

Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H. Forschungstagung in Schwarza.

10. und 11. Februar 1941*).

Tagungsleitung: Dr. E. Franz.

Dr. E. Franz, Schwarza: *Die Entwicklung synthetischer Eiweißfasern und deren Gebrauchswert, unter besonderer Berücksichtigung der Thiozell.*

Vortr. bespricht zunächst die hygienischen Eigenschaften verschiedener Textilfasern, die zweckmäßig in die Gebrauchswertbestimmung einbezogen werden und deren stärkere Berücksichtigung einen erweiterten Verbrauch von Caseinfasern, besonders auf dem Gebiet der Oberkleidung, rechtfertigen würde, im Anschluß hieran die Strukturchemie der Eiweißfasern und den Aufbau von vollsynthetischen Polyamidfasern (Nylon). Da beide Arten von Fasern in der technologischen Bewertung wie auch in hygienischer Beziehung Extreme darstellen, ist zu versuchen, entweder in den Nylontyp hydrophile Gruppen einzubauen, die zum Teil eine Vernetzung herbeiführen, z. B. durch geringe Zusätze von α -Aminosäuren. Andererseits erscheint es nicht unwahrