

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Arbeitsgruppe für Chemie der Kunststoffe des VDCh

Sitzung des Unterausschusses III „Kunststoffe an Stelle von Leder“ am 4. Dezember 1940 in Berlin.

In Vertretung des durch Wehraufgaben verhinderten Obmannes des Unterausschusses, Prof. Dr. Stäher, eröffnete Dr. H. Herfeld, Freiberg i. Sa., die Sitzung. In großer Zahl waren Vertreter der interessierten Behörden, Reichsstellen, Ämter, Wirtschafts- und Fachgruppen, Institute usw. sowie Vertreter der interessierten Industrien erschienen.

Dr. R. Tauber, Coswig, Bez. Dresden: *Herstellung von Austauschwerkstoffen für Leder auf Gewebegrundlage.*

Die in den RAL-Bedingungen 069 B als „Fagelane“ bezeichneten Textilgewebe mit wasserbeständiger Auflage stellen die älteste Form der Lederaustauschwerkstoffe dar, wobei mit Leinölfirnis überzogene Gewebe heute noch unter der Bezeichnung „Ledertuch“ allgemein im Gebrauch sind, der weitaus größte Teil der Lederaustauschstoffe dagegen jetzt unter Verwendung weichgehaltener Nitrocelluloseüberzüge hergestellt wird. In jüngster Zeit ist eine ganze Reihe von synthetischen Filmbildnern in das Kunstledergebiet eingeführt worden, unter denen besonders das Polyvinylchlorid, die Ester der Polyacrylsäure, das Polyvinylacetat, Mischpolymerisate dieser Substanzen, Butadien-Abkömmlinge, Oppanol und die Polyamide zu nennen sind.

An Gewebematerialien wurde bis vor kurzem vorwiegend Baumwolle, daneben in geringerem Maße Jute verwendet. Im Laufe weniger Jahre ist jedoch die Baumwolle durch Zellwolle, die Jute durch Leinen oder Papier ersetzt worden. Gewisse Schwierigkeiten, die durch die hohe bleibende Dehnung und die Wasserempfindlichkeit der Zellwollfaser bedingt waren, sind durch Zusammenarbeit aller interessierten Industriezweige größtenteils überwunden worden, so daß heute die Textilunterlage der Fagelane völlig auf einheimische Basis umgestellt werden konnte. Durch entsprechende Auswahl der Gewebe von der leichtesten bis zur schwersten Ausführung, aus einfachen oder gezwirnten Garnen mit verschiedenen Bindungen und Fadeneinstellungen ist eine besondere Vielfältigkeit der Herstellung der Gewebekunstleder möglich. Sorgfältige Kontrolle und Reinigung der Gewebe, eventuelles Bleichen, zweckentsprechendes Färben auf Jiggern mit direktziehenden Farbstoffen, bei besonders wasserechten Färbungen mit Schwefel- oder Küpfenfarbstoffen stellen die einzelnen Stadien der zweckmäßigen Vorbereitung der Gewebe bei der Herstellung der Gewebekunstleder dar.

Zur Herstellung der geschmeidigen und doch widerstandsfähigen Überzüge dienen bei Ledertuchen Massen aus Leinöl oder anderen trocknenden Ölen, Harzen, Füll- und Farbstoffen sowie gewissen Zusatzstoffen, die die Trocknung beschleunigen. Dabei werden die bekannten Eigenschaften des Leinöls ausgenutzt, zu einem geschmeidigen Häutchen zu trocknen, wobei zur Hautbildung Luftsauerstoff erforderlich ist, der Prozeß durch Wärme wesentlich beschleunigt wird. Herkunft und Reinheit des Öles von großem Einfluß auf Trockenfähigkeit und Filmeigenschaften sind und die Qualität des Filmes durch starkes Findicken des Öles sehr verbessert wird. Zusätze der bekannten Trocknermetalle Blei, Kobalt, Mangan und Zink beschleunigen den Trockenprozeß katalytisch so erheblich, daß es möglich ist, die Ledertuchaufstriche zwischen 60 und 80° in 8–10 h zu trocknen. Bei dem „Kochen“ des Leinöls bei Temperaturen bis zu 300° erfährt das Öl weitgehend chemische Veränderungen, wobei ohne Zweifel die Molekülgroße parallel zur Viscosität zunimmt. Der dickgekochte Leinölfirnis wird schließlich in der Mischerei mit Füll- und Farbstoffen vermengt. Man unterscheidet zwei Gruppen von Streichmassen, die sog. „Untergründe“, teigartige dickflüssige Massen, die unmittelbar auf das Gewebe gestrichen werden und eine innige Verbindung des Filmes mit dem Gewebe bewirken und das Durchschlagen der später aufgestrichenen dünnen Farbmassen, der sog. „Obergründe“ verhindern. Die verwendeten Farbstoffe (Lithopone, Ultramarinblau, Ruß u. a.) gehören zur Klasse der Körperfärbstoffe; an ihre Lichtechnik, Kornfeinheit und Reinheit werden hohe Anforderungen gestellt. Unter den Füllstoffen ist Kaolin der wichtigste. Die Einstellung der gewünschten Konsistenz der Streichmassen erfolgt durch Zusatz von Benzin.

