



Versuchsapparatur zur Überprüfung der Wirksamkeit von Antioxygenen.

Gereinigter Sauerstoff wird durch eine Glasfrittenplatte in eine 1,8 cm dicke und 5 cm hohe Schicht von frisch destilliertem Ölsäureäthylester (etwa 15 g) eingeblasen. Die Versuchslösung befindet sich in einem Glasgefäß, das mit einem Mantel versehen ist und durch Heißwasser (aus einem Ultrathermostaten) auf bestimmte Temperatur erwärmt werden kann. Die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs wird durch Verwendung eines genau geeichten Meßapparates in allen Versuchen gleichmäßig eingestellt. Die mit dieser Vorrichtung durch Sauerstoffanlagerung künstlich erzeugte Ranzigkeit des Ölsäureäthylesters gibt Tabelle 4 wieder.

Die Sauerstoffaufnahme erfolgt aller Wahrscheinlichkeit nach gleichmäßig, wenn auch die Ergebnisse bisher noch nicht voll befriedigen; die beobachteten Streuungen der Meßwerte beruhen wohl vorwiegend auf den Versuchsfehlern bei der Titration nach C. H. Lea.

Die Versuche bei Zugabe kleiner Mengen der oben beschriebenen Antioxygene aus Hafermehl zu Ölsäureäthylester ergaben überraschenderweise auch eine antioxygene Wirkung bei solchen Auszügen, die sich bei den Versuchen mit der UV-Lampe als unwirksam erwiesen hatten. Z. B. ergab Öl II, welches Olivenöl bei der UV-Bestrahlung vor dem Ranzigwerden nicht schützen kann, eine um 67,0% verminderte Peroxydzahl bei Ölsäureäthylester, wenn man diesen 1 h bei 93,5° mit Sauerstoff belüftet. Die anderen als wirksam erkannten Öle (III und IV) zeigen auch hier antioxygene Wirkung, die sich in derselben Größenordnung bewegt wie bei Öl II. Das unterschiedliche Verhalten der aus Hafermehl dargestellten Antioxygene in Abhängigkeit von der Bestimmungsmethode läßt sich vorläufig noch nicht erklären; es sei aber darauf hingewiesen, daß auch die unverseifbaren Anteile des Haferöls bei UV-bestrahltem Olivenöl keine oxydationshemmende Wirkung zeigen, den Ölsäureäthylester dagegen vor der Oxydation schützen. [A. 46.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

Sommertagung vom 2.—4. Juni 1939 in Salzburg.

Staatsrat Dr. W. Schieber, Rudolstadt: „Die Verteilung der Kettenlängen in der Cellulose.“

Die gewaltige Produktionsentwicklung der deutschen Kunstseiden- und Zellwollindustrie in den vergangenen 6 Jahren des Aufbaues wäre ohne die Leistung der deutschen Celluloseindustrie nicht möglich gewesen, die nicht nur die Zellstoff-erzeugung bedeutend erhöhte, sondern auch die Umstellung von Fichtenholz auf Buchenholz vollzog.

Die deutsche Zellwollindustrie fordert von sich selbst eine entscheidende Qualitätssteigerung. Nur bei entsprechender Unterstützung durch die Celluloseindustrie ist aber die Industrie der synthetischen Fasern in der Lage, ihren hohen Qualitätsvorsprung gegenüber dem Auslande aufrechtzuerhalten.

