eine wichtige Rolle spielen. An Hand von Kurven und Tabellen werden Festigkeit, Dehnbarkeit und Elastizität der Zellwollfaser besprochen. Eine scharfe Kontrolle des Spinnvorganges ist notwendig, um Erfahrungen mit diesem Spinnstoff zu sammeln; das Stapeldiagramm ist hier besonders aufschlußreich. — Die Gleichheit der Grundsubstanz (Cellulose) darf nicht dazu verleiten, die Zellwolle chemisch mit den gleichen Maßstäben zu messen wie Baumwolle, Flachs usw., sondern der durch den Celluloselösungsprozeß bewirkte Abbau der langgestreckten Molekülbündel ist zu berücksichtigen. Es ist möglich, die kurzen Cellulosefadenmoleküle aus der Zellwolle herauszulösen, dabei leidet allerdings die Festigkeit erheblich. Mit der so erreichten Erhöhung des kristallinen Anteils in der Faser sinkt auch das Anfärbevermögen, ein erneuter Beweis für den intermicellaren Färbeprozess. — Gegenüber organischen Lösungsmitteln ist Zellwolle ebenso wie Kunstseide nicht völlig indifferent; deshalb sollten Präparationen, Schmelzen und Schlichten, die nur unter Anwendung organischer Lösungsmittel entfernt werden können, vermieden werden.

Dr. techn. Ing. A. Prior, Chemnitz: „Das Schmelzen von Kammgarnen mit Hilfe von heimischen Rohstoffen.“

Die langjährigen Arbeiten von Dr. E. Franz, dem Leiter der Laboratorien der Leipziger Wollkammerei und der Kammgarnspinnerei Stöhr & Co., A.-G., Leipzig, haben zu der Erkenntnis geführt<sup>1)</sup>, daß das Schmelzmittel in der Kammgarnindustrie nicht einzig und allein den Zweck des „Ölens“ zu erfüllen hat, sondern daß darüber hinaus dem Schmelzöl wiederum besondere Eigenschaften eigen sind und sein müssen, um den höchsten technologischen Effekt in der Kammerei

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Franz, „Beitrag zur Kenntnis des Schmelzens in der Kammgarnindustrie“, Mellands Textilber. XVII, 302, 399 [1936].

und Spinnerei zu erreichen, — andererseits aber die nachfolgende Veredlung, das Waschen und Färben nicht zu erschweren. Wollfett ist für die gedachten Zwecke nicht geeignet, aber auch die bisherigen üblichen pflanzlichen Öle, wie Olivenöl und Erdnußöl, können durch bessere Körper ersetzt werden. Eine wichtige und geradezu ausschlaggebende Rolle spielt das Gleitvermögen, das bei Olivenöl und Erdnußöl in verhältnismäßig kurzer Zeit durch Oxydationsvorgänge und infolge der feineren Verteilung auf der Oberfläche der Wollfaser stark zurückgedrängt wird.

Besonders ausgewählte Paraffineinschlüsse dagegen, wie das Prälanol (D. R. P. angem.), erfüllen die Forderung nach Gleitfähigkeit und Unzersetzlichkeit.

Durch den geringeren Faserbruch in der Vorbereitung ist der Beweis erbracht, daß die gesteigerte Gleitfähigkeit auch ein besseres Verarbeiten des Materials zur Folge hat. Da sich keinerlei Auswaschwierigkeiten und auch keine färberischen Schwierigkeiten hinsichtlich Egalität einstellen, ist andererseits der Beweis erbracht, daß Paraffin, besonders in Form von Prälanol, auch in leicht auswaschbarer Form, in der Textilindustrie angewendet werden kann. — Mit Paraffin aber wenden wir uns grundsätzlich von den bisherigen Schmalzen, den Erdnuß- und Olivenölen, ab. Der deutsche Braunkohlenbergbau kann genügende Mengen Paraffin als deutschen Rohstoff zur Verfügung stellen.

Dipl.-Ing. E. Heinisch, Dresden: „Über den Einfluß von Alkalien auf Zellwolle und Mischgespinnstgewebe.“

Bei der Untersuchung, ob die elektrische Leitfähigkeit als Maß für die Quellfähigkeit von Alkalien gegenüber Zellwolle und Mischgespinnst genommen werden kann, zeigte sich, daß dies bei NaOH innerhalb der in der Veredelung der Textilien üblichen Konzentrationen wohl möglich ist. Das Maximum liegt bei 22° Bé und nimmt dann mit steigender Konzentration ab. Das Maximum der Quellfähigkeit liegt aber bei 15° Bé. Bei KOH liegen die Verhältnisse anders. Die Quellfähigkeit erreicht bei 25° Bé eine Spitze, um sonst linear zu verlaufen. Verringert man die Leitfähigkeit durch Zusatz von Dextrin z. B., dann geht damit eine Verringerung der Quellfähigkeit Hand in Hand. Einen analogen Einfluß haben Elektrolyte. (Lichtbilder.)