Bei Nitrocellulosekunstleder verläuft die Filmbildung ohne jede chemische Reaktion, einfach durch Verdunstung der angewandten Lösungsmittel. Durch Zusatz geeigneter Weichmacher erhält der Film die erforderliche Geschmeidigkeit, wobei die verwendeten Weichmacher möglichst unflüchtig und in chemischer und physiologischer Hinsicht indifferent sein müssen. Licht- und Wasserbeständigkeit nicht ungünstig beeinflussen dürfen und dem Kunstleder auch bei tiefen Temperaturen ausreichende Geschmeidigkeit verleihen müssen, ohne deshalb in der Wärme auszuschrumpfen. Ricinusöl ist bisher immer noch der wichtigste Weichhalter für Kunstleder geblieben, obwohl eine ganze Reihe wertvoller synthetischer Weichmachungsmittel zur Verfügung steht. Um eine einwandfreie Verbindung der Nitrocelluloseüberzüge mit dem Gewebe zu er-

reichen, werden die unteren Schichten weicher gehalten und anders zusammengesetzt als die oberen. Die verwendete Collodiumwolle wird zur Herstellung der Streichmassen in Gemischen von Essigester und Spiritus aufgelöst und die Lösung mit kornfreier Anreibung von Farbstoff und Weichmachungsmittel vermischt. Bezuglich der verwendeten Farbstoffe gilt das bei Ledertuchen Ausgeführte.

Das Auftragen der Deckmassen auf die Gewebe erfolgt auf Streichmaschinen, bei denen das Gewebe zwischen einem endlosen, geschmeidigen Gummituch und einem Streichmesser durchläuft, vor dem die Masse liegt. Das Streichmesser verteilt die Masse gleichmäßig auf das Gewebe, wobei durch Variation des Druckes des Gummituches gegen das Streichmesser und Stellung des letzteren die Stärke des Aufstriches in gewissen Grenzen verändert werden kann. Die Zahl der Aufstriche richtet sich nach der Dicke des gewünschten Erzeugnisses, wobei der Dicke des einzelnen Aufstriches Grenzen gesetzt sind, da sehr hohe Auflagen nicht mehr gleichmäßig und fehlerfrei auf dem Gewebe verteilt werden können und die Lösungsmittel aus zu dicken Schichten nur unvollkommen verdunsten.

Die Trocknung erfolgt am laufenden Band, wozu Kanal- oder Zylindertrockner dienen, da das Verdunsten der Lösungsmittel bei Nitrocellulosemassen bei mäßiger Temperatur in wenigen Minuten erfolgt, während die Ledertuchmassen 8–10 h brauchen, um aus dem flüssigen in den festen Zustand überzugehen, so daß hier ein „Hängen“ in großen Trockenräumen und ein Trocknen über Nacht unter ständigem Luftwechsel bei Temperaturen zwischen 60 und 80° erforderlich ist. Die Rückgewinnung der erheblichen Lösungsmittelmengen bei der Kunstlederherstellung ist ein wesentliches Problem.

Bei Nitrocellulosekunstleder für besondere Verwendungszwecke werden mehrere Gewebelagen verwendet, die untereinander durch weiche Klebschichten verbunden sind. Diese sog. doublierten Kunstleder zeichnen sich durch ganz besonders gute mechanische Eigenschaften und Dauerhaftigkeit aus. Die Technik des Doublierens bietet außerdem die Möglichkeit, die Geweberückseite des Kunstleders mit einem andersartigen, flächenhaften Gebilde, wie z. B. Filz, Papier, Vließ, Lederfaserwerkstoff usw. abzudecken. Da außerdem die Rückseite durch Aufpudern von Baumwoll- oder Korkstaub wie Wildleder hergerichtet, die Vorderseite in der verschiedenartigsten Weise ausgestaltet und durch Aufprägen eines künstlichen Ledernarbens lederähnlich gemacht werden kann, hat der Hersteller eine Fülle von Möglichkeiten, das Aussehen seines Produktes lederähnlich zu gestalten. Das Prägen, das in der Hauptsache auf Kalandern mit entsprechenden Narbenwalzen erfolgt, ist vornehmlich bei Nitrocelluloseaufstrichen möglich, während die Leinölaufstriche zu elastisch sind, um feinere Einzelheiten einer Gravur anzunehmen. Das Kunstleder kann nach dem Pressen zweifarbig gemacht werden, wobei entweder die Vertiefungen oder Erhöhungen andersartig gefärbt werden, und ebenso bestehen durch Spritzen und Bedrucken weitere Möglichkeiten der Oberflächengestaltung.