Ein analytisches Hilfsmittel, das bei der qualitativen Weiterentwicklung der Zellwolle gute Dienste geleistet hat und dessen Anwendung wahrscheinlich auch der Zellstoffindustrie Nutzen bringen wird, ist die Bestimmung des Polymerisationsgrades (im folgenden „PG“) nach Staudinger durch Viscositätsmessung in sehr verdünnter Lösung. Aus dem Schrifttum aber ist bekannt, daß die technischen Cellulosen nicht aus einheitlichen Molekülen, sondern aus einer „polymerhomologen Reihe“ aufgebaut sind. Die üblichen Molekulargewichtsbestimmungen vermitteln daher nur Durchschnittswerte. Zur vollständigen Kennzeichnung ist aber die Kenntnis der „Verteilung aller Kettenlängen“ der Cellulose von großer Bedeutung. In den wissenschaftlichen Laboratorien der Thüringischen Zellwolle A.-G., Schwarzburg, wurde von Dolmetsch und Reinecke ein Analysenverfahren ausgearbeitet, das erlaubt, in kurzer Zeit die Verteilung der verschiedenen Molekülgrößen zu ermitteln. Die Cellulose wird nach diesem Verfahren einmal durch fraktionierte Auflösung in Natronlauge in Molekülgruppen verschiedener Kettenlänge zerlegt. Bei Behandlung von Zellstoffen mit NaOH entsprechend der  $\alpha$ -Cellulose-Bestimmung tritt zwar eine Entfernung niedermolekularer Anteile („Hemicellulosen“) ein; eine vollständige Fraktionierung der Cellulose ist jedoch auf diesem Wege nicht möglich, da sich das Lösungsvermögen der Lauge nicht so steigern läßt, daß weitere wesentliche Cellulosemengen aus dem Zellstoff herausgelöst werden; außerdem ist die Empfindlichkeit der Cellulose gegen alkalischen und oxydativen Abbau so groß, daß bedeutende Schwankungen

aufreten können und die einzelnen Fraktionen nicht unverändert erhalten bleiben. Daher wurde die zu untersuchende Cellulose durch einstündige Nitrierung mit Gemischen von  $H_3PO_4$ ,  $P_2O_5$  und rauchender  $HNO_3$  bei 18° in Nitrocellulose verwandelt und dadurch zwei wesentliche Vorteile gesichert: Infolge Veresterung der OH-Gruppen ist die Cellulose gegen Abbau unempfindlicher geworden und die Hygroskopizität weitgehend beseitigt; die Cellulose ist nun als Nitrat in homöopolaren Lösungsmitteln vollständig löslich. Die erhaltene Nitrocellulose läßt sich durch stufenweise Extraktion mit Gemischen von Alkohol und Essigester, deren Essigesteranteil gleichmäßig zunimmt, in Molekülgruppen, die nach Polymerisationsgraden geordnet sind, zerlegen und ermöglicht damit eine Charakteristik des Cellulosematerials in bezug auf seine Zusammensetzung aus den einzelnen Molekülgrößen. Für die einzelnen Fraktionen wird der PG nach Staudinger bestimmt und gegen die Menge der gelösten Anteile aufgetragen. Die Übereinstimmung zwischen Parallelversuchen ist sehr gut.

Anwendung der Methode auf Zellwolle ergab deutlich verschiedene Kettenlängendiagramme bei einer normalen Viscosezellwolle und bei zwei nach einem speziellen Viscoseverfahren gesponnenen Zellwollen, die einmal einen veredelten Zellstoff (Schwarzburg) und das andere Mal Linters als Ausgangsmaterial hatten. Die normale Viscosezellwolle aus dem üblichen Sulfitzellstoff ist i. allg. aus solchen Cellulosemolekülen aufgebaut, deren PG zwischen 150 und 500 verteilt liegen. Die Kurven der beiden letzteren Zellwollen zeigen dagegen wesentlich höhere Polymerisationsgrade, die auch mengenmäßig stärker vertreten sind; besonders interessant ist noch, daß durch die Veredelung des Zellstoffs die PG-Verteilung einer aus Linters gewonnenen Zellwolle weitgehend ähnlich wird.

Nach derselben Methode läßt sich auch eine Charakteristik der als Ausgangsmaterial benutzten Zellstoffe erhalten. Es wurden untersucht: 1. gebleichte und gebleichte Linters (99,5%  $\alpha$ -Cellulose); 2. ein nach dem Sulfitverfahren hergestellter normaler Buchenzellstoff (86%  $\alpha$ -Cellulose), wie er für die üblichen Viscosezellwollen verwendet wird; 3. ein nach dem Sulfitverfahren hergestellter hochviscöser Buchenzellstoff (Stockstadt) mit 90%  $\alpha$ -Cellulose-Gehalt, wie er speziell für das Werk Schwarzburg angefertigt wird; 4. ein veredelter Sulfitzellstoff (97%  $\alpha$ -Cellulose) aus Fichte (Uddeholm); 5. ein hochviscöser Fichtenzellstoff (97%  $\alpha$ -Cellulose), der nach dem Verfahren des Werkes Peschelmühle veredelt wurde und als Ersatz für Linters bei der Kupfer- und Acetatseidenfabrikation Verwendung findet. Die Durchschnittspolymerisationsgrade der 5 Cellulosematerialien betragen: 1300, 850, 1100, 1200, 1200. Bestimmung der PG-Verteilung zeigt, daß den Linters die schädlichen, niederpolymeren Anteile