Die Ergebnisse der Laboratoriumsversuche wurden nun auf die textile Großpraxis übertragen, und zwar derart, daß bei den kritischen Alkalienkonzentrationen einmal mit Dextrin in der Lauge und zum anderen mit Elektrolyt im ersten Spülbad gearbeitet wurde. Gearbeitet wurde mit einem Mischgespinnstgewebe 70/30. Die zahlenmäßige Auswertung liegt noch nicht abgeschlossen vor, doch zeigte sich bereits bei den Gewichtsbestimmungen, daß bei Berücksichtigung der Laboratoriumserfahrungen eine Schädigung nicht eintritt.

Die Quellfähigkeit der Zellwolle ist für ihre Tragfähigkeit von ausschlaggebender Bedeutung. Gelingt es, diese heruntersetzen, so steigt damit die Naßfestigkeit und ihr Widerstand gegen Alkalien. Die Zellwollfabriken können eine derartige Verbesserung der Zellwolle nicht durchführen, da dies Verarbeitungsschwierigkeiten zur Folge hätte. Zweckmäßiger ist eine entsprechende Nachbehandlung der Fertigware. Ein solches Verfahren ist gefunden worden (keine Imprägnierung!); an Hand von Lichtbildern wird die Stabilität einer entsprechend behandelten Zellwolle gezeigt.

Aussprache (zu den Vorträgen Schramek, Prior, W. Heinisch):

Weltzien, Krefeld, weist auf den Einfluß der Temperatur hin; bei 0° lösen sich die meisten Zellwollen völlig in 2,5 n-Natronlauge. Es wäre wichtig, zu wissen, wie sich die Schutzmittel bei sinkender Temperatur verhalten. — Schramek, Dresden: Die Forschungsinstitute sollten die Arbeiten über die Löslichkeit von Zellwolle in verschiedenen Lösungsmitteln (NaOH, KOH, Fettlöser usw.) aufteilen. — Elöd, Karlsruhe: Bei der Quellung ist neben dem Einfluß der Temperatur auch der Einfluß der Quellgeschwindigkeit zu berücksichtigen. Dieser hängt u. a. von der Größe der Micellen, von ihrem Orientierungsgrad und vor allem von dem Verhältnis von kleinen zu großen Micellen ab. Nüßlein, Frankfurt/Höchst: Bei der Erörterung von Stapel und Titer usw. darf nicht verallgemeinert werden, denn die Bedürfnisse der Textilindustrie — Wolle, Baumwolle usw. — sind so verschieden, daß ganz verschiedene Eigenschaften gefordert und erfüllt werden

müssen. — Auf die Frage von Götze, Elberfeld, was eigentlich „naßfeste“ Zellwolle ist, antwortet Heinrich, er könne über den Chemismus bei ihrer Gewinnung zurzeit nichts sagen. Das Verfahren soll auf fertiger Ware angewendet werden; eine Fabrik, die diese Zellwolle herstellt, gibt es noch nicht. Die Übertragung in die Großpraxis ist mangels geeigneter Maschinen noch nicht wünschgemäß gelungen.

Prof. Dr. W. Weltzien, Krefeld: „Die Messung der Farbstoffaufnahme bei substantiven Färbungen.“

Die Messung der Farbstoffaufnahme ist bei Kunstfasern besonders wichtig, weil sie eine genaue Kontrolle der Gleichmäßigkeit der Produktion gibt und außerdem einen einwandfreien Vergleich verschiedener Materialien ermöglicht. Man kann besonders auch dadurch, daß man Färbungen herstellt, bei denen dieselbe Farbstoffmenge auf der Faser sitzt, feststellen, inwieweit derartige Fasern sich im Aussehen der Färbung unterscheiden.

Die Messung geschieht entweder nach der direkten Methode dadurch, daß man mit einem Gemisch von Pyridin und Wasser die Färbung abzieht und die Farbstoffmenge in den abgezogenen Lösungen colorimetrisch bestimmt, oder aber man bestimmt die Farbstoffmenge indirekt dadurch, daß man die nach dem Farbprozeß zurückbleibenden Flotten colorimetrisch mißt. Die Übereinstimmung zwischen beiden Methoden ist recht gut, sofern man sehr genau konstante Bedingungen einhält. Gefärbt wird grundsätzlich in geschlossenen Gefäßen, um das teilweise Eindunsten des Wassers zu verhüten, und in den meisten Fällen an kurz geschnittenen Fasern, da diese erfahrungsgemäß sich am leichtesten gleichmäßig färben lassen.

Sehr wichtig ist unter Umständen das gleichzeitige Ausfärben von 2 Faserarten in ein- und derselben Flotte. Die Durchführung geschieht hier so, daß man die beiden Faserarten durch ein Silberdrahtnetz getrennt hält und nach dem Färben einerseits die gemeinschaftliche Flotte colorimetriert. Es ergeben sich bei verschiedenen Anfärbegeschwindigkeiten der beiden Fasern viel größere Unterschiede als beim getrennten Ausfärben.

Aussprache:

Elöd, Karlsruhe: Man muß zwischen „Gleichgewichtszustand“ und „Endzustand“ unterscheiden, da in Fällen der vorliegenden Art wahre Gleichgewichte kaum erreichbar sind. Wahrscheinlich sind die wieder auswaschbaren Teile der substantiven Farbstoffe von anderem Assoziationsgrad als die nicht auswaschbaren. Die Maxima der Farbstoffaufnahme bei bestimmten Temperaturen dürften auch damit erklärbar sein, daß bei höheren Temperaturen als derjenigen des Maximums der Assoziationsgrad der Farbstoffe wieder abnimmt.