Die Anwendungsmöglichkeiten der Ledertuche und Gewebekunstleder sind mannigfaltig. Es bestehen Einsatzmöglichkeiten auf dem Gebiet der Sattler-, Polster- und Täschnerleder, als Tischbelag, Wandschoner, Kinderwagenverdecke, Unterlagsstoffe und Bezüge sanitärer Einrichtungen usw. Weiter werden Gewebekunstleder in erheblichem Umfang in der Automobilindustrie für Außenbespannung und Bedachung, Polsterung und Innenausstattung von Kraftfahrzeugen und Kühlerschutzaubern verwendet. Starke Sorten können zu Planen und als Blankledersatz für Behälter usw. verwendet werden. Schließlich sind noch die Schuhindustrie und die Modeindustrie als Großabnehmer zu nennen. Um das Qualitätsniveau der Werkstoffe zu sichern, sind auf dem Gebiet der Austauschwerkstoffe für Sattler-, Polster- und Täschnerleder besondere RAL-Bedingungen unter 069 B aufgestellt worden.

In der Aussprache weist Dr. Herfeld darauf hin, daß das vielfach übliche Aufrauhen der Rückseite der Gewebe zwar die Geschmeidigkeit solcher Gewebekunstleder verbessert, andererseits aber die Festigkeitseigenschaften unter Umständen beträchtlich vermindert, so daß es zweckmäßig erscheint, auf dieses Aufrauhen nach Möglichkeit zu verzichten. — Dr. Miekeley betont, daß die Geschmeidigkeit und der Griff der Produkte auch durch Auftragen von Pulver auf die Rückseite verbessert werden. Vortr. erwidert, daß solche Verfahren auch in der Praxis angewandt würden, diese Aufträge aber bezüglich Hafffestigkeit zu wünschen übrigliessen.

Dr. C. Craemer, Ludwigshafen: *Kunststoffdispersionen, ihre Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten für die Herstellung von Lederaustauschprodukten.*

Vortr. behandelte zunächst die Entwicklung der Kunststoffdispersionen in den letzten 15 Jahren und gab dann eine Übersicht über die in der Praxis der Herstellung der Lederaustauschstoffe vorhandenen Einsatzmöglichkeiten dieser Dispersionen. Dieser Einsatz kann in drei Gruppen unterteilt werden, den Einsatz bei Kunstledern auf Gewebebasis als Streichmasse, zweitens den Einsatz bei Lederaustauschstoffen auf Faservließbasis als Imprägnierungsmittel und den Einsatz als Bindemittel bei Lederfaserwerkstoffen. Die hier in Frage kommenden Kunstharzemulsionen sind einmal Polyvinylverbindungen, die in ihren Monomeren die ungesättigte, reaktionsfähige Vinylgruppe $\text{CH}_2=\text{CH}-$ enthalten, die ihrerseits mit den

verschiedensten anorganischen oder organischen Radikalen gekuppelt oder Glied eines organischen Säurerestes (Acrylsäuren) sein kann. Es wurde eine eingehende Übersicht der in Frage kommenden Monomeren und des möglichen Aufbaues der verschiedenen Polymerisate gegeben. Bei der Polymerisation werden die Doppelbindungen aufgespalten, und es bilden sich Kettenmoleküle, deren durchschnittliche Länge den Charakter der einzelnen Kunststoffe wesentlich bestimmt. Durch das Abbinden der Doppelbindungen wird naturgemäß die Stabilität der Verbindungen erhöht, und die Polymeren sind entsprechend nicht weiter polymerisierfähig, wodurch eine gute Alterungsbeständigkeit bedingt ist. Jedes Vinylpolymerisat bestimmt Konstitution weist natürlich spezifische Eigenschaften auf, wodurch die Mannigfaltigkeit der Eigenschaften der verschiedenen Emulsionen bedingt ist. Weitere Variationsmöglichkeiten sind schließlich durch die verschiedenen Mischpolymerisationen gegeben. Der Dispersionsgrad der Kunststoffdispersionen ist, von wenigen Ausnahmen abgesehen, außerordentlich fein. Aus den Dispersionen lassen sich die festen Kunststoffe sowohl durch Austrocknen zum Film als auch durch Ansäuung erhalten, und es ist heute möglich, je nach Wahl der Kunststoffdispersionen sowohl zu sehr harten als auch zu sehr weichen und geschmeidigen Filmen zu gelangen. Von der Filmbildung durch Austrocknen wird bei der Herstellung von Lederaustauschstoffen bei den Streich- und Imprägnierungsverfahren Gebrauch gemacht, die Koagulationsmethode dagegen bei der Herstellung von Lederfaserwerkstoffen angewandt.

