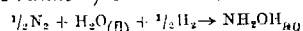
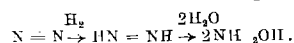


Energieaufwand. Franke<sup>38)</sup> hat für die Reaktion



bei konstantem Druck eine Wärmetönung von 47,6 kcal berechnet, d. h. diese Wärmemenge wird pro g-Atom umgesetzten Stickstoffs verbraucht. Daraus ergibt sich, daß Hydroxylamin wahrscheinlich nicht das primäre Reduktionsprodukt sein kann. Virtanen diskutiert die Möglichkeit, daß es aus primär gebildetem Diimin entstehe, entsprechend dem Schema



Ob dieses „Primärprodukt“ nun wirklich Diimin ist oder nicht,

<sup>38)</sup> Tabulae Biol. 11, 120 [1935].

so bleibt seine Bildung doch schwer verständlich. Man kennt bis heute keine organische oder anorganische Verbindung, die in wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit molekularem Stickstoff reagiert. Aus diesem Grunde sind alle Modellversuche, welche z. B. die Erforschung der Atmung so belebt und gefördert haben, nicht möglich. Es scheint hier ein neuer Typ der Enzymwirkung vorzuliegen, eine „Acceptoraktivierung“<sup>39)</sup>, wie man sie heute für die Hydrierung von Nitrat als bewiesen annimmt und auch für die Reduktion von Nitrit, Sulfat, Thiosulfat oder elementarem Schwefel anzunehmen geneigt ist.

Eingeg. 20. November 1939. [A. 109.]

<sup>39)</sup> Vgl. Franke in Nord-Weidenhagen: Handbuch der Enzymologie, im Druck.

## Probleme der Acetatseide und Acetatzellwolle\*)

Von K. W. ZACHRICH, Freiburg

Die Celluloseacetate haben schon von jeher die chemische Technik stark beschäftigt, da sie sich sehr vielseitig für die Herstellung von celluloidähnlichen Massen, für photographische Filme, biegsame Überzüge, Streich- und Tauchlacke, sowie die Herstellung von Kunstfasern und -bändern und anderes mehr verwenden lassen. Ihre besonderen Eigenschaften sind die weitgehende Unbrennbarkeit, die Plastizität bei höheren Temperaturen, die Löslichkeit in einer Reihe von Lösungsmitteln, die chemische Widerstandsfähigkeit und die Beständigkeit gegen Witterungseinflüsse.

Das durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Essigsäure auf reine Cellulose in Gegenwart eines Katalysators, z. B. Schwefelsäure oder Zinkchlorid, entstehende Cellulosetriacetat mit einem Essigsäuregehalt von 62,5% ist nur in sehr wenigen, technisch unangenehmen Lösungsmitteln löslich, während das durch teilweise Verseifung mit verdünnter Essigsäure hergestellte Celluloseacetat mit einem Essigsäuregehalt von 54% wesentlich günstigere Eigenschaften aufweist und sich vor allen Dingen in dem technisch häufig verwendeten Aceton auflösen läßt.

Heute wird hauptsächlich dieses acetonlösliche sog. Diacetat, eigentlich 2,5-Acetate — der Essigsäuregehalt des Diacetats beträgt 48,8% —, industriell hergestellt; es hat vor allem bei der Erzeugung von Kunstfasern aus Acetylcellulose große Bedeutung erlangt. Nach wie vor finden jedoch die Celluloseacetate mit hohem Essigsäuregehalt bis zu etwa 61% größtes Interesse, da sie chemisch noch widerstandsfähiger sind als die 2,5-Acetate, und gerade in letzter Zeit sind z. B. bei der Herstellung von Filmen und auch von Kunstseide Fortschritte erzielt worden. In diesem Bericht werden ausschließlich die Probleme der Acetatseide und -zellwolle aus acetonlöslicher Acetylcellulose behandelt.

Im Rahmen des Vierjahresplanes ist die Versorgung der Textilindustrie mit Acetatkunstseide und Acetatzellwolle von ebensolcher Wichtigkeit wie mit anderen Textilfasern, vor allem, wenn man berücksichtigt, daß pro Kilo Acetatkunstseide und -Zellwolle nur ~650 g Cellulose benötigt werden.

Von der Weltproduktion der hauptsächlichsten Textilrohstoffe von 8—11 Mill. t pro Jahr fallen nach einer Statistik vom Jahre 1937<sup>1)</sup> auf

Baumwolle .....	~62%	Flachs .....	5 %
Jute .....	~12%	Kunstseide ohne Zell-	
Wolle .....	~8%	wolle .....	~4 %
Hanf .....	6%	Naturseide .....	~0,4%.

Die Produktion der Acetatkunstseide beträgt ~12% der gesamten Kunstseide und ist demnach etwa so groß wie die der Naturseide.

Die Zellwolle wurde in dieser Tabelle nicht erwähnt. Heute haben sich durch den Vierjahresplan in Deutschland diese Zahlen weitgehend zugunsten der Zellwolle verschoben, die schon mehr als 30% des Baumwoll- und Wollverbrauchs ausmacht. Die Acetatzellwolle spielt produktionsmäßig keine große Rolle, da sie nur für Spezialzwecke verwendet werden kann. Die Produktion der Acetatfaser — darunter ist Kunstseide und Zellwolle verstanden — hat sich in den letzten Jahren ständig erhöht, u. zw. in den verschiedenen Ländern je nach den Voraussetzungen unterschiedlich. So beträgt z. B.

die Herstellung von Acetatseide in Deutschland 12% der Gesamtherstellung an Kunstseide, während sie in den Vereinigten Staaten ~30% beträgt.

Diese Unterschiede beruhen auf den verschiedenen Herstellungskosten bzw. Verkaufspreisen in den beiden Ländern, die Verfasser auf einer längeren Studienreise in den USA. eingehend studieren konnte. Die Rohstoffe bei der Erzeugung von Acetylcellulose sind Essigsäureanhydrid bzw. Essigsäure und Linters bzw. Edelzellstoff. Die Herstellung der Essigsäure erfolgt bekanntlich über das Carbid. Kohle und Strom sind in den Vereinigten Staaten infolge des vorherrschenden Tagabbaus der Kohle und der billigen Wasserkraft wesentlich billiger als in Deutschland, und so ist die Essigsäure zu einem günstigen Preis herzustellen. Das gleiche gilt für die Cellulose, die in den Vereinigten Staaten, sei es in Gestalt von Baumwolle bzw. Baumwolllinters oder Holz Zellstoff, vorteilhaft zur Verfügung steht.