Prof. Dr. W. Weltzien, Krefeld: „Der Einfluß von Temperatur, Elektrolytgehalt und Zeit auf die substantive Färbung.“

Die Arbeiten der letzten Jahre, hauptsächlich in Deutschland und England, haben gezeigt, daß die 3 Faktoren Elektrolytgehalt, Zeit und Temperatur ausschlaggebend für den Ablauf der substantiven Färbung sind. Dabei ist besonders wichtig, daß mit steigender Temperatur die Aufnahmegeschwindigkeit zunimmt, während die im Gleichgewicht aufgenommene Menge abnimmt. Das Umgekehrte gilt für den steigenden Elektrolytgehalt. Der Zeiteinfluß wirkt in der Weise, daß früher oder später ein Gleichgewicht erreicht wird. Hiermit hängt die Frage der Egalisierung aufs engste zusammen.

Die Anwendung dieser Erkenntnisse ist besonders bei Färbungen von Mischgeweben bzw. Garnen wichtig, weil bekanntlich hier die Aufnahmegeschwindigkeiten sehr stark schwanken.

In dem besonders wichtigen Fall der Mischung von Baumwolle mit Kunstfasern ist die von uns schon vor Jahren gemachte Feststellung grundlegend, daß bei Abwesenheit von Elektrolyten die Baumwolle schneller zieht als die Viscose, so daß durch hohen Elektrolytzusatz die ungleichmäßige Ausfärbung von Baumwolle und Viscose stark gefördert wird. Der Temperatureinfluß steht in enger Verbindung mit der Geschwindigkeit der Erreichung des Gleichgewichtes, denn da mit steigender Temperatur die im Gleichgewicht auf-

genommene Menge sinkt, stellt sich auch das Gleichgewicht schneller ein. Es gibt eine ganze Reihe von Farbstoffen, insbesondere gut egalisierende, bei denen diese Einstellung schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur erreicht wird (etwa 70°); bei diesen Farbstoffen tritt bei weiterer Temperatursteigerung ein Sinken der Farbstoffaufnahme ein. Andere Farbstoffe hingegen zeigen genau das Gegenteil. Mischt man solche Farbstoffe, die sich sowohl bezüglich des Elektrolytals auch des Temperatureinflusses stark unterscheiden, so bekommt man Färbungen, bei denen die geringste Änderung in der Aufnahmefähigkeit des Materials oder in den Färbbedingungen ein verschieden starkes Aufziehen der Komponente und damit Farbtonschwankungen ergeben. Solche extrem unegalen Mischungen findet man häufig bei Braun oder Grau.

Will man besonders große Materialunterschiede überbrücken, wie z. B. bei Kupferseide und Baumwolle, so hilft i. allg. nur die Mercerisation, um das Aufnahmevermögen der Baumwolle zu erhöhen. Kupferseide ist dadurch ausgezeichnet, daß sie sich schnell anfärbt und daher auch die Gleichgewichte schnell erreicht werden. Diejenigen Farbstoffe, die auf Viscose extrem unegal aufziehen, verhalten sich daher bei Kupferseide durchaus egal. Entsprechend ist aber bei Kupferseide auch die Auswaschgeschwindigkeit größer, d. h. die Wasserechtheit geringer. Für die Angleichung von Kupferseide an Baumwolle bei der Ton-in-Ton-Färbung ist sogar schon vorgeschlagen worden, durch ein nachträgliches Spülen den Farbstoff von der Kupferseide teilweise wieder herunterzuwaschen, da er von der Baumwolle nur recht langsam heruntergeht.

Bemerkenswert ist ferner, daß von einer Kupferseide und einer Viscoseseide, auf denen gleiche Mengen Farbstoffe sitzen, die Kupferseide in vielen Fällen sehr viel dunkler erscheint. Es spielt also abgesehen von der aufgezogenen Menge offenbar auch die Verteilung des Farbstoffes auf der Faser eine große Rolle.

Dr.-Ing. E. Elöd, M. Weber-Schäfer und H. Eckhoff, Karlsruhe: „Über die Echtheitseigenschaften von sauren Wollfärbungen“<sup>2)</sup> (vorgetragen durch E. Elöd).