Die verarbeitende Industrie hat naturgemäß ein großes Interesse daran, die Eigenschaften der einzelnen Kunststoffdispersionen genauestens zu klären. Vortr. behandelt daher weiter die Eigenschaften der einzelnen handelsüblichen Dispersionen hinsichtlich Reißfestigkeit, Dehnung, Kältebeständigkeit und Wasseraufnahmevermögen, wobei insbes. ihr Einsatz auf dem Gebiet der Lederaustauschprodukte bei den verschiedenen angeführten Verfahren diskutiert wird, wobei auch die grundsätzlichen Richtlinien für die Herstellungsverfahren der einzelnen Werkstoffgruppen behandelt wurden.

In der Aussprache weist Dr. Kollek darauf hin, daß bei der Weiterentwicklung der Kunststoffdispersionen der Frage der Kältebeständigkeit eine besondere Bedeutung zukommt. Er beschreibt einen von der I. G. entwickelten Apparat für eine Schlagprüfung von Kunstlederfilmen in der Kälte. — Dr. Korinth weist darauf hin, daß beim Imprägnieren von Faservliesen größere Dispersionen leicht auf der Oberfläche hängen bleiben, nicht nur weil die Teilchen zu grob sind, sondern auch weil eine starke Entwässerung der Mowicole auf der Oberfläche erfolgt und dadurch kein weiteres Eindringen möglich ist. Es sei daher besser, die Emulsionen nicht zu konzentriert anzuwenden. — Vortr. weist darauf hin, daß die ausgezeichnete Bindefähigkeit der Mowicoldispersionen unbedingt als günstig zu bewerten sei, die Kältebeständigkeit andererseits jederzeit nach Wunsch eingestellt werden könne. — Dr. Ott bemängelt die ungünstige Viscosität vieler Mowicole. — Vortr. weist darauf hin, daß die Viscosität nicht durch Erwärmung herabgesetzt werden könne, da der Polymerisationsgrad in den handelsüblichen Dispersionen bereits festgelegt sei. Die Herabsetzung der Viscosität könne daher nur durch zweckentsprechendes Verdünnen erfolgen, das praktisch meist auf 25% erfolge. — Schmitz betont, daß in der Praxis oft dicke, pastenartige Emulsionen benötigt würden. Diese seien erreichbar unter Verwendung von Lösungsmitteln, die sich in Wasser emulgieren lassen, dagegen nicht in Wasserlöslich seien. — Dr. Herfeld fragt an, ob es grundsätzlich empfehlenswert sei, Kunstharzemulsionen auf längere Frist einzulagern, eine Frage, die für die Vorratsbewirtschaftung der verarbeitenden Firmen von wesentlicher Bedeutung sei. — Dr. Kollek rät von derartigen Einlagerungen grundsätzlich ab. — Auf eine Anfrage Prof. Künzels, wie die im Vortrag beschriebenen Filme hergestellt und die Viscosität geprüft sei, führt Vortr. aus, daß die Filmbildung auf Glasplatten bei 60° erfolgt sei, wobei eine homogene Filmbildung erfolgte, nicht durch Koagulatbildung, da diese nicht so ideal erfolge. Die Bestimmung der Viscosität erfolgte im Ford-Becher IV, der in der Lackindustrie gebräuchlich sei, bei 4 mm Öffnung. — Prof. Röhrs weist darauf hin, daß Ford-Becher in vielen Modifikationen bestünden, in neuerer Zeit aber eine Normung durchgeführt worden sei¹⁾.

Dr. Dietmann, Türkheim: *Aktuelle Fragen bei der Faserkunstlederherstellung im Hinblick auf Mindestgütebedingungen und praktische Verarbeitung²⁾.*

Vortr. unterschied die Faserkunstleder grundsätzlich in solche, die auf Abrieb beansprucht werden, und nicht auf Abrieb beanspruchte Werkstoffe für den Schuhinnenausbau. Zu den ersten gehörten Werkstoffe für Laufsohlen, Hausschuhsohlen und u. U. auch Zwischensohlen, zu den letzteren Werkstoffe für Kappen, Brandsohlen, Rahmen, sowie für Sohlenanschläge und den Absatzbau. Während bei den ersten zur Erzielung eines befriedigenden Naßabriebwertes das Wasseraufnahmevermögen möglichst weitgehend herabzusetzen ist, soll bei der zweiten Gruppe das natürliche Saug-