fehlen, während der normale Sulfitzellstoff neben hochpolymeren Anteilen eine verhältnismäßig große Menge kurzkettiger Anteile enthält. Bei der Veredlung des Zellstoffes nähert sich die PG-Verteilungskurve im unteren, entscheidenden Teil dem Lintersdiagramm, ohne aber dessen charakteristischen Verlauf zu erreichen. Der qualitativ besonders gerühmte Uddeholm-Zellstoff gleicht dabei in seiner Kettenlängenverteilungskurve dem inländischen Erzeugnis.

Noch eindringlicher zeigt sich der Wert der Untersuchungsmethode und die aufgestellte Forderung nach entscheidender Verbesserung des Zellstoffes, wenn man die Verhältnisse, wie sie bei der Alkalisierung und Reife der Alkalicellulose vorliegen, näher untersucht. So zeigen die PG-Diagramme den Abbau durch Luftsauerstoff bei der Alkalisierung nach dem normalen Verfahren und der üblichen Reife der Alkalicellulose in zerfasertem Zustand an. Es werden die einzelnen Polymerisationsstufen gleichmäßig abgebaut, d. h. die hohen und die niedrigen ungefähr in gleichem Verhältnis. Außerdem erfährt der Zellstoff bei der Alkalisierung eine schwache Veredlung, wobei jedoch nur die besonders unangenehme und schädliche niedere Stufe ausgeschaltet wird. Das Diagramm der aus einem so gereiften Sulfitzellstoff hergestellten normalen Viscosezellwolle unterscheidet sich nicht wesentlich von dem der gereiften Alkalicellulose. Die niederpolymeren Anteile des Zellstoffes gehen also in unerwünscht großem Umfange in die Zellwolle über.

In zahlreichen Versuchen ist erwiesen worden, daß der Lösungs- und Spinnvorgang bei der Herstellung künstlicher Fasern nicht den entscheidenden Einfluß auf die PG-Verteilung gewinnen kann. Vor allem muß die Reife der Alkalicellulose günstiger gestaltet werden. Daher haben sich 2 große Zellwollefabriken unabhängig voneinander entschlossen, die Reife der zerfaserten Alkalicellulose mit Luft, bei der eine unerwünschte Neubildung kurzkettiger Anteile erfolgt, zugunsten des Naßalkalisierungsverfahrens mit gleichzeitig vorgenommener chemischer Reife zu verlassen. Die Bestimmung des PG-Diagramms ergibt, daß dann nur eine Verkürzung der langen Moleküle erfolgt, während die schon im Zellstoff enthaltenen kürzeren Ketten unverändert bleiben; dabei bleibt die Veredlungswirkung, bedingt durch das Herauslösen der niedrigstpolymeren Anteile, erhalten oder wird sogar noch gesteigert. Die Kettenlängenverteilung in der Zellwolle, die aus der gereiften Alkalicellulose hergestellt worden ist, zeigt — abgesehen von einem geringfügigen Abbau — keine wesentliche Abweichung von derjenigen des Ausgangsmaterials. Die neuen Alkalisierungsverfahren geben also die Möglichkeit des Abbaus der hochpolymeren Anteile im Zellstoff und führen zu einer Vergleichmäßigung der Kettenlängen, schalten aber die von der Zellstofffabrik mitgelieferten kurzkettigen Anteile nur unvollkommen aus.

Zur Erzeugung hochwertiger Zellwolle sind Zellstoffe erwünscht, die möglichst wenig Anteile mit niedrigem PG enthalten. Die höherpolymeren Fraktionen sollen möglichst dem Durchschnitts-PG entsprechen und auch die höchstpolymeren Anteile diesen nur wenig übersteigen, um eine schonende Weiterverarbeitung zu den Spinnlösungen zu ermöglichen. Die bisher gelieferten sehr hochpolymeren Anteile dürfen fehlen, da diese zwecks Sicherung günstiger Viscosität doch abgebaut werden müssen. Es genügt also eine wesentlich geringere Gesamtviscosität (Durchschnitts-PG), so daß die Reife der Alkalicellulose auf den während der Alkalisierung an sich erfolgenden Abbau beschränkt werden kann. Zellstoffe derartiger Beschaffenheit konnten leider bisher im Inland nicht zu einem für die Zellwollindustrie tragbaren Preise zur Verfügung gestellt werden.