Die Ursachen der verschiedenen Wasserechtheit von sauren Wollfärbungen sind bisher nur mangelhaft bekannt. Berücksichtigt man, daß aus Proteinchloriden, z. B. aus mit Salzsäure behandelter Wolle, die Cl-Ionen durch die Anionen der viel schwächeren Farbsäuren ( $K = 10^{-3}$  bis  $10^{-4}$ ) verdrängt werden, so ist die Annahme berechtigt, daß diese Erscheinung auf den geringen Dissoziationsgrad der Proteinfarbsalze (im Vergleich zu den Proteinchloriden) zurückzuführen ist. Dementsprechend müßte der Grad der Wasserechtheit mit dem Dissoziationsgrad der Proteinfarbsalze parallel gehen. Die Ermittlung des Dissoziationsgrades der Proteinfarbsalze wurde auf dem Umwege über die Bestimmung der Dissoziationskonstanten der freien Farbsäuren einerseits und des Dissoziationsgrades von Gelatine-Farbsäure-Salzen andererseits versucht. Trotz gewisser experimenteller Schwierigkeiten konnten aufschlußreiche Anhaltspunkte gewonnen werden. Zweifellos aber auch weitere Faktoren für die Verschiedenheit der Wasserechtheiten zu berücksichtigen, so unter anderem auch die Teilchengröße und damit die Diffusionsgeschwindigkeit der freien Farbsäuren oder der sauren Farbsalze in die bzw. aus der Wollfaser. Die diesbezüglichen Versuche (Modellversuche mit Cellophan-Membranen bzw. Diffusionsversuche unter Verwendung von Wollfasern selbst) verliefen positiv. — Der chemische Charakter der sauren Wollfärbung unter Bildung von Proteinfarbsalzen konnte durch weitere Versuche gestützt werden. So wurde gezeigt, daß bei der Sättigung von Wolle mit Farbsäuren von guter Wasserechtheit die Säurebindungsfähigkeit der Wolle gegenüber farblosen Säuren (z. B. HCl) endgültig ausgeschaltet wird. Weiterhin wurde gefunden, daß der isoelektrische Punkt der Wollproteine (der im Gegensatz zu anders lautenden Befunden bei  $pH = 4,9$  liegt) bei steigender Beladung der Wolle mit Farbsäuren allmählich gegen saurere Werte zu (bis  $pH = 4,2$ ) verschoben wird.

#### Aussprache:

Otto, Ludwigshafen: Wird bei der Elektrodialyse der gefärbten Wolle zwecks Feststellung der Verschiebung des isoelektrischen Punktes nicht auch der Farbstoff herausdialysiert? — Vortr.: Man muß geeignete, d. h. bei der Elektrodialyse nicht abspaltbare Farbstoffe wählen. Bei weniger echten Farbstoffen ergibt der zeitliche Verlust bei der Dialyse den Grad der Wasserechtheit. — Nüßlein, Frankfurt/Höchst: Wie weit haben die englischen Arbeiten die Feststellungen des Vortr. beeinflusst? Wird beim Färben der Wolle im neutralen Bad Hydrolyse der Faser durch OH-Ionen herbeigeführt, oder gehen die Na-Ionen direkt an den COO-Rest und bilden so leichter lösliche Eiweißverbindungen? Dann müßte man die Möglichkeit, diese Gruppe zu blockieren, ins Auge fassen. — Vortr.: Die englischen Arbeiten stehen größtenteils im Einklang mit unseren Befunden. Die Möglichkeit von hydrolytischen Abbauvorgängen der Wollsubstanz ist beim neutralen Färben durchaus denkbar, insbesondere, wenn die Farbsäureanionen sehr wenig dissoziierte Verbindungen mit der Proteinsubstanz eingehen und so die Na-Ionen an die Carboxylgruppen gehen und nachher abhydrolysiert werden.

Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg: „Molekulargewichtsbestimmungen an Kunstseiden und ihren Ausgangsmaterialien.“

Für die celluloseverarbeitende Technik ist es von erheblichem Interesse, den Polymerisationsgrad ihrer Produkte zu kennen, da die wichtigen, hochmolekularen Eigenschaften der Cellulose und ihrer Derivate, also die Festigkeit von Fäden und Filmen, die Quellungsfähigkeit und die Viscosität der Lösung von dem Polymerisationsgrad der sie aufbauenden Fadenmoleküle abhängig sind. In den letzten Jahren wurden im Freiburger Laboratorium durch Viscositätsmessungen die Polymerisationsgrade der verschiedensten natürlichen und technischen Cellulosen ermittelt. Die  $K_m$ -Konstante ist nach neueren Versuchen durch Überführung von Celluloseacetaten in Cellulosen zu  $5 \cdot 10^{-4}$  bestimmt.

In den verschiedensten Faserpflanzen, wie Baumwolle, Ramie, Flachs, Hanf, Jute, ist der Polymerisationsgrad der Cellulose der gleiche, und zwar etwa 2000, und bleibt beim Umfällen erhalten; wahrscheinlich ist auch die Cellulose des Holzes ähnlich hochmolekular. Bei der technischen Herstellung von Zellstoff aus Holz werden dagegen die Cellulosemoleküle abgebaut, und zwar je nach dem Reinigungs- und Bleichverfahren bis zu einem Polymerisationsgrad von 600–1000. Die verschiedenen Kunstseiden, Kupfer-, Viscose- und Acetatseiden, haben trotz ihrer ganz verschiedenen Herstellung ungefähr den gleichen Polymerisationsgrad von 300–400. Cellulosen vom Polymerisationsgrad 50–100 sind stark abgebaute Produkte, aus denen sich keine brauchbaren Fäden und Filme erhalten lassen.