Acetatseide und -zellwolle werden nun vorwiegend nach dem Trockenspinnverfahren versponnen, d. h., die Acetylcellulose wird in Aceton aufgelöst, das beim Spinnen im Trockenspinn schacht verdampft und wiedergewonnen wird. Auch der Gestehtungspreis für Aceton, das meist über Essigsäure erzeugt wird, ist aus den erwähnten Gründen in den Vereinigten Staaten günstiger. Aus dieser Lage heraus war es möglich, die Verkaufspreise der Acetatseide in den Vereinigten Staaten sogar teilweise tiefer als die Viscosepreise festzusetzen. Es gelang auch in Deutschland erst dann die Acetatkunstseide stärker an dem Gesamtfaserverbrauch zu beteiligen, als es möglich war, die Herstellungspreise in den niederen und mittleren Titern denen der Viscose anzupassen. Diese Anpassung an die Viscosepreise ist möglich geworden durch Senkung der Rohstoffpreise und durch eine rationell durchgeführte Rückgewinnung der Lösungsmittel mit Ausbeuten bis zu 99,5%. Weiter trägt das Trockenspinnverfahren als solches zur Verbilligung bei, da mit großen Geschwindigkeiten bis zu 1000 m/min gesponnen werden kann, während nach dem Naßspinnverfahren Geschwindigkeiten von 100 m wohl schwerlich überschritten werden können. Hierdurch ist der Lohnanteil bei der Herstellung von Acetatseide hauptsächlich in den niederen Titern sehr gering.

Bei der Acetatzellwolle liegen diese Verhältnisse, infolge des geringen Lohnanteils der Zellwolle überhaupt, viel ungünstiger. Es wird daher nie möglich sein, die Verkaufspreise denen der übrigen Zellwollen anzupassen. Zurzeit sind diese etwa doppelt so hoch wie die der Viscosezellwolle und liegen in Höhe der Wollpreise. Glücklicherweise kommt Acetatzellwolle infolge ihrer Eigenschaften hauptsächlich für die Verarbeitung in der Wollindustrie in Frage.

### Eigenschaften und Vorteile.

Worin liegen nun die Vorteile der Acetatkunstfaser, durch die ihr Verbrauch so zunahm?

Sie beruhen in den spezifischen Eigenschaften der Acetylcellulose, die in mancher Hinsicht durch ihre chemische Natur als Ester zwischen den aus Cellulose bestehenden Fasern, wie Baumwolle, Viscose- und Kupferseide, und den tierischen Fasern, wie Wolle und Naturseide, steht. Diese Eigenschaften unterteilt man am besten:

1. in die äußeren, sinnfälligen Eigenschaften der Acetatfaser und
2. die inneren Eigenschaften.

\*) Vorgesehen als Vortrag auf der 52. Hauptversammlung des VDOh in Salzburg, gehalten zur Vortragsveranstaltung des VDOh in München am 10. Februar 1940. Handb. d. f. Kunstseide- u. Zellwolle-Industrie 1938/39, Berlin, Finanzverlag, S. 24

Unter den äußeren Eigenschaften sind hervorzuheben ihr warmer und voller Griff und ihr seidenähnliches Aussehen, unter den inneren Eigenschaften ihre große Knitterfreiheit und gute Waschbarkeit.

Alle diese Eigenschaften sind in modischer Hinsicht besonders wichtig, und aus diesem Grunde wird die Acetatseide hauptsächlich dort verwendet, wo ehemals Naturseide gebraucht wurde.

Der volle Griff der Acetatfaser kommt wohl in der Hauptsache von dem geringen spezifischen Gewicht dieser Faser, die nach Angaben von A. Herzog mit 1,25 die leichteste Faser überhaupt ist. Kupfer-, Viscose- und Nitroseide haben ein spezifisches Gewicht von 1,52, Naturseide ein solches von 1,37 und Wolle von 1,30. In diesem Zusammenhang sei die Acetathohlfaser erwähnt, die mit einem spezifischen Gewicht von unter 1 interessant zu werden verspricht.

Der warme Griff der Acetatfaser dürfte hauptsächlich von ihrer geringen Feuchtigkeitsaufnahme herrühren. Bei normaler Luftfeuchtigkeit hat sie einen Feuchtigkeitsgehalt von 6%, während die übrigen Kunstseiden bis zu 15% haben. Auch dürfte die gute Isolierfähigkeit, die in elektrischer Hinsicht ebenfalls bemerkenswert ist, eine Rolle spielen. Zahlenmäßige Feststellungen über das Warmhaltevermögen von Wolle-Viscosezellwolle- und Wolle-Acetatzellwolle-Mischgeweben sind von Mecheels<sup>2)</sup> gemacht worden, der dabei das günstige Verhalten der Acetatzellwolle feststellt.

Die mangelnde Knitterfestigkeit ist bekanntlich ein gewisser Nachteil vieler synthetischer Fasern. Man hat deshalb Verfahren zur Verbesserung der Knitterfestigkeit entwickelt, die in der Einlagerung von Kunstharzen, z. B. Harnstoff-Formaldehyd usw., bestehen. Für die Acetatfaser spielen diese Verfahren bisher kaum eine Rolle, da sie an und für sich schon eine ausreichende Knitterfestigkeit besitzt und sämtliche dieser Verfahren darüber hinaus keine Verbesserung ergeben.

Die gute Knitterfestigkeit der Acetatseide liegt in ihrer geringen Wasseraufnahme, ihrer geringen Quellfähigkeit und ihren elastischen Eigenschaften begründet. Die Verringerung des Wassergehaltes und damit die Herabsetzung der Quellfähigkeit durch die oben angegebenen Verfahren — auf diesen Zusammenhang haben Elöd u. Etzkorn<sup>3)</sup> hingewiesen — ist ja ein Grund der Verbesserung der Knitterfestigkeit.

Die guten elastischen Eigenschaften lassen sich am besten aus den anschaulichen Raummodellen von Weltzien<sup>4)</sup> ersehen. Das Raummodell der Acetatzellwolle ist dem Raummodell der Wolle verhältnismäßig ähnlich, während die Raummodelle von Viscose- und Kupferzellwolle eher denen der Baumwolle ähnlich sind.

Die günstigen elastischen Eigenschaften sind auch aus den Angaben von Mark<sup>5)</sup> zu ersehen, der den Elastizitätsgrad von Viscosekunstseide mit 4%, den von Acetatkunstseide hingegen mit 15% angibt.

Die gute Waschbarkeit und das geringe Anschmutzen erklären sich ebenfalls aus der geringen Quellfähigkeit. Beim Waschen ist ferner die geringe Aufsaugfähigkeit und gute Naßfestigkeit wie die große Trocknungsgeschwindigkeit, die der Wolle nicht nachstehen, von Vorteil.