vermögen der Lederfasern erhalten bleiben, um ein genügendes Aufsaugen der Ausdünstungen des Fußes und befriedigende Klebstoffaufnahme zu gewährleisten. Die Erzielung einer gleichbleibenden, den Mindestbedingungen genügenden Qualität der Faserwerkstoffe, die nicht auf Abrieb beansprucht wird, hängt im wesentlichen von drei Faktoren ab, der Qualität der Lederabfälle, der Qualität der Bindemittel und der technischen Durchführung der Herstellungsprozesse. Vortr. gibt einen Überblick über die Frage der sachgemäßen Auswahl geeigneter Lederabfälle, behandelt kurz die Eigenschaften der heutigen Bindemittel und die insbes. hinsichtlich gleichmäßiger Wasserfestigkeit und Haftfestigkeit noch erforderlichen Verbesserungen und behandelt dann eingehend die Faktoren, die bei der technischen Herstellung der Werkstoffe hinsichtlich Art und Feinheit der Zerfaserung, Art des Vermischens mit dem Bindemittel, Art der Ausfällung der Bindemittel, Formung und Pressung der Kunstlederplatten und hinsichtlich des Einflusses sonstiger Zusätze berücksichtigt werden müssen. Nur durch regelmäßige Betriebskontrolle kann ein wirklich gleichmäßiges Fabrikat erzielt werden, wobei die in den einschlägigen RAJ.-Bedingungen geforderten Mindestgütebedingungen sich in der Mehrzahl der Fälle einwandfrei erreichen lassen. Vortr. ist lediglich der Auffassung, daß hinsichtlich Wasseraufnahmevermögens und Quellung der Werkstoffe, hinsichtlich Stichausreißfestigkeit und Luftdurchlässigkeit noch gewisse Abänderungen der Prüfverfahren und zweckmäßige Angleichung der gestellten Anforderungen erforderlich wären. Abschließend wird schließlich noch über die Möglichkeiten gesprochen, die den Herstellern von Lederfaserwerkstoffen für eine weitere Qualitätssteigerung zur Verfügung stehen.

In der Aussprache nimmt Dr. Herfeld zu den Ausführungen über die heute an derartige Werkstoffe gestellten Anforderungen eingehend Stellung. Er weist darauf hin, daß in vielen Fällen einer hohen Reißfestigkeit und Stichausreißfestigkeit besondere Bedeutung zukommt, wobei die Festigkeitseigenschaften nicht etwa mit zunehmendem Bindemittelgehalt regelmäßig zunehmen, sondern ein Maximum bei mittlerem Bindemittelgehalt erreicht wird. Der Festsetzung von Höchstgrenzen für das Wasseraufnahmevermögen, Aufquellen in der Nässe usw. kommt grundsätzliche Bedeutung zu, da bei Lederfaserwerkstoffen im Gegensatz zum Leder eine naturgegebene Struktur als Gewähr für den Zusammenhalt der Werkstoffe nicht gegeben sei und bei zu hohem Aufquellen stets die Gefahr eines mehr oder weniger starken Auseinanderfallens der Werkstoffe, zumeist aber einer unerwünschten Lockerung der Struktur der Werkstoffe gegeben sei. Ferner sind unbedingt auch Deckbrandsohlen mit genügender Luftdurchlässigkeit zu entwickeln und Klebstoffe zur Verfügung zu stellen, durch die ebenfalls die Luftdurchlässigkeit nicht völlig unterbunden wird. Dabei spielt nach neueren Erfahrungen vermutlich nicht so sehr die Luftdurchlässigkeit als die Wasserdampfdurchlässigkeit eine entscheidende Rolle, wobei diese Eigenschaften nicht parallel laufen. Die vom Vortr. empfohlene Dauerbiegeprüfung und Drehbankprüfung sind in Freiberg ebenfalls eingehend geprüft worden und haben zu günstigen Ergebnissen im Rahmen der Beurteilung von Faserkunstledern geführt. — Lautenschläger weist darauf hin, daß für die Unterscheidung der Werkstoffe in Gruppe I und II nicht das Herstellungsverfahren maßgeblich sei, sondern die tatsächlichen Werkstoffeigenschaften. Werkstoffe der Gruppe II könnten für viele Verwendungszwecke in stärkerem Maße eingesetzt werden, als dies heute erfolge. Die heute geforderten Mindestbedingungen müßten unbedingt eingehalten werden und könnten technisch auch ohne weiteres erreicht werden. Auch bei Kappenwerkstoffen sei die Frage des Abriebs von gewisser Bedeutung. — Prof. Stather weist darauf hin, daß die Entwicklung von Gütebedingungen stets eine undankbare Aufgabe sei, da sie die technische Entwicklung vorantreiben müsse und daher seitens der Hersteller vielfach Angriffe zu erwarten seien. Trotzdem haben die Erfahrungen auf anderen Gebieten stets gezeigt, daß durch die rechtzeitige Aufstellung zweckentsprechender Gütebedingungen die Entwicklung in starkem Maße vorangetrieben werden könne, während zu lasche Mindestanforderungen zwecklos seien. Besonders betont er die außerordentliche Wichtigkeit der Luftdurchlässigkeit bzw. Wasserdampfdurchlässigkeit für alle Werkstoffe, die für den Schuhinnenausbau Verwendung finden sollen, da namentlich die Marschfähigkeit in solchen Schuhen durch diesen Faktor wesentlich beeinflußt würde. — Prof. Graßmann weist darauf hin, daß vielleicht weder die Reißfestigkeit noch die Dehnbarkeit ein richtiges Bild von den elastischen Eigenschaften der Werkstoffe vermitteln könnte, sondern für die Beurteilung der Werkstoffe vielleicht das Reißfestigkeits- und Dehnbarkeitsdiagramm von wesentlich stärkerer Bedeutung sei. — Weitere Besprechungen befassen sich mit der zweckmäßigen Bestimmung der Stichausreißfestigkeit; Prof. Stather weist darauf hin, daß die jetzige Art der Bestimmung nicht so sehr das Verhalten beim Nähen selbst erfassen wolle, sondern die Widerstandsfähigkeit an den Nahtstellen während der Dauerbelastung beim Tragen. — Dr. Höfer beschreibt einen an der Chemisch-Technischen Reichsanstalt üblichen Apparat zur Herstellung der Proben für die Stichausreißfestigkeit und betont, daß statt des üblichen längeren Stahlbleches die Verwendung einer Stahlnadel als Ausreißdorn zweckmäßiger sei. — Dagegenüber betont Dr.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 53, 300 [1940].