Die Festigkeit der Kunstseiden hängt aber nicht nur von ihrem Polymerisationsgrad ab, sondern ist auch durch die Anordnung der Fadenmoleküle im Faden bedingt. Die physikalischen Eigenschaften der aus Fadenmolekülen aufgebauten makromolekularen Stoffe können sich im festen Zustand je nach der Orientierung dieser Fadenmoleküle sehr weitgehend unterscheiden, während feste Stoffe, die aus kugelförmigen Molekülen aufgebaut sind, keine derartigen Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften aufweisen. Die wesentlichen Eigenschaften der Baumwolle und der anderen natürlichen Faserstoffe werden also durch den makromolekularen Bau erklärt. Auch die fibrilläre „Bio“-Struktur der Baumwolle ist durch ihren makromolekularen Bau bedingt, denn auch synthetische Hochmolekulare, wie z. B. ein Polyäthylenoxyd, ein Polyoxymethylen, zeigen ebenfalls eine fibrilläre Struktur, wenn sie genügend hochmolekular sind.

Prof. Dr. K. Brass, Prag: „Modellversuche zum Studium der Aufnahme von Gallotannin-Gerbstoffen durch Cellulose“<sup>3)</sup>.

Im Zusammenhang mit dem Aufnahmevermögen der Cellulose für organische Substanzen i. allg., das mit den Vorgängen beim Zustandekommen von Färbungen und bei der Aufnahme von Gerbstoffen in enger Beziehung steht, werden die verschiedenen Arten der Gleichgewichte erwähnt, die festgestellt wurden. Die Größen von  $Q$  bei der durch Lösung der Kupensäuren eingeleiteten Färbung von Küpenfarb-

<sup>2)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 49, 97 [1936].

<sup>3)</sup> Vgl. Brass, diese Ztschr. 48, 708 [1935].

stoffen der verschiedensten und ähnlicher Konstitution, die Lösungsgleichgewichte, die sich bei der Aufnahme von Amino- und Oxy-anthrachinonen aus alkoholischer Lösung einstellen und der Einfluß der Acylierung der Amino-anthrachinone auf Q werden besprochen. Weiter wird einerseits Q der Oxy-anthrachinone und andererseits der Einfluß des Ersatzes von OH durch  $\text{NH}_2$  dargestellt. Nun wird die Aufnahme von Oxy-anthrachinonen verglichen mit der Aufnahme von einfachen aromatischen Phenolen. Andererseits ging man stufenweise von diesen einfachsten Vertretern bis zu jenen Oxy-carbonsäuren, die als Bausteine der Gallotanningerbstoffe in Betracht kommen. Im Rahmen dieser Versuchsreihe wird auf den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit des gleichen Substrats (native Cellulose, umgefällte Cellulose) und auf den Einfluß von verschiedenen Substraten hingewiesen. So konnte die Aufnahme einiger Oxy-carbonsäuren auf Viscose und auf Adsorptionskohle verglichen werden. Die Verschiedenheit der verschiedenen Kohlen wird hervorgehoben. Ferner zeigte sich, daß die Cellulose ein besonders großes Aufnahmevermögen für Dioxy-carbonsäuren besitzt. Das Q dieser letzteren ist fast doppelt so groß, wie dasjenige von Gallussäure. Daher wurde weiter die Aufnahme von Diprotocatechusäure studiert und mit jener der Digallussäure verglichen. Über das Wesen der Tanninbeize ist vor kurzem eine Meinung geäußert worden<sup>4)</sup>, nach der Hydrolyse des Tannins in Gallussäure und Glucose angenommen wird. Eine ähnliche Anschauung wurde schon früher<sup>5)</sup> erwähnt und auch auf eine gegenteilige Auffassung<sup>6)</sup> hingewiesen. Zu diesen Anschauungen wird auf Grund der Versuchsergebnisse Stellung genommen. In den Kreis der Untersuchung sind auch die funktionellen Abkömmlinge der Salicylsäure aufgenommen und schließlich die Sättigungswerte der untersuchten Verbindungsklassen in Prozenten des Substrates zusammengefaßt worden.

Dr. O. Uhl, Nürnberg: „*Neuere Erfahrungen beim praktischen Waschen unter besonderer Berücksichtigung der neuen deutschen Fasern.*“

Zunächst wurde die Technik und Prüfung des Waschprozesses, die sogenannte Waschgangkontrolle, geschildert („Standardanschnitzungen“). Für Seife und Alkalien wird als günstigste Konzentration 2,5–3 g reine Seife pro l angesehen. Der Fettansatz spielt eine wichtige Rolle. Am Beispiel der Olivenölseife werden die Ranziditätserscheinungen auf der Wäsche untersucht. Magnesiaseifen vergilben und riechen stark, Kalkseifen riechen viel weniger. Die Jodzähl der verwendeten Fette spielt eine Rolle. Von den Seifenstreckungsmitteln wurden bei Stärke infolge der Reduktionsgefahr keine guten Erfolge erzielt; Wasserglas wird vorgezogen. (Zusätze bis zu 15%.) Alkalien haben unabhängig von ihrem pH-Wert spezielle Wascheigenschaften, die von ihrem Anion abhängen. Das Verhältnis von dissoziiertem und undissoziiertem Alkali muß ein bestimmtes sein, um höchste Werte in der Reinigung zu erzielen. Synthetische Waschmittel sind für Wolle und Kunstseide geeignet, weniger für weiße Wäsche, die grau wird, weil diese Körper zwar eine gute Netz- und Dispergierfähigkeit haben, die schmutzwegtragende Kraft der Seife aber fehlt. Bei der Komposition darf man über einen bestimmten Zusatz zur Seife nicht hinausgehen, weil sich die beiden Kolloide in der Lösung nicht vertragen. Calgon, im ersten Spülbad in genügenden Mengen verwendet, vermag Kalkseife rasch zu lösen und dadurch eine Aufhellung hervorzurufen. Schwieriger ist es, Carbonate und Silicate zu entfernen, besonders wenn sie schon länger auf dem Gewebe liegen.