Auf Grund dieser Eigenschaften hat die Acetatfaser ihre Ausweitung in der Textilindustrie trotz der hohen Färbepreise gefunden. Diese sind dadurch bedingt, daß die Acetatfaser nur mit besonderen Farbstoffen färbbar ist, deren Verkaufspreise heute noch ziemlich hoch sind. Diese ungünstige Lage spielt für Zellwolle eine noch größere Rolle.

Auch aus diesem Grunde wird die Acetatzellwolle trotz ihrer Vorzüge nur eine untergeordnete Rolle in der Textilversorgung spielen. Jedoch wird man für eine große Reihe von Spezialzwecken infolge der Eigenschaften der Celluloseacetate immer wieder auf die Acetatzellwolle zurückgreifen.

Wenn nun auch die Eigenschaften der Celluloseacetate gewisse Vorteile bieten, so ist damit natürlich auch eine Reihe von Nachteilen verbunden, und auf einige dieser Eigenschaften soll im Zusammenhang mit neueren Feststellungen näher eingegangen werden.

### Vor- und Nachteile der geringen Quellfähigkeit.

Die Acetatfaser ist infolge ihrer geringen Quellfähigkeit bei der Verarbeitung gegenüber Schwankungen der Temperatur und Luftfeuchtigkeit nahezu indifferent. Vorteile dieser Unempfindlichkeit sind z. B. das seltene Auftreten von Spannungsfehlern bei der Verarbeitung sowie das Nichteinlaufen fertiger Gewebe. Diese Formbeständigkeit spielt auch bei Spezialgeweben, z. B. Taften und Regenmantelstoffen, bei denen das klare Fadenbild auch nach der Ausrüstung erhalten bleiben soll, eine große Rolle.

Neuerdings wird die Formbeständigkeit der Acetatfaser auch in der Zellwolle ausgenutzt, u. zw. hauptsächlich bei der Mitverwendung von Acetatzellwolle für wollene Handstrickgarne. Es ist bekannt, daß wollene Stricksachen bei zu heißer Wäsche stark schrumpfen, da die Wolle infolge ihrer besonderen Struktur bei warmer Naßbehandlung filzt. Durch eine genügende Mitverwendung von Acetatzellwolle wird diese Filzwirkung der Wolle weitgehend verhindert. Die mit Acetatzellwolle hergestellten Handstrickgarne sind daher vorteilhafter im Verbrauch als solche aus reiner Wolle.

Wenn sich in diesem Falle die Verhinderung des Filzens als ein Vorteil der Acetatzellwolle zeigt, so ist die Formbeständigkeit und die geringe Netzfähigkeit der Acetatzellwolle bei Waren, die gewalkt werden sollen, sehr störend. Das Walken der Wolle beruht nach den Feststellungen von Brauckmeyer<sup>6)</sup> auf zwei Ursachen, u. zw. auf der durch die Schuppenstruktur bedingten bevorzugten Bewegungsrichtung des Wollhaares und auf der sehr günstigen Quellfähigkeit der Wolle. Durch Erhöhung dieser Quellfähigkeit, wie dies Brauckmeyer u. Rouette<sup>7)</sup> durch Beizen der Wolle, z. B. mit Wasserstoffsuperoxyd, erreicht haben, konnte eine Erhöhung der Filz- und Walkfähigkeit erzielt werden. Wenn auch bei den anderen Zellwollen von einer Walkfähigkeit als solcher nicht gesprochen werden kann, so erschweren sie infolge ihrer Mitquellung die Verfilzung der Wolle nicht in dem Maße wie die Acetatzellwolle; schwere Tuche mit einer Zuimischung von mehr als 20% Acetatzellwolle können z. B. kaum mehr gewalkt werden. Infolge der Quellfähigkeit von Acetatzellwolle in organischen Lösungsmitteln gelingt es nun, diesen Fehler einigermaßen abzustellen, und in der Tat zeigten Walkversuche an schweren Tuchen nach einem Zusatz von 10% Alkohol brauchbare Ergebnisse.

Ähnliche Feststellungen lassen sich bei Kreppgeweben machen. Die starke Quellung der Viscosekunstseide mit Wasser bzw. Seifenlösungen in Zusammenwirkung mit erhöhter Drehung, wie erst kürzlich Rath<sup>8)</sup> ausführlich dargestellt hat, ist die Ursache für das Kreppen. Bei der gleichen Behandlung schrumpft und kreppt die Acetatseide nicht. Es ist nun gelungen, die Acetatseide zum Schrumpfen und Kieppen zu bringen durch Behandlung mit konz. Lösungen stark quellender Salze, wie z. B. Perchlorate<sup>9)</sup>. Diese Salze haben ihrerseits kaum eine Einwirkung auf die Viscose, so daß bei gleichzeitiger Verwendung von Acetat und Viscose recht interessante Schrumpfeffekte erzielt werden können.

Die geringe Quellfähigkeit und Feuchtigkeitsaufnahme der Acetatfaser begünstigt weiterhin ihre elektrostatische Aufladung, die sich in der Verarbeitung z. B. beim Verspinnen und Schären sehr unangenehm bemerkbar macht. Ausführliche Untersuchungen über diese Frage hat kürzlich Axhausen<sup>10)</sup> angestellt, indem er die spezifischen Leitwerte bestimmte. Unter spezifischem Leitwert ist dabei die Länge eines bestimmten Faserbandes, das einen bestimmten elektrischen Widerstand hat, verstanden. So hat z. B. die unpräparierte Acetatfaser einen Leitwert von 0,0016—0,068, während für die gute Verarbeitung, z. B. auf dem Kammgarnsortiment, ein Mindestleitwert von 1 erforderlich ist. Dieser Wert wird durch Auftrag von Präparationen, die die elektrostatische Aufladung verhindern, erreicht.

### Chemische Widerstandsfähigkeit.

Die chemische Widerstandsfähigkeit der Acetatfaser, vor allen Dingen gegen Mineralsäuren, hat ihre Hauptbedeutung gefunden bei der Verarbeitung von Zellwolle in der Streichgarnindustrie. Bekanntlich muß eine große Reihe von Streichgarn-tuchen carbonisiert werden, d. h. die vegetabilen Bestandteile,

<sup>1)</sup> O. Mecheels, Melland Textilber. 19, 422 [1938].

<sup>2)</sup> Elöd u. Etzkorn, diese Ztschr. 51, 45 [1936].

<sup>3)</sup> W. Weltzien, H. Diemann u. E. Husung, Mh. Seide, Kunstseide 1937, 302.