Nach vielen Rückschlägen wurde ein Weg gefunden, einen solchen Zellstoff zu wirtschaftlich vernünftigen Erzeugungskosten herzustellen. Dieser bisher im laufenden Versuchsbetrieb erzeugte Zellstoff mit 99%  $\alpha$ -Cellulose und einem Durchschnitts-PG von 650 besitzt ein PG-Diagramm, das sich im unteren Teile vom Lintersdiagramm nicht unterscheidet. Der Durchschnitts-PG liegt allerdings wesentlich tiefer.

Bei der Erforschung neuartiger Gewinnungsmethoden von Cellulosen sind wir bestrebt gewesen, Zellstoffe mit guten chemischen Kennziffern nicht durch nachträgliche Veredlung von üblichen Zellstoffen, sondern aus dem

Holze in einem Arbeitsgange zu gewinnen. Es gelang, nach einem alkalischen Verfahren in einem einzigen, ununterbrochenen Aufschluß- und Waschvorgang aus Buchenholz einen Edelzellstoff mit 98—99%  $\alpha$ -Cellulose zu erhalten. Die hohe Ausbeute von 35—40% läßt vermuten, daß bei diesem Verfahren schon beim Aufschluß die Bildung niederpolymerer Celluloseanteile weitgehend vermieden wird. Der gewonnene Zellstoff eignet sich für alle Zwecke der zellstofflösenden Industrie und kann als gleichwertig mit Linters angesehen werden. Wenn es außerdem möglich ist — was nach den bisherigen Versuchen kaum mehr bezweifelt werden kann —, diesen Zellstoff zu Preisen zu erzeugen, die sich im Rahmen der jetzigen Verkaufspreise für Kunstseiden- und Zellwollcellulose bewegen, dürfte eines der entscheidenden Probleme der Qualitätssteigerung in der Zellstoff- und Zellwollindustrie der Lösung nähergebracht worden sein.

#### Sitzung der Berliner Bezirksgruppe am 26. April 1939.

Dr. habil. K. Schwabe, Reichsstelle für Wirtschaftsausbau: „Die Zellstoffindustrie Italiens.“