Von den künstlichen Fasern ist die Acetatseide am schwierigsten zu behandeln; bei den farbigen Kunstseidenprodukten, allein und in Mischung mit anderen Fasern, kann ruhig mit Seife und Soda gearbeitet werden. Zur Verbesserung des Griffes wurden gute Erfolge durch Nachavivage mit synthetischen Körpern erzielt. Interessant waren Waschversuche mit sog. 16er Ware. Die Gewebe wurden zusammen mit Baumwolle einem Baumwollwaschprozeß unterworfen. Nach

50maligem Waschen zeigten sie gegenüber den Baumwollgeweben nur 4% Unterschied in der Festigkeit, so daß also auch für den maschinellen Waschprozeß keine übertriebenen Besorgnisse entstehen. Höhere Zusätze an künstlichen Fasern üben allerdings stärkeren Einfluß aus.

Dr.-Ing. O. Viertel, Berlin: „*Quantitative Bestimmung von Zellwolle in Mischgespinnsten und Mischgeweben.*“

Die durch die Rohstofflage und das neue Spinnstoffgesetz bedingte steigende Verarbeitung von Zellwolle erfordert eine erhöhte Beachtung der Verfahren zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Faseranteile in Mischgespinnsten und Mischgeweben. Bekannt sind mikroskopische und chemische Trennungungsverfahren. Mit Hilfe der mikroskopischen Schätzung ist selbst bei größter Erfahrung und Übung nur eine Genauigkeit von höchstens 5–10% möglich; eine etwas größere Genauigkeit kann mit Hilfe der mikroskopischen Auszählung erreicht werden, jedoch ist diese sehr zeitraubend und erfordert eine gewisse Übung. Die chemischen Verfahren haben dagegen meist eine sehr große Genauigkeit und können fast sämtlich zur quantitativen Bestimmung der verschiedenen Faseranteile herangezogen werden. Voraussetzung für die Genauigkeit dieser Verfahren ist vor allem: 1. die völlige Befreiung der zu untersuchenden Proben von Fremdstoffen, wie Fett, Öl, Schlichte, Appretur usw., und 2. die genaue Bestimmung des Bezugsgewichtes (genügendes Ausliegen der zu untersuchenden Proben bei 65% rel. Luftfeuchtigkeit bis zur Gewichtskonstanz). — Bei Acetatzellwolle ist die quantitative Bestimmung wegen der vollständigen Löslichkeit der Acetatseide in Aceton sehr einfach. — Viscose- oder Kupferzellwolle in Mischgespinnsten oder -geweben mit Baumwolle lassen sich am besten mit Hilfe von Rhodancalciumlösung vom spez. Gewicht 1,35 durch einstündige Behandlung bei 70° herauslösen, während Baumwolle je nach der Beschaffenheit nur zu einem ganz geringen, bei der Berechnung zu berücksichtigenden, Prozentsatz in Lösung geht. Bei Anwendung gewisser technischer Verbesserungen und Handgriffe des von *Krais* und *Markert* veröffentlichten Verfahrens lassen sich die bei der Ausführung oft auftretenden Schwierigkeiten vermeiden. — Für die Trennung von Zellwolle und Wolle ist das Natronlaugeabkochverfahren nur zur orientierenden Bestimmung anwendbar, da die Zellwolle zu einem erheblichen Teil in Natronlauge löslich ist. Bei vorsichtiger Behandlung mit 2%iger Natronlauge während 10 min nahe der Kochtemperatur wird jedoch Viscosezellwolle nur zu etwa 5% und Kupferzellwolle nur zu etwa 2% gelöst, so daß das Verfahren immerhin als Schnellbestimmungsmethode brauchbar ist. Das Schwefelsäureverfahren (3stündige Behandlung mit 80%iger Schwefelsäure) ist bei hohem Wollanteil nicht zu empfehlen, da die Wolle hartnäckig Säure zurückhält, so daß man bis zu 8% zu hohe Werte bekommen kann. Carbonisation mit Aluminiumchlorid und nachherigem guten Auswaschen ist daher vorzuziehen. Anwendbar ist ferner das Calciumrhodanidverfahren; gearbeitet wird dabei wie bei der Trennung von Zellwolle und Baumwolle. Zellwolle und Seide lassen sich ebenfalls mit einer Lösung von Calciumrhodanid, jedoch vom spez. Gewicht 1,20, quantitativ trennen.