<sup>4)</sup> H. Mark: Physik und Chemie der Cellulose, Berlin 1932, S. 45.

<sup>5)</sup> R. Brauckmeyer, Melland Textilber. 17, 31, 205 [1936].

<sup>6)</sup> R. Brauckmeyer u. H. Rouette, ebenda 18, 222, 293 [1937].

<sup>7)</sup> H. Rath, ebenda 20, 497 [1939].

<sup>8)</sup> Franz. Pat. 826485.

<sup>9)</sup> Persönliche Mitteilung des Verfassers.

wie z. B. Kletten, die sich nicht restlos aus der Wolle entfernen lassen, oder auch Baumwollbestandteile aus der mitverwendeten Reißwolle müssen aus der Wolle durch den sog. Carbonisationsprozeß entfernt werden. Dieser besteht darin, daß die Tuche in eine etwa 3–4%ige Schwefelsäurelösung getaucht und anschließend bei etwa 100° gebrannt werden. Durch diese Behandlung werden die pflanzlichen Bestandteile brüchig und lassen sich leicht entfernen. Es wurde nun festgestellt — und es sei hier an die Arbeiten von *Klingsöhr*<sup>11)</sup> erinnert —, daß die Acetatzellwolle bei Carbonisation mit Schwefelsäure wohl ebenfalls stark angegriffen wird, sich aber nicht vollkommen entfernen läßt. Bei Wahl von Salzsäure oder Aluminiumchlorid in etwa gleicher Konzentration bleibt jedoch die Acetatzellwolle vollkommen erhalten. Gerade die Carbonisation mit  $\text{AlCl}_3$  wird infolge ihrer sehr geringen Wollschädigung immer mehr angewandt.

So erwünscht in den oben erwähnten Waren die Carbonisationsbeständigkeit der Acetatzellwolle ist, so unliebsam macht sich diese Eigenschaft in der Reißwollfabrikation bemerkbar. Hier sollen in der Regel alle nicht tierischen Fasern durch Carbonisation entfernt werden. Die Carbonisation wird meistens mit Salzsäuregas, weniger mit Schwefelsäure, durchgeführt. Wie oben erwähnt, gelingt die Entfernung der Acetatzellwolle mit Schwefelsäure nur sehr unvollkommen. Nahezu intakt bleibt die Faser bei Anwendung von Salzsäuregas, so daß beim anschließenden Färben der Reißwolle die erhalten gebliebenen Acetatfasern nicht mitfärben und dadurch einen fehlerhaften Warenausfall hervorrufen. Die Bemühungen gingen deshalb dahin, diese störenden Acetatfasern so zu verändern, daß sie bei der Carbonisation herausfallen. Dies erreicht man durch eine gelinde alkalische Vorbehandlung, die nur eine ganz schwache Verseifung der Acetatzellwolle bewirkt. Die Wolle wird hierbei, vor allen Dingen wenn man in Gegenwart eines Wollschuttmittels arbeitet, nicht stärker geschädigt, als dies bei sonst üblichen Ausrüstungsvorgängen der Wolle auch der Fall ist. Es sei auf die diesbezüglichen Arbeiten von *J. W. Groß*, *E. v. Roll* u. *J. Schreiber*<sup>12)</sup> verwiesen.

Infolge des andersartigen chemischen Aufbaues der Acetatfaser gegenüber den Cellulosekunstfasern ist es aber auch möglich, die Acetatfaser zu zerstören, ohne daß die Cellulosefasern angegriffen werden. Ein solches Verfahren wird in großem Maße bei der Herstellung von Kreppgeweben, die in der Kette Acetatseide und im Schuß Viscosekrepp enthalten, und bei denen Spitzenmuster erzielt werden sollen, angewandt. Es besteht darin, die Acetatkunstseide mit organischen Superoxyden auszuätzen, u. zw. wird hauptsächlich Benzoylsuperoxyd zusammen mit Quellungsmitteln, wie Benzyl- oder Äthylacetat, angewendet. Beim Erhitzen der auf diese Weise bedruckten Gewebe zersetzt sich das Benzoylsuperoxyd unter Zerstörung der Acetatfaser an den bedruckten Stellen. Die übrigen noch im Gewebe enthaltenen Fasern pflanzlicher oder tierischer Herkunft werden nicht angegriffen<sup>13)</sup>. Ähnliche Spitzeneffekte können auch durch Wegcarbonisieren der Viscosekunstseide bei Erhaltung der Acetatfaser erzielt werden. In diesem Falle wird mit einer aluminiumchloridhaltigen Paste bedruckt. Dieses Verfahren kommt aber, da die gekreppte Viscose zerstört wird, nicht für Kreppgewebe, die modisch vorherrschend sind, in Frage; es wird jedoch für Dekorations- und Vorhangstoffe mit Erfolg angewandt.

### Plastizität.

Bekanntlich wird Acetylcellulose bei höheren Temperaturen plastisch, wodurch ein Verkleben der Faser und Hartwerden der Gewebe eintreten kann; bei ~220° beginnt sie zu schmelzen. Acetatkunstseiden- und Zellwollestoffe müssen daher mit einer gewissen Sorgfalt gebügelt werden. Auch die übrigen Textilien sind nicht absolut bügelbeständig. Wolle und Seide gilben bei etwa 200°, und auch die Cellulosefasern werden bei Überhitzung brüchig, deshalb wird auch bei ihnen empfohlen, bei mittleren Temperaturen zu bügeln. Da sich jedoch bei der Acetatfaser Schmelzfehler nicht wieder gutmachen lassen, ist eine Erhöhung ihrer Temperaturbeständigkeit erwünscht. Für besondere Zwecke läßt sich diese durch eine oberflächliche Verseifung der Acetatfaser mit Natron-

lauge oder Trinatriumphosphat auf einen Essigsäuregehalt von ~40% erreichen. Durch diese Verseifung wird die Oberfläche der Acetatfaser in nichtthermoplastische Cellulose verwandelt.