Italien, das bis 1935 kaum eine eigene Zellstoffindustrie besaß, produzierte 1934 8200 t, 1936 26000 t, 1938 66000 t Zellstoff. Der Bedarf von 400000 t jährlich wurde früher für die Kunstfaserindustrie zumeist durch Zellstoffzufuhr aus den skandinavischen Ländern, für die Sprengstoff- und Papierindustrie durch Einfuhr aus der Ostmark gedeckt. Nach dem Autarkieplan von 1935 sollen bis 1942 240000 t Zellstoff im eigenen Lande erzeugt, nach neueren Plänen soll sogar der ganze Bedarf aus heimischen Rohstoffen gedeckt werden. Vortr. berichtet an Hand von Lichtbildern über die Erfahrungen einer im März des Jahres durchgeführten Studienreise. In etwa 16 über ganz Italien verteilten Pflanzungsstationen wird die Möglichkeit des Anbaus zellstoffliefernder Pflanzen untersucht. Bisher stand der Zellstoffindustrie als Rohstoff nur Getreidestroh zur Verfügung, da das Holz nicht einmal einigermaßen den Bedarf an Bauholz deckt. In der Pflanzungsstation in Littoria werden Anbauversuche mit kanadischen Pappeln, Eucalyptus, Zuckerhirse und Ginster angestellt; als besonders günstig wird der Anbau der beiden ersteren beurteilt. Das Pappelholz soll im wesentlichen zur Erzeugung von Weißschliff herangezogen werden, Zuckerhirse soll einen für Textilzwecke geeigneten Zellstoff liefern. — Die Verwendung von Reisstroh ist nicht ins Auge gefaßt, da es zu schnell fault und die Trocknungskosten zu hoch sein würden. — Bei Arundo Donax soll jährlich ein Ertrag von 40 t Rohr = 10 t Zellstoff je ha erreichbar sein, d. h. ein höherer Ertrag als bei Holz und Getreidestroh. Anbauversuche mit dieser bambusähnlichen Grasart, die in allen Weingebieten gedeiht, sind von der Reichsstelle auch in Deutschland eingeleitet. Der Aufschluß erfolgt am besten mit Bisulfit. Die Faserlänge reicht an diejenige von Fichtenzellstoff heran, der ziemlich hohe Aschengehalt des rohen Zellstoffes (2,8%) kann durch alkalische Nachbehandlung wesentlich herabgesetzt werden (Aschengehalt des veredelten Zellstoffes 0,27%;  $\alpha$ -Cellulosegehalt 94,5%). Der Zellstoff wird bereits in einer Kunstseidenfabrik verarbeitet. — Der Rohstoffbedarf für die geplante Jahreserzeugung von 240000 t soll in erster Linie gedeckt werden durch Weizenstroh und Hanfschäben für Papier, durch Arundo Donax für Kunstfasern und durch Holz alpinen Kiefern für Kraftzellstoff; eine weitere Steigerung der Zellstoffherzeugung auf 400000 t jährlich ist vielleicht durch gesteigerte Verwendung von Weizenstroh und durch vermehrten Anbau von Arundo Donax und Eucalyptus möglich. Zurzeit arbeiten 4 größere Werke: 1. eine Fabrik in Mantua zur Herstellung von Sulfitzellstoff aus alpinen Kiefern; 2. eine Stroh-zellstofffabrik in Foggia nach dem Pomilio-Verfahren; 3. eine Fabrik der Snia Viscosa zum Aufschluß von Arundo Donax; 4. eine Fabrik in Dolmezzo, wo ausländisches Holz mit Bisulfit aufgeschlossen wird. Ferner bestehen einige kleinere Anlagen. Die Errichtung von 4 weiteren Fabriken zur Herstellung von Kraftzellstoff aus Kastanien- und Kiefernholz und von Papierzellstoff aus Stroh nach dem Pomilio-Verfahren, zum Bisulfit-aufschluß von Pappelholz, Arundo Donax und Hanfschäben sowie zum Sulfataufschluß von Holz und Hanfschäben ist geplant. — Vortr. beschreibt näher 2 nach dem Pomilio-Verfahren arbeitende Anlagen. Bei der Esparto-Zellstoff-Fabrik in Neapel geht der Chlorbehandlung eine alkalische Druck-

kochnung voran; der Chemikalienverbrauch (25 kg Ätznatron, 10 kg Chlor je 100 kg Zellstoff) zeigt, daß es sich um keinen reinen Chloraufschluß handelt, sondern daß ein erheblicher Teil der Inkrusten durch Alkali herausgelöst wird. Bei der großen Anlage in Foggia zur Verwertung des in Apulien anfallenden Weizenstrohs wird ohne Druckkochnung kontinuierlich gearbeitet. Der Chemikalienverbrauch (25 kg Ätznatron, 19 kg Chlor je 100 kg Zellstoff) liegt wesentlich höher als manchmal in der Literatur angegeben wird. Zur Alkalisierung wird unmittelbar elektrolytische Lauge — ohne Abscheidung des NaCl — benutzt. Die Ausbeute beträgt 39–40%, ist also — auch im Gegensatz zu Angaben der Literatur — nicht höher als bei den in Deutschland üblichen Verfahren. Der einzige Vorteil des in Foggia geübten Verfahrens ist der kontinuierliche Betrieb; Nachteile sind neben dem hohen Chemikalienverbrauch die hohen Anlagekosten und die geringe Reinheit des erzeugten Zellstoffes. Da mehr Ätznatron als Chlor verbraucht wird, ist das Verfahren in dieser Ausführungsform auch nicht geeignet, Chlorüberschüsse unterzubringen. Eine Regeneration der Ablaugen wird nicht durchgeführt und ist auch nicht beabsichtigt, während oft die leichte Ablaueverwertung als Vorteil des Pomilio-Verfahrens genannt wird.