Dipl.-Ing. H. Reumuth, Chemnitz: „*Das Mischfaserproblem vom Standpunkt des Untersuchungschemikers.*“

Die Zahl der Untersuchungen, die im Untersuchungslaboratorium einlaufen, ist seit der Übergangszeit zur freiwilligen oder zwangsmäßigen Mitverwendung der Kunstfasern aller Art wesentlich höher, und die Fälle sind komplizierter geworden. Die Fehlermöglichkeiten schienen im Anfangsstadium ins ungeheure gesteigert; heute können wir eine gewisse Beruhigung und Stabilisierung auf diesem Gebiet beobachten. Vortr. bringt an Hand von Lichtbildern Fälle aus der Untersuchungspraxis verschiedenartigster Materialien, zunächst einmal die Frage eines Wollzusatzes durch: Vistra, Cuprama, Floro, Flachs, Lanusa usw.; Kanin-, Angorakanin-, Rentierhaar usw.; künstliche Fasern: Morena (aus Leder), Carnefil (Fleischfaser), Caseinwolle nach *Ferretti* = Janital; von Pflanzenfasern der deutsche (technisch aufgeschlossene sog. „Schilling“) Flachs, kotonisierter Flachs, Jucca-, Malve u

<sup>4)</sup> H.-J. Henk, *Melliands Textilber.* 17, 251 [1936].

<sup>5)</sup> P. P. Viktoroff, *diese Ztschr.* 40, 922 [1927].

<sup>6)</sup> A. Guenther, *ebenda* 40, 1317 [1927].

faser usw.; kombinierte, cellophanumspinnene Garne wie Pedaline u. s. f. Das Problem des Sitzes solcher Kunstfasern im Querschnitt des Gespinnsts im Zusammenhang mit Schnittlänge und Faserfeinheit wird an Hand von Mikrobildern behandelt. Man hat versucht, den unangenehmen Speckglanz solcher Mischgarne mit z. T. hohen Beimischungsprozenten durch Mattierung verschiedener Art zu drücken. Es ergaben sich neue Probleme der Schmälung solcher Mischmaterialien. — Die Mitverwendung von Acetatspinnfaser beschwor erhöhte Verseifungsgefahr herauf. Die Urulie, die anfangs in die deutsche Textilwirtschaft

hereingetragen wurde, ist beseitigt worden. Man hat neue Effekte herausgeholt, die früher nicht in diesem Umfange möglich schienen, und systematische Untersuchungen sowie die nunmehrige Erfahrung haben dazu beigetragen, aus einer anfangs planlosen Beimischung normale Fabrikation zu gestalten. Zellwolle ist ein wertvoller Faktor geworden.

Am Schluß der Sitzung führte Vortr. einen Lehrfilm vor: „Die Mercerisation der Garne, Gewebe und Gewirke“. (Hergestellt von J. Pelerin im Mikro- u. Kinolaboratorium der Böhme Fettchemie-Ges., Chemnitz.)

## XII. Fachgebiet Gewerblicher Rechtsschutz.

(Fachgruppe des V. D. Ch.)

Vorsitzender Dr. Spieß, Frankfurt a. M.

Sitzung am 9. Juli 1936.

Wissenschaftliche Sitzung:

Rechtsanwalt Dr. K. Waldmann, Berlin: „Das neue Patentgesetz.“

Das neue Patentgesetz ist gekennzeichnet durch die Fortentwicklung der sozialistischen Gedanken des alten Patentgesetzes im nationalsozialistischen Sinne als ein Gemeinschaftsgedanke, daher Umkehr vom Anmeldeprinzip zum Erfinderprinzip, Regelung der Armenrechtsfrage, Neuregelung der Gebühren, Verbot der Stufenklagen und Bemessung des Streitwertes nach dem wirklichen, der Wahrheit entsprechenden Interesse des jeweils Betroffenen. Darüber hinaus strenge Durchführung der Wahrheitspflicht, Verbesserung des Charakters der Patentrolle, Veränderung in der inneren Bewertung der Erfindungshöhe und des Charakters der Zwangslizenz.

Das neue Patentgesetz ist nur ein Anfang. Es sind Fragen der Patentmachtregelung. Das Patentrecht ist nur ein Teilrecht des schöpferischen Menschen überhaupt. Der Nationalsozialismus stellt den Schöpfer in den Mittelpunkt seiner Führung.

Dr. A. Ullrich, Berlin: „Die Geschichte des Deutschen Patentrechts und das neue Patentgesetz.“

Der Vorläufer des Deutschen Patentrechts ist das im 16. Jahrhundert in England vorkommende Recht der Krone, Privilege zu erteilen (Statuts of monopolies). Diese Privilegien-gesetzgebung hat verhältnismäßig spät in Deutschland Eingang gefunden. In Preußen hat man erst etwa von 1800 an Erfindungspatente in ganz geringem Umfang erteilt; i. allg. stand man einer gesetzlichen Regelung des Erfindungsschutzes ablehnend gegenüber. Noch im Jahre 1877, kurz vor dem Erscheinen des 1. Deutschen Patentgesetzes, war die Erkenntnis von der volkswirtschaftlichen Bedeutung des Erfindungsschutzes in weiten Kreisen nicht vorhanden. Es ist das Verdienst von *Werner Siemens*, der an der Spitze des Vereins Deutscher Ingenieure und unterstützt durch die Chemische Gesellschaft den Weg zum 1. Deutschen Patentgesetz frei machte. Dem Gesetz von 1877 lag der Gedanke zugrunde, daß nicht das Interesse des einzelnen für die Gesetzgebung maßgebend ist, sondern das Interesse der Allgemeinheit. Durch die Belohnung des Erfinders sollte der Anreiz zu neuen Erfindungen gegeben und so der Fortschritt der gesamten Technik gefördert werden. Bis etwa 1910 hat man in der Rechtsprechung diesen der Gesetzgebung zugrunde liegenden Leitgedanken befolgt, indem man bei der Auslegung des Patents sich an das, was der Patentanspruch als Erfindung offenbarte, hielt. Später ging man zu einer ausdehnenden Auslegung über; man schob den Patentanspruch beiseite, konstruierte einen Gegensatz zwischen „Schutzumfang“ und „Gegenstand“ des Patents und trug in das Patent oft Dinge hinein, die gar nicht erfunden und auch nicht beansprucht waren. Auch auf das Patentamt hatte dieses Verfahren einen ungünstigen Einfluß; man vernachlässigte die dem Patentamt durch die Bestimmungen des § 20 des alten Gesetzes auferlegte Pflicht, den Schutzbereich des Patents im Anspruch soweit möglich bereits im Erteilungsverfahren zu ziehen. Die damit verbundene, dem Interesse der Allgemeinheit abträgliche Rechtsunsicherheit führte zu zahlreichen Wider-