Ein anderes, chemisch interessanteres Verfahren zur Erhöhung der Temperaturbeständigkeit ist das folgende:

Da die Acetatfaser aus Diacetylcellulose besteht, also noch eine freie Hydroxylgruppe besitzt, läßt sie sich mit Säuren noch weiter verestern. Läßt man nun Säurechloride zweibasischer Säuren auf die Acetatfaser einwirken, so erfolgt diese Veresterung so, daß zwei Hydroxylgruppen, die verschiedenen Celluloseacetatmolekülen angehören, mit einem Dicarbonsäuremolekül reagieren unter Bildung einer Esterbrücke. Da diese Brückenbildung mehrmals in der Faser erfolgt, so wird zum Schluß die ganze Faser stark vernetzt, und dadurch geht sowohl die Thermoplastizität als auch die Löslichkeit völlig verloren<sup>14)</sup>. Das diesem Verfahren zugrunde liegende Prinzip der Vernetzung von Fadenmolekülen zu einem dreidimensionalen Riesenmolekül ist nach den Arbeiten *Staudingers*<sup>15)</sup> häufig anzutreffen und bietet sicher noch viele Möglichkeiten technischer Verwendung, wenn es auch in diesem Fall noch nicht wirtschaftlich ausgenutzt wird.

Ein weiterer Vorteil der Plastizität der Acetylcellulose besteht in der Herstellung waschechter Prägeeffekte auf acetathaltigen Geweben, die mit keiner anderen Faser in dieser Echtheit hergestellt werden können.

Zur Kräuselung der Acetatzellwolle wird ihre Plastizität ebenfalls mit Erfolg benutzt. Einer der Hauptnachteile der in der Wollindustrie verwandten Zellwollen ist bekanntlich, daß sie keine genügende Kräuselung aufweisen. Es ist nun zwar versucht worden, eine solche Kräuselung der Faser durch Änderung der Oberflächenstruktur der Zellwolle zu erreichen. Infolge der Plastizität der Acetatfaser läßt sich jedoch außerdem bei ihr durch nachträgliche Warmbehandlung eine sehr stabile Kräuselung herstellen. Über die Kräuselbeständigkeit liegen Untersuchungen von *Lohmann-Braun*<sup>16)</sup> sowie von *Henning*<sup>17)</sup> vor, aus denen folgende Zahlen angegeben werden:

Anfangskräuselung von Acetatzellwolle 18%, von Viscose- und Kupferzellwolle ~10%.

Endkräuselung von Acetatzellwolle ~7%, von Viscose- und Kupferzellwolle ~3%.

Diese Wandlungsfähigkeit und Anpassungsmöglichkeit der Acetatfaser haben ihr ein bedeutendes Anwendungsgebiet gesichert. Darüber hinaus ist es natürlich notwendig, Verbesserungen und Vervollkommnungen ihrer Eigenschaften anzustreben, um ihr Eingang in neue Textilgebiete zu verschaffen.

### Lichteinheit.

Bekanntlich ist die Lichteinheit der meisten Kunstfasern nicht hervorragend. Am wenigsten wird die Acetatkunstseide, wie verschiedentlich festgestellt wurde, durch Sonnenlicht geschädigt. Spinnmattierte Kunstseide dagegen, u. zw. auch Acetatkunstseide, wird im Sonnenlicht wesentlich schneller zerstört als glänzende Kunstseide. Als Mattierungsmittel wird wegen seiner chemischen Unangreifbarkeit, seiner hohen Deckkraft und seines reinen Weißtons mit Vorliebe Titandioxyd verwendet.

Titandioxyd katalysiert photochemische Reaktionen; dadurch tritt im Sonnenlicht eine starke Schädigung der Faser ein. Ebenso werden auch viele auf der spinnmattierten Faser ausgefärbte Farbstoffe durch die katalytische Wirkung des Titandioxyds schnell ausgebleicht. Es ist nun gelungen, die katalytische Wirkung des Titandioxyds dadurch völlig auszuschalten, daß man sehr geringe Mengen Schwermetallverbindungen anwendet, die entweder als Imprägnierung des Titandioxyds (Verfahren *ICI* u. *Dreyfus*<sup>18)</sup>) oder noch einfacher als Zusatz zum Spinnkollodium (*Rhodiase*<sup>19)</sup>) benutzt werden. Die katalytische Wirkung des Titandioxyds wird vermutlich dadurch ausgeschaltet, daß seine Oberfläche bzw. deren aktive Stellen durch die Schwermetalle blockiert werden.

<sup>11)</sup> Franz. Pat. 824331, Brit. Pat. 481927.

<sup>12)</sup> *H. Staudinger* u. *H. Feuer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1164 [1934]; *H. Staudinger*, ebenda **68**, 1682 [1935].

<sup>13)</sup> *H. Lohmann* u. *P. Braun*, Melland Textilber. **18**, 280 [1937].

<sup>14)</sup> *H. J. Henning*, ebenda **19**, 229 [1938].

<sup>15)</sup> *D. R. P.* 621648; Brit. Pat. 455642, 448262; Franz. Pat. 828236.

<sup>16)</sup> Franz. Pat. 830457.

<sup>17)</sup> Melland Textilber. **19**, 569 [1938].

<sup>18)</sup> *J. W. Groß*, *E. v. Roll*, *J. Schreiber*, ebenda **20**, 357 [1939].

<sup>19)</sup> D. R. P. 632067.

### Färben und Drucken.

Während sich die Färbvorgänge bei natürlicher und regenerierter Cellulose als Adsorptionsvorgänge erklären lassen, muß man auf Grund der Arbeiten von R. Clavel<sup>20)</sup> und K. H. Meyer<sup>21)</sup> annehmen, daß das Wesen der Acetatkunstseidenfärbung auf einem Lösen der gefärbten Verbindungen in der festen Acetylcellulose beruht, das streng nach dem Henryschen Verteilungsgesetz erfolgt. Weitere umfassende Arbeiten von Clavel u. Stanisz<sup>22)</sup> haben gezeigt, daß als Farbstoffe für Acetatkunstseide in der Hauptsache Nitroamidoverbindungen, Amidoazoverbindungen und Aminoanthrachinone in Frage kommen. Diese Stoffe sind wasserunlöslich und werden infolgedessen in wäßriger Emulsion angewendet.

Leider sind diese speziellen Acetatfarbstoffe, die immerhin eine recht große Echtheit haben, für spezielle Echtheitszwecke ungenügend und außerdem ziemlich teuer. Aus diesen Gründen ergibt sich immer wieder das Problem, nach neuen Färbemethoden für die Acetatzellwolle zu suchen.

Eine solche Methode bedient sich der Fähigkeit der Acetatzellwolle, mit organischen Lösungsmitteln bzw. mit Gemischen organischer Lösungsmittel in den Quellungszustand überzugehen.

Spezielle Farbstoffe, wie Aminoanthrachinone oder Azofarbstoffe<sup>23)</sup>, werden in Lösungsmittelgemischen, die zugleich gute Quellmittel für Acetatzellwolle sind, gelöst. Das Färben erfolgt durch einfaches Tauchen des Fasermaterials in dieses Bad. Die Lösungsmittel können anschließend durch Verdampfen entfernt werden. Da das Färben hierbei in ganz kurzer Zeit erfolgen kann, eignet sich das Verfahren besonders für den kontinuierlichen Betrieb, vor allem ergibt es echtere Ausfärbungen als im wäßrigen Bad.