²⁾ Vgl. hierzu den Bericht über die Sitzung am 11. Juni 1940, ebenda 53, 414 [1940].

Demme, daß vergleichende Versuche mit Stahlnadel und Stahlplatte ergeben hätten, daß grundsätzlich beide Verfahren anwendbar seien, daß indessen bei Verwendung eines Stahlbleches die Streuungen wesentlich geringer seien. — Dr. Herfeld betont, daß außerdem bei Verwendung der Stahlnadel durch Verbiegen der Nadel eine gewisse Scherwirkung als grundsätzliche unerwünschte Belastung hinzukommt. — Weitere Diskussionen, an denen sich Prof. Künzle, Dr. Höfer und Dr. Herfeld beteiligen, befassen sich mit der zweckmäßigsten Prüfung der Kältebeständigkeit.

Organisch-Chemisches Institut der T. H. Berlin

Colloquium am 4. Februar 1941.

A. Seher, Berlin: Über Ketimid-Enamin-Tautomerie.

Die Verbindungen, die grundsätzlich zur Ketimid-Enamin-Tautomerie befähigt sind, reagieren scheinbar je nachdem in der Ketimid- bzw. Enaminform. Ebenso wie über derartige Reaktionsverläufe zurzeit Sicheres ausgesagt werden kann, läßt sich auch oftmals über die Struktur der Ausgangskörper bestimmt sagen. Im β,β -Diphenyl-vinylamin hat kürzlich W. Krabbe mit Sicherheit ein einfaches Enamin als solches erkannt. Physikalische Methoden, wie die Bestimmung der Molekularrefraktion und die Messung des Raman-Spektrums, haben hierbei neben chemischen, wie die Ozonisierung, die Hydrierung u. ä., einen wesentlichen Beitrag geleistet. Derartige Untersuchungen, insbesondere die Messung von Raman-Spektren, wurden nunmehr an einer Reihe von weiteren Verbindungen durchgeführt, deren Konstitution dadurch weitgehend sichergestellt werden konnte. Es wurde gefunden, daß Ketimid- und Enaminstruktur charakteristische Unterschiede in den Raman-Spektren liefern und daß die so erzielten Ergebnisse in vollster Übereinstimmung stehen mit den nach den anderen oben angegebenen Methoden erhaltenen. So wurden für die Ketimide erniedrigte Phenyllinien bei 1565 cm^{-1} und CN-Doppelbindungsschwingungen zwischen 1588 und 1600 cm^{-1} gefunden, während die Enamine Phenylschwingungen bei 1590 cm^{-1} und eine CC-Doppelbindungsline bei 1631 cm^{-1} zeigen. Durch Vergleich der Spektren konnte gezeigt werden, daß Ketimide, wie das Hydratropa-aldimin, durch Acylierung am Stickstoff in die Enaminform übergehen. K. W. Kohlrausch und Mitarb. haben aus dem Raman-Spektrum geschlossen, daß im flüssigen β -Amino-crotonssäureester ein Gemisch von Enamin- und Ketimid-Form vorliege. Diese Vermutung konnte weiterhin durch die vorliegenden Messungen dadurch gestützt werden, daß der aus diesem Ester durch Acetylierung gewonnene N-Acetyl-amino-crotonssäureester ein linienärmeres Raman-Spektrum gibt, welches in seinen Einzelheiten dem Spektrum des reinen Enamin-Typs entspricht. Aus den vorgenommenen Messungen an einer großen Zahl von Ketimiden und Enaminen läßt sich erkennen, daß die Raman-Spektroskopie eine recht gute Möglichkeit bietet, um auch in schwierigeren Fällen bestimmte Aussagen über das Vorliegen von Ketimid- oder Enamin-Form zu machen.