**Aussprache.** Auf die Anfrage von Korn nach der schlechten Festigkeit der Zellstoffe aus Arundo Donax erwidert Votr., daß diese nur für Textilizwecke bestimmt sind. Die Verwendung von Maisstroh befindet sich noch im Versuchsstadium. Trotzdem Maisstroh einen guten Papierzellstoff liefert, war die Fabrikation wegen der Sperrigkeit des Materials, der Sortierungskosten u. a. nicht wirtschaftlich und ist z. B. in den Vereinigten Staaten aus solchen Gründen wieder aufgegeben worden.

#### Sitzung der Berliner Bezirksgruppe am 12. Mai 1939.

Vorsitzender: Prof. Korn.

Prof. H. Staudinger, Freiburg: „Über den chemischen Aufbau des Holzes (Cellulose und Hemicellulosen).“

Votr. behandelt die Chemie des Holzes vom Standpunkt der makromolekularen Chemie. Eine Konstitutionsaufklärung im Sinne der organischen Chemie ist beim Holz selbst wegen seiner Unlöslichkeit nicht möglich, sondern erst nach Überführung in lösliche Bestandteile. Die auffallenden und praktisch wichtigen Eigenschaften der Cellulose, nämlich Festigkeit, Quellbarkeit und hohe Viskosität, sind, wie die eigenen Modellversuche an synthetischen Fasern (Polyoxymethylenfaser 1927) und die neueren technisch hergestellten vollsynthetischen Kunstfasern (Pe-Ce-Faser, Nylonfaser) zeigen, nicht durch den Wachstumsprozeß und durch Biostrukturen bedingt, sondern durch die Länge der Moleküle; Querstrukturen treten z. B. auch bei der Quellung von  $\beta$ -Polyoxymethylen in Natronlauge auf<sup>1)</sup>. Votr. geht dann auf den Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad und den physikalischen Eigenschaften von Cellulosematerialien ein<sup>2)</sup>. Technisch wertvolle Eigenschaften setzen einen Durchschnittspolymerisationsgrad über 300 voraus. Bei Kunstfasern sollte man mit dem Polymerisationsgrad auf 600–800 hinaufgehen; bei noch höheren Werten wird die Viskosität der Spinnlösungen zu groß. Dementsprechend sind auch für die Kunstfaserindustrie Zellstoffe mit einem Polymerisationsgrad über 800 nicht erforderlich; vielleicht sind jedoch solche für die Papierindustrie günstig. Der Polymerisationsgrad von Holzcellulose nach Entfernung des Lignins mit Chlordioxyd beträgt 1500–1600<sup>3)</sup>, d. h. bei den technischen Aufschlußprozessen erfolgt kein starker Abbau. Cellulose aus Ligniten hat einen mittleren Polymerisationsgrad von 200 bis 500, ist also für die chemische Weiterverarbeitung nicht interessant; nach Erfahrungen der Zellstoff-Fabrik Waldhof verhielten sich auch daraus hergestellte Papiere ungünstig. — Die Hemicellulosen weisen so kleine Polymerisationsgrade auf, daß sie keine wertvollen Eigenschaften besitzen können; es ergaben sich Durchschnitts-Polymerisationsgrade von 119 für Xylan aus Stroh, 150 für Xylan aus Buche, 156 für Mannan aus Fichte und 220 für das Arabogalaktan aus Lärche. Das

Molekül des Arabogalaktans ist verzweigt. — Die Chemie des Lignins erscheint dadurch erschwert, daß sich jedes Holz ein eigenes Lignin — wie einen eigenen Gerbstoff — aufbaut. Das gelöste Lignin ist nicht hochmolekular; daher wird auch seine Verwertung schwierig bleiben.