Auch die waschechten Entwicklungsacetatfarben sind für manche Zwecke nicht genügend echt. Wo z. B. eine noch bessere Wasch- und sogar Kochgelegenheit gefordert wird, können bis zu mittelstarken Nuancen leicht verküpbare Küpenfarbstoffe, wie die Helindone und eine Reihe von Indanthrenen verwendet werden. Auch hier sind allerdings die Lichtechtheiten nicht hervorragend. Es mag noch erwähnt werden, daß eine Reihe dieser leicht verküpbaren Farbstoffe auch unter Dämpfbedingungen ohne jeden alkalischen Zusatz auf Acetatseide zieht und daher zu Buntätzen angewandt werden kann.

Sehr ausgiebige Färbungen mit ausgezeichneter Wasch- und Walkechtheit bei meistens gut brauchbarer Lichtechtheit können mit einer Reihe von Naphtholen erhalten werden. Nach dem von H. Röhling<sup>24)</sup> beschriebenen Verfahren läßt sich die Färbung sehr einfach und in verhältnismäßig kurzer Zeit durchführen. Interessant ist weiter, daß man auf Acetatkunstseide sowohl ein sehr brauchbares Blauholzschwarz auf Chrombeize als auch ein sehr tiefes, koch- und lichtechtes Anilinschwarz erzielen kann.

Das Drucken der Acetatseide hat lange Jahre hindurch größte Schwierigkeiten bereitet, da keine weiß ätzbaren Acetatfarbstoffe zur Verfügung standen. Man war daher darauf angewiesen, die Acetatzellwolle im Gewebe oder Gewirke oberflächlich leicht zu verseifen. Überraschenderweise zeigt sich bei dieser Verseifung, daß die Warenqualität nicht abnimmt, sondern sich eher verbessert. Neuerdings ist es jedoch verschiedenen Farbstoffabriken gelungen, ein gutes Sortiment weiß ätzbarer Acetatfarbstoffe herauszubringen, die die bisherigen Schwierigkeiten einer einwandfreien Weißätze, wenigstens im Filmdruck, weitgehend beheben.

Einen weiteren Fortschritt in der Entwicklung des Acetatdruckes bedeuten die kürzlich herausgekommenen Astrazofarben. Diese Farbstoffe, die von außerordentlicher Leuchtkraft sind, zeichnen sich durch sehr gute Wasser-, Wasch- und gute Lichtechtheit aus und dürften im Direktdruck für eine neue modische Dessingebung von Bedeutung werden.

Auch auf dem Gebiet der eigentlichen Acetatfarbstoffe sind durch Verfeinerung der Farbstoffemulsion, durch Auswahl geeigneter Emulgatoren und durch eine bessere Ausnützung der Acetatfarbstoffe Fortschritte erreicht worden.

Die Besonderheit der Acetatfärbung wie des Acetatdruckes läßt in Mischgeweben auf einfache Weise vielseitige Farbeffekte zu. In Mischgeweben mit Wolle gelingt es allerdings nicht immer, Effektfärbungen in beliebiger Weise auszuführen, da die Acetatfarbstoffe Wolle anschnitzen und dadurch nicht nur der Farbton auf der Wolle beeinflußt, sondern auch die Echtheit der Färbung, insbes. die Reibechtheit beeinträchtigt wird. Besonders störend macht sich dies bei der Färbung von Wolle-Acetatzellwoll-Mischgarnen bemerkbar. Man muß, um brauchbare Färbungen zu erhalten, eine Reihe von Vorschriften, wie neutrales Färben, Nachseifen und Auswahl besonderer Farbstoffe, beachten.

In diesem Zusammenhang ist auch die Animalisierung zu erwähnen, die bezweckt, die Zellwollen mit Wollfarbstoffen anfärbbar zu machen, wodurch der Färbeprozess der Zellwolle-Wolle-Gemische wesentlich vereinfacht wird. Während für die Viscosezellwolle dieses Problem seiner praktischen Lösung schon weitgehend nahegerückt ist, wobei an Vistralan, Artilana, Fibramine usw. zu erinnern ist, sind animalisierte Acetatzellwollen bis jetzt noch nicht auf dem Markt erschienen. Es ist nämlich wegen der geringen Quellung der Acetatzellwolle in Wasser hier sehr viel schwieriger, geeignete stickstoffhaltige Substanzen ausfindig zu machen, die die Anfärbung mit Wollfarbstoffen bewirken. Ein Animalisierungszusatz muß hier nicht nur basische Eigenschaften haben, um die sauren Wollfarbstoffe binden zu können sondern auch die Quellung der Faser begünstigen, um das Eindringen der Farbstoffe in die Faser zu ermöglichen bzw. zu erleichtern. Es ist nun wohl gelungen, derartige Substanzen zu finden, wobei es sich hauptsächlich um hochmolekulare, organische Basen handelt, doch ist die Affinität einer so animalisierten Acetatzellwolle zu den verschiedenen Wollfarbstoffen je nach der Konstitution (Zahl der Sulfogruppen, Aminogruppen usw.) ganz verschieden, so daß eine solche Faser sich in anderen Nuancen anfärbt als Wolle. Es ergibt sich also, daß das Problem der Animalisierung bei der Acetatzellwolle noch nicht als gelöst betrachtet werden kann. Im übrigen ist es auch ungewiß, ob gerade bei der Acetatzellwolle die Notwendigkeit der Schaffung einer animalisierten Faser besteht. Die Acetatzellwolle wird nämlich in einer großen Reihe von außerordentlich echten Spinnfarben auf den Markt gebracht, da durch den Zusatz anorganischer oder organischer Pigmente oder acetonlöslicher Farbstoffe zur Spinnlösung die Möglichkeit besteht, eine große Anzahl von Farbvariationen zu schaffen.

In dieser kurzen Übersicht ist über die eigentlichen Acetatfärbungen hinaus eine Reihe von Spezialverfahren angedeutet worden, die erkennen lassen, daß die Entwicklungsmöglichkeit der Acetatfärberei und Druckerei durchaus nicht auf die speziellen Acetatfarbstoffe beschränkt ist. Es ist sehr wünschenswert, daß in dieser Richtung, insbes. in der Erweiterung der Echtheitsskala sowie in der Vereinfachung und Verbilligung der Verfahren, weitere Fortschritte erzielt werden.