RUNDSCHEU

Die für die hohe Stratosphäre (100 km) ermittelten Temperaturen

werden von Wegener diskutiert. Vegard u. Tönsberg schlossen aus 4jährigen spektroskopischen Beobachtungen der Luft im Polarlicht auf durchschnittlich $-38,7^{\circ}$. Der Wert stimmt überein mit dem aus schwedischen Ballonsonde-Beobachtungen extrapolierten, widerspricht aber Berechnungen, die aus der Gesamtstrahlung der Sonne und der Umwandlung von Strahlung in Wärme durch Absorption kurzer Wellen in höheren Schichten eine Temperatursteigerung um 1000° (nach Regener um 100°) ergeben. Die Voraussetzungen der Berechnungen bedürfen daher der Nachprüfung; vielleicht wird der Energiewert der zu uns gelangenden Sonnenstrahlung viel zu hoch angenommen, denn, da kurzwellige Strahlung stark ablenkbar ist, könnte sie bereits von Planetoiden und Meteoriten in größerer Sonnennähe absorbiert werden und der auf die Atmosphäre treffende Teil sich — ebenfalls durch Ablenkung — auf die ganze Erdoberfläche verteilen. — (Fortschr. u. Fortschr. 17, 101 [1941].) (97)

Ein kristallisiertes Natriumsalz der Pantotheninsäure¹⁾, das vielleicht als Standardsubstanz für biologische Versuche besondere Bedeutung gewinnen wird, stellten M. Gätzi-Fichter, H. Reich und T. Reichstein dar. Das Salz kristallisiert in farblosen Nadelchen, die bei 121 — 122° unzerstet schmelzen und eine spezifische Drehung von $[\alpha]_{D}^{13} = +29^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$ (Wasser) haben. Am besten wird das Natriumsalz durch Erwärmung von $d(-)\alpha$ -Oxy- β,β -dimethylbutyrolacton mit trockenem β -Alanin-natrium in 90% Theorie erhalten. — (Helv. chim. Acta 24, 185 [1941].) (95)

Eine neue Methode zur Bestimmung von Carboxylgruppen in Cellulose, ihren Derivaten und anderen Polyosen,

die „Reversibel-Methyleublaumethode“ nach O. H. Weber, beruht auf den Basenaustauscher-Eigenschaften der Cellulose: Das basische Methyleblau wird von den Carboxylgruppen gebunden (Filtrieren eines Überschusses von wässriger Farbstofflösung über den festen Austauschstoff), reversibel durch Säuren wieder abgespalten und colorimetrisch gemessen. Für die Bestimmung genügen 50 — 250 mg Substanz. Fehlergrenze $\pm 2\%$. — (J. prakt. Chem. N. F. 158, 33 [1941].) (98)

Röntgenstrahlen zur Bestimmung der Eisenverteilung in Erzdünnenschliffen

benutzen Kirchberg u. Möller, da das lichtmikroskopische Bild, z. B. bei Oolithen, häufig Anlaß zu Täuschungen gibt. Sauerstoff, Al, Ca, und Mg, die meistens die einzigen nennenswerten Begleiter des Fe in Eisenerzen sind, stören die röntgenographische Aufnahme nicht, da sie wenig Strahlung absorbieren. Es wird ein bemerkenswert hohes Auflösungsvermögen für die Wiedergabe feiner Einzelheiten des Gefügebaues erreicht. Grundsätzlich scheint auch eine quantitative Auswertung des Bildes durchaus möglich. — (Naturwiss. 29, 166 [1941].) (92)

lichen Beitrag geleistet. Derartige Untersuchungen, insbesondere die Messung von Raman-Spektren, wurden nunmehr an einer Reihe von weiteren Verbindungen durchgeführt, deren Konstitution dadurch weitgehend sichergestellt werden konnte. Es wurde gefunden, daß Ketimid- und Enaminstruktur charakteristische Unterschiede in den Raman-Spektren liefern und daß die so erzielten Ergebnisse in vollster Übereinstimmung stehen mit den nach den anderen oben angegebenen Methoden erhaltenen. So wurden für die Ketimide erniedrigte Phenyllinien bei 1565 cm^{-1} und CN-Doppelbindungsschwingungen zwischen 1588 und 1600 cm^{-1} gefunden, während die Enamine Phenylschwingungen bei 1590 cm^{-1} und eine CC-Doppelbindungsline bei 1631 cm^{-1} zeigen. Durch Vergleich der Spektren konnte gezeigt werden, daß Ketimide, wie das Hydratropa-aldimin, durch Acylierung am Stickstoff in die Enaminform übergehen. K. W. Kohlrausch und Mitarb. haben aus dem Raman-Spektrum geschlossen, daß im flüssigen β -Amino-crotonssäureester ein Gemisch von Enamin- und Ketimid-Form vorliege. Diese Vermutung konnte weiterhin durch die vorliegenden Messungen dadurch gestützt werden, daß der aus diesem Ester durch Acetylierung gewonnene N-Acetyl-amino-crotonssäureester ein linienärmeres Raman-Spektrum gibt, welches in seinen Einzelheiten dem Spektrum des reinen Enamin-Typs entspricht. Aus den vorgenommenen Messungen an einer großen Zahl von Ketimiden und Enaminen läßt sich erkennen, daß die Raman-Spektroskopie eine recht gute Möglichkeit bietet, um auch in schwierigeren Fällen bestimmte Aussagen über das Vorliegen von Ketimid- oder Enamin-Form zu machen.