sprüchen, die zuletzt u. a. in dem Bericht von Geheimrat Prof. Dr. *Duisberg* über die Arbeiten des Ausschusses für Gewerblichen Rechtsschutz der Akademie für Deutsches Recht starken Ausdruck fanden. Wenn auch den von diesem Ausschuss gemachten Vorschlägen betreffs Zuziehung beauftragter technischer Richter zu den Gerichten in dem neuen Patentgesetz nicht Rechnung getragen worden ist, so hat man doch eine Zusammenarbeit zwischen Patentamt und Gericht in Verletzungsstreiten für erforderlich gehalten. Ferner ist im Gesetz eine Reihe von Bestimmungen enthalten, die der Bedeutung des Erfinders als Förderer der Technik Rechnung tragen, so durch den Übergang vom Anmelder- zum Erfinderprinzip, durch Herabsetzung der Gebühren und Prozeßkosten und durch die Bestimmungen über die Lizenzbereitschaft. Entsprechend dem nationalsozialistischen Grundsatz „Gemeinnutz geht vor Eigennutz“ hat man auf der anderen Seite Erleichterungen für das Vorbenutzungsrecht der öffentlichen Hand getroffen und im Interesse des Staates Bestimmungen vorgesehen, die die Benutzung der Erfindungen durch den Staat und die Erteilung von Zwangslizenzen erleichtern.

Dr. K. Th. Hegel, Berlin: „Vorbenutzungsrecht.“

Zur Klärung des Begriffs des Vorbenutzungsrechtes werden die grundlegenden Rechtsgedanken der verschiedenen Patentrechtssysteme einander gegenübergestellt. Da das englisch-amerikanische System des Patentrechts die Erteilung des Patents an den ersten Erfinder verlangt, ist hier die Entstehung eines Vorbenutzungsrechtes nicht möglich. Auch das romanische Patentrechtssystem kennt infolge seiner starren Forderung nach völliger Neuheit der Erfindung ein Vorbenutzungsrecht nur in ganz beschränktem Maße im Sinne eines gewissen Urheberrechtsschutzes.

Demgegenüber wird das deutsche Patentrecht, dem sich Staaten wie die Schweiz, Österreich und die Tschechoslowakei sowie die nordischen Länder im wesentlichen angeschlossen haben, von dem Gesichtspunkt beherrscht, daß die Erfindertätigkeit in erster Linie dem Nutzen der Volksgemeinschaft zu dienen hat, wobei einerseits die schöpferische Tätigkeit durch Erteilung von Patenten angeregt werden soll, andererseits jedoch unabhängig von dem Patentinhaber vor dem Zeitpunkt der Anmeldung geschaffene, volkswirtschaftlich wertvolle Leistungen durch ein Vorbenutzungsrecht zu schonen sind (vgl. Begründung des neuen Patentgesetzes).

Vornehmlich wird die Frage der Entstehung eines Vorbenutzungsrechtes durch den Vertrieb von Erzeugnissen im Gegensatz zum Recht ihrer weiteren Herstellung an Hand der Rechtsprechung der verschiedenen Länder untersucht, wobei als Ergebnis festgestellt wird, daß die Umwandlung eines Handelsunternehmens in einen Fabrikationsbetrieb mit Hilfe eines Vorbenutzungsrechtes dem Gemeinwohl und damit dem Sinn des Gesetzes nicht entsprechen kann.

Weiterhin wird die mit dem Vertrieb von Erzeugnissen eng zusammenhängende, besonders für den Chemiker wichtige Frage der mittelbaren Benutzung behandelt. Es wird festgestellt, daß auch in diesem Fall die Bestimmungen des § 5 P.-G. nur dem Grundgedanken dienen, bereits geschaffene wirtschaftliche Werte im Interesse des Volksganzen zu erhalten, ohne jedoch einen weiteren Ausbau des Vorbenutzungsrechtes zu gestatten. Die in dieser Hinsicht im Interesse eines lauten Wettbewerbs von der Rechtsprechung entwickelten, dem Vorbenutzer gesetzten Grenzen werden im einzelnen dargelegt.