### Verbesserung der textilen Eigenschaften.

Der steigende Anteil der Kunstseide und Zellwolle am Gesamtfaserverbrauch stellt die Kunstfaserindustrie vor die Aufgabe, die textilen Eigenschaften der Faser zu verbessern, worunter neben einer Verbesserung der Festigkeit die Verbesserung der Verbrauchseigenschaften überhaupt zu verstehen ist. Nun kommt zwar die Acetatseide und Acetatzellwolle infolge ihrer Eigenschaften hauptsächlich für modische Zwecke in Frage. Aber auch auf diesem Gebiet erscheint eine Verbesserung der Verbrauchseigenschaften erwünscht. Dies ist bei der Acetatseide infolge ihrer Quellfähigkeit und ihrer Plastizität möglich, jedenfalls zeigen die bisherigen Versuche vor allem bezüglich der Festigkeitserhöhung gute Ergebnisse.

Wird ein gequollener Faden gedehnt, so folgen die durch die Quellung gelockerten Moleküle den dabei auftretenden Scherkräften und legen sich parallel zur Faserrichtung. Hierdurch wird die Festigkeit wesentlich erhöht, da die parallel in Faserrichtung gebrachten Makromoleküle mit größeren Berührungsf lächen aneinander haften und schwerer voneinander zu entfernen sind. Dies konnte durch Röntgendiagramme und optische Untersuchungen (Strömungsdoppelbrechung) bewiesen werden. Eine genaue Untersuchung ergab nun, daß die Festigkeit der gestreckten Faser zunächst proportional der Verstreckung zunimmt, während die Dehnung stark fällt. Bei sehr starker Verstreckung findet dann nur noch eine geringe Zunahme der Festigkeit statt, die sich einem endlichen Wert nähert. Einen

<sup>20)</sup> R. Clavel u. Th. Stanisz, Rev. gén. des Matières colorantes, Teinture, Impress. Blanchiment Apprêts 28, 145, 167 [1923].

<sup>21)</sup> K. H. Meyer, Melland Textilber. 6, 737 [1925].

<sup>22)</sup> R. Clavel u. Th. Stanisz, Rev. gén. des Matières colorantes, Teinture, Impress. Blanchiment Apprêts 28, 94, 158, 222 [1923].

<sup>23)</sup> Brit. Pat. 282036, 314208, 480575; D. R. P. 193185; D. R. P. 638303; Franz. Pat. 809836.

<sup>24)</sup> H. Röhling, Melland Textilber. 20, 63 [1939].

wesentlichen Einfluß hat dabei aber noch der Polymerisationsgrad des Celluloseacetatmoleküls. Je größer dieser ist, um so stärker nimmt die Festigkeit beim Verstrecken zu und um so höhere Werte werden erreicht. Die dabei erreichbare Maximalfestigkeit ist schwer zu ermitteln. Als höchste Festigkeit konnte etwa 5—5,5 g/den. erhalten werden, doch lassen sich mit höher molekularem Acetat sicher noch höhere Werte erzielen. Diese Festigkeiten wurden mit einem Acetat vom Polymerisationsgrad  $\sim 260$  erhalten, sie liegen also wesentlich über der der Baumwolle ( $\sim 3$  g/den.), die einen fast 10mal höheren Polymerisationsgrad besitzt. Man erkennt hieraus die große Bedeutung, die die Anordnung der Moleküle und die Molekülgröße selbst in der Faser für ihre mechanischen Eigenschaften haben. Auf die diesbezüglichen Arbeiten von Staudinger<sup>25)</sup> sei hingewiesen.

Der Zunahme der Festigkeit entspricht eine Abnahme der Dehnung. Die Untersuchung der Kraft-Dehnungs-Kurve zeigt, daß diese Abnahme hauptsächlich auf Kosten des plastischen Anteils erfolgt, so daß textiltechnische Nachteile nicht entstehen sollten. Ein Mangel der gestreckten Faser ist ihre geringere Knickbruchfestigkeit, die aber vor allem bei einem hohen Polymerisationsgrad des Acetats und infolge der großen Feinheit der Faser durch die Verfeinerung des Einzeltiters beim Verstrecken und infolge der stark erhöhten Festigkeit weniger in Erscheinung tritt. Über diese Zusammenhänge wird vielerorts noch eingehend gearbeitet.

Die Herstellung der Streckseide erfolgt entweder durch nachträgliche Streckung des zunächst nach dem üblichen Trockenspinnverfahren erhaltenen Garnes in bestimmten Quellungsbadern oder direkt durch Naßverspinnen der Celluloseacetatlösung in Spezialbädern unter starker Verstreckung des sich bildenden Fadens im Fällbad<sup>26)</sup>. Die hierbei erhaltenen Garne stellen ein ganz neuartiges Textilmaterial dar, dessen Möglichkeiten sich zurzeit noch nicht bis ins einzelne vorhersagen lassen.

Eine weitere technisch sehr wichtige Eigenschaft der Acetatseide ist ihre hohe elektrische Isolierfähigkeit. Sie übertrifft darin fast sämtliche organischen Fasermaterialien und ist daher als Kabelumspinnung u. dgl. ganz besonders gut geeignet.

<sup>25)</sup> Arbeiten von H. Staudinger, die zusammenfassende Veröffentlichung „Über die Zusammenhänge zwischen der Konstitution der Cellulose und ihren physikalischen Eigenschaften“, Berlin 1938.

<sup>26)</sup> D. R. P. 547560, 530803, 617478; Öst. Pat. 155306; Brit. Pat. 277089.

Die in der letzten Zeit auf dem Markt erschienenen Fasern aus Triacetatcellulose mit einem Acetylgehalt von  $\sim 61\%$  verhalten sich in dieser Beziehung noch günstiger als die übliche aus Cellulosediacetat bestehende Acetatseide. Da sie auch eine höhere Temperaturbeständigkeit haben, können sie selbst in solchen Fällen verwendet werden, bei denen höhere Spannungen und höhere Temperaturen auftreten und bei denen man sonst auf mineralische Isolierstoffe angewiesen ist<sup>27)</sup>. Der Isolationswiderstand einer Triacetatumsponnung ist normalerweise etwa  $2\frac{1}{2}$ mal so hoch wie der einer Umsponnung aus Naturseide. Bei erhöhter Luftfeuchtigkeit steigt dieser Unterschied bis nahezu auf das Zwölfwache<sup>28)</sup>.