Die Schwellung von Lignin

im Wasserstoffstrom in Gegenwart von Nickelkatalysatoren liefert nach K. Freudenberg und K. Adam 35% Phenole (Phenol, p-Äthylphenol, Guajacol, p-Kresol, p-Äthylguajacol, o-Äthylguajacol, Isoeugenol, Brenzcatechin, p-Propylbrenzcatechin und Homobrenzcatechin) und 6—7% Neutralteile (Toluol, o-Äthylanisol, Homoveratrol, Methylcyclohexanol und Cyclohexandiol). — (Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 387 [1941].) (90)

Beträchtlichen Vitamin-C-Gehalt in Kornelkirschen und Paradiesäpfeln

fanden Feist und Kuntz, u. zw. in gepflückten, entsteineten Kornelkirschen 71,8—79,0 mg%, in vollreifen herabgefallenen und entsteineten Früchten 45—46,5 mg%, in Paradiesäpfeln 14,3—16,5 mg%, während frische Äpfel, je nach Sorte 1,2—31,5 mg% (nach Rudolph und Paech) aufwiesen. — (Dtsch. Apotheker-Ztg. 56, 172 [1941].) (96)

Ein neues Verfahren zum Trocknen von Zuckerrüben mit elektrischen oder Ultrakurzwellenfeldern

(Frequenz etwa $3 \cdot 10^6$ Schwingungen/s) ermöglicht ein einwandfreies Trocknen zur Konservierung, ohne die Rüben vorher zu schnitzen, da die Verdampfungswärme direkt im Innern der Rübe entsteht. Der Verlust von Zuckersaft beim Schnitzen wird vermieden, die Zeit ist erheblich kürzer. — (Bayha u. Siemens-Schuckertwerke A.-G., D. R. P. 703085, Kl. 53c, Gr. 601, vom 15. 7. 1938, ausg. 28. 2. 1941.) (87)

Als temperaturanzeigende Farbstoffe²⁾

z. B. für Anstrichfarben, empfiehlt Wolff Verbindungen des Co und Ni, die sowohl Kristallwasser als auch Hexamethylentetramin enthalten. Diese Stoffe spalten bei bestimmten Temperaturen (zwischen 35 und 100°) Kristallwasser ab unter scharfer, kontrastreicher Farbänderung. Diese bleibt an trockner Luft bestehen, läßt sich aber — im Gegensatz zu den bisher verwendeten Farbstoffen — durch Befeuchten mit Wasser rückgängig machen, so daß der Farbanstrich weiter brauchbar ist. Die Umschlagstemperaturen der Stoffe lassen sich durch Mischkristallbildung mit anderen verschieben; z. B. liegt der Umschlagspunkt für $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bei 40° , für $\text{CoJ}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bei 50° , der des Mischkristalls bei 45° . — (Wolff u. I. G., D. R. P. 702959, Kl. 22g, Gr. 1002, vom 5. 2. 1938, ausg. 24. 2. 1941.) (88)

Aluminium als Werkstoff für Konservendosen

Zu dieser Notiz³⁾ wird zur Vermeidung von Mißverständnissen ergänzend mitgeteilt: Durch eine Oxydschicht geschütztes Aluminium hat sich bei allen fetthaltigen Lebensmitteln (wie Fleischwaren, Fischen mit Ölaufguß, eingedickter Milch) vollauf bewährt, darüber hinaus auch bei manchen Gemüsen; dagegen hält es gegenüber allen sauren Waren (wie Fischmarinaden, Essiggemüse, Sauerkraut, Obst) oft nicht stand. Hier treten des öfteren chemische Bombagen auf. Auch bei Karotten und Spargel ist Vorsicht geboten. Eine Korrosion ist im übrigen vor allem dann zu fürchten, wenn kupfer-

¹⁾ Vgl. Penzig, „Ein chemisches Verfahren zur Bestimmung von Temperaturen“, Chem. Fabrik 12, 358 [1939]; D. R. P. 665462 (Chem. Fabrik 12, 277 [1939]).

²⁾ Angew. Chem. 54, 156 [1941].