#### Deutsche Keramische Gesellschaft.

##### Sitzung der Märkischen Bezirksgruppe am 26. Januar 1939 in Berlin.

Dr. A. Dietzel, Berlin: „Spannungen in der Glasur und ihre Beeinflussung durch Reaktionen zwischen Glasur und Scherben.“

Wie kürzlich Denninger<sup>4)</sup> beobachtet hat, vermögen die Ausdehnungskurven von Steingutmassen und einer entsprechenden Glasur das praktische Verhalten (Haarrißbildung) nicht ganz zu erklären; er vermutete, daß die vorhandenen Unterschiede sich durch die Elastizität der Glasur erklären lassen. Demgegenüber wird auf die Reaktionen zwischen Glasur und Scherben hingewiesen in Analogie zu den Reaktionen zwischen Email und Eisen, Glas und Schamottesteinen, Dekorflüssen und Glas. An der von Denninger verwendeten Glasur und Masse wird nachgewiesen, daß sich in der Grenzschicht Kristallausscheidungen bilden, die auf die Anwesenheit einer Zwischenschicht hinweisen. Diese wirkt mildernd auf die Entstehung von Spannungen.

#### Fachausschuss für Forschung in der Lebensmittelindustrie beim VDI und VDCh.

##### Haupttagung in Dresden am 23. Mai 1939.

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Plank, Karlsruhe.

Professor Dr. F. Schönberg, Hannover: „Die Zersetzung tierischer Lebensmittel durch psychrophile Keime und deren Unschädlichmachung durch Kälte.“

Die psychrophilen Bakterien, die auch bei 0° nicht nur weiterleben, sondern sich sogar noch vermehren, sind in den letzten Jahren viel erforscht worden, weil bei der Lebensmittelerhaltung durch Kälte die besonderen Eigenschaften dieser Lebensmittelveerderber beachtet werden mußten. Die Gruppen der Fluoreszenten, der Flavobakterien, der Achromobakterien, der Bacillus vulgatus und besondere Mikrokokkenarten verdienen besondere Beachtung.

Die Fluoreszenten mit ihrem Hauptvertreter Pseudomonas fluorescens liquefaciens sind als Verderber von Fleisch, Milch und insbesondere von Fischen und Eiern bekannt. Dabei ist beachtlich, daß diese Pseudomonasarten bei 0° und einer relativen Luftfeuchte von 85% erst nach etwa 10 Tagen, also nach Gewöhnung an die tiefen Temperaturen, sehr lebhaftes Wachstum zeigen. Farbstoffbildung und eiweißzersetzende Wirkung bleiben bei 0° voll erhalten, wie eigene Versuche des Votr. ergaben. Selbst bei Temperaturen unter 0°, z. B. bei –4°, kann sich Pseudomonas fluorescens liquefaciens vermehren und auch Eiweiß zersetzen. Die Fluoreszenten widerstehen der Kälte bis zu –7° bei langsam absinkender Temperatur besser als bei rascher Temperatursenkung. Jede Eisbildung auf und in den Lebensmitteln schädigt auch die psychrophilen Kleinlebewesen. In Kochsalzschichten sterben Fluoreszenten und Flavobakterien beim Einfrieren um so schneller ab, je höher der Salzgehalt ist. Für die kurzfristige Fleischaufbewahrung in Kühlhäusern sind die psychrophilen Keime von Bedeutung, weil sie das Fleisch oberflächlich schmierig machen. Durch sorgfältiges Ausschachten und durch Reinhalten der Kühlhausluft ist eine Ansammlung von Fluoreszenten auf den Fleischteilen tunlichst zu vermeiden. Die Kühlhaustemperatur zur Aufbewahrung von Fleisch ist für kurze Zeit auf –0,5° bei einer relativen Luftfeuchte von 85–90% zu halten. Auf Fischen sind Fluoreszenten und andere psychrophile Bakterien stets vorhanden. Bei kurzfristiger Lagerung muß daher die Temperatur ebenfalls um 0° gehalten werden. Gleichzeitige Einwirkung von Kohlendioxyd ist zu empfehlen. Für Lagerung über sechs Monate sind Fische zu „glasieren“ — d. h. mit einer dünnen Eisschicht zu über-

<sup>1)</sup> Vgl. auch Staudinger u. Sauter, Mellands Textilber. 18, 849 [1937].

<sup>2)</sup> Vgl. auch Staudinger, Sorkin u. Franz, ebenda 18, 681 [1937]; Staudinger, ebenda 18, 53 [1937]; Papierfabrikant 86, 373, 381, 473, 481, 489 [1938].

<sup>3)</sup> Vgl. auch Staudinger, Dreher u. Jurisch, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2502 [1937].

<sup>4)</sup> Ber. Dtsch. keram. Ges. 19, 427 [1938].