Als wichtiger Fortschritt auf dem Gebiet der Acetylcellulose ist noch erwähnenswert, daß es gerade in letzter Zeit gelungen ist, die für die Herstellung der Acetylcellulose erforderlichen Linters durch hochveredelten Zellstoff mit einem Alpha-cellulosegehalt von 98% zu ersetzen. Diese Umstellung, die in Zusammenarbeit mit den Zellstoffherstellern durchgeführt wurde, war dadurch besonders schwierig, daß aus den normalen Analysendaten des Zellstoffes, wie Kupferzahl, Viscosität,  $\alpha$ -Cellulose usw., nicht entnommen werden kann, ob er für die Acetylierung geeignet ist. Es muß daher zur Prüfung jede Partie einer Kleinacetylierung unterzogen werden. Diese Unsicherheit stellt die Acetatfaserindustrie vor eine schwierige Aufgabe.

### Zusammenfassung.

Die vorstehenden Ausführungen geben kein vollständiges Bild von der vielseitigen Verwendungsmöglichkeit der Acetatfaser, sie zeigen aber die große Wandlungsfähigkeit des hier vorliegenden Materials, seine besonderen, durch die chemische Natur bedingten Eigenschaften, die es zu einem sehr wertvollen Textilmaterial machen und dem noch weite Möglichkeiten offenstehen. Die Kompliziertheit des modernen Lebens und seine zahlreichen und verschiedenartigen Bedürfnisse stellen auch an unsere Textilmaterialien die mannigfaltigsten Ansprüche, und es ist unmöglich, von ein und demselben Erzeugnis alles zu verlangen. Es hat daher auch in der Textilindustrie eine genaue Auswahl der Spinnstoffe nach dem Verwendungszweck stattgefunden und muß noch weiterhin stattfinden. Die Acetatfaser wird in diesem Prozeß der Spezialisierung der Rohstoffe infolge ihrer einzigartigen Eigenschaften auch weiterhin eine große Rolle spielen.

Eingr. 14. August 1939 [A. 87.]

<sup>27)</sup> P. Nowak u. H. Hofmeier, Chem. Fabrik 10, 13 [1937].

<sup>28)</sup> P. Nowak u. H. Hofmeier, Kunststoffe 27, 184 [1937].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Colloquium am 19. März 1940.

Dr. habil. R. Tschesche, K.-W.-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem: Über Hypophysen-Hormone, mit besonderer Berücksichtigung des Prolactins. (In Zusammenarbeit mit Dr. K. Junkmann, Schering A.-G., Berlin.)

Nach einem Überblick über den derzeitigen Stand der Hypophysenhormon-Forschung wurde über die Gewinnung eines Prolactinpräparates aus Schweinehypophysen berichtet, das sich im Elektrophoreseapparat nach Tiselius praktisch einheitlich erwies. Von Shipley, Stern und White<sup>1)</sup> sowie von Li, Lyons und Evans<sup>2)</sup> ist über ähnliche Ergebnisse mit Präparaten berichtet worden, die auscheinend aus Rinder- oder Schafshypophysen stammen. Der erhaltene Eiweißstoff ist kein Glykoprotein, er gibt keine Molisch-Reaktion. Die Analyse ergab C 52,01, H 6,96, N 16,42, S 1,40. White, Catchpole u. Long<sup>3)</sup> fanden C 51,11, H 6,76, N 14,38, S 1,77. Die Ultraviolett-Absorption ist die eines Proteins mit einem gewissen Gehalt an Tyrosin- oder Tryptophan-Einheiten, auf die auch der positive Ausfall der Millon-Reaktion hinweist.  $(\alpha)_D^{20} = -4,5^\circ$ . Beim Umfällen nach den Angaben von White, Catchpole und Long wurden gelegentlich sehr kleine kristalline Gebilde erhalten, die im Aussehen bei starker Vergrößerung an die Insulinkristalle von Harrington erinnerten. Cyclische Säulen, von denen White und Mitarb. berichten, haben wir bisher nicht beobachten können. Das isolierte Prolactin zeigt eine hohe Wirksamkeit im Tauben-Kropf-Test nach Riddle und ist frei von thyreotroper und gonadotroper Wirksamkeit. (Die physiologischen Versuche wurden von Dr. K. Junkmann durchgeführt.)

<sup>1)</sup> J. exp. Medicine 68, 785 [1933].

<sup>2)</sup> Science 90, 622 [1933].

<sup>3)</sup> White, Catchpole u. Long, ebenda 86, 83 [1937].

### Fortbildungskursus in Kälte- und Lebensmitteltechnik vom 16.—19. Januar 1940 in Berlin.

Dr.-Ing. habil. R. Heiß: Karlsruhe: Neue Erkenntnisse und Möglichkeiten auf dem Gebiete des Gefrierens von Lebensmitteln<sup>1)</sup>.

Obwohl die Theorien der Gefrieränderungen auch heute noch nahezu unverändert gültig sind, so hat sich doch auf Grund der Ergebnisse im Reichsinstitut für Lebensmittelfrischhaltung in Karlsruhe gezeigt, daß Schnell- und Langsamgefrieren keine Unterschiede in der Qualität der Lebensmittel erzeugen. Enzymatisch bedingte Veränderungen vor, während und nach der Lagerung sind von viel einschneidenderer Bedeutung als die durch Schnellgefrieren erzielte Kristallstruktur. Bei Obst und Gemüse herrschen mehr die Gefrier- und Auftauinflüsse vor, bei Fetten und Fleisch machen sich mehr die Lagerveränderungen bemerkbar. Wenn man heute trotzdem auch in Deutschland die Schnellgefrierverfahren vorzieht, dann nur deswegen, weil dabei Gefrierraum gespart wird, weil das Arbeiten in Gefrierräumen eingeschränkt wird und weil leichter kontinuierlich gearbeitet werden kann. Um die Veränderungen durch das Gefrieren analytisch zu erfassen, hat sich bei Obst und Gemüse die titrimetrische Bestimmung der Ascorbinsäure bewährt, wobei der Abfall in den Werten in vielen Fällen der Geschmacksverschlechterung voraussieht.

Dipl.-Ing. W. Cursiefen, Außenstelle Wesermünde des Reichsinstitutes für Lebensmittelfrischhaltung in Karlsruhe: Gesichtspunkte beim Kühlen und Gefrieren von Fischen<sup>2)</sup>.

An Hand der Temperaturabhängigkeit von autolytischer und bakterieller Zersetzung ergibt sich die Notwendigkeit einer wirklichen Kühlung oder bei längerer Lagerung auch Gefrieren von Fischen. Die rasche Senkung der Temperatur nach dem Schlachten

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu den Aufsatz von Heiß, diese Ztschr. 49, 17 [1936].

<sup>2)</sup> S. a. Lücke, ebenda 49, 160 [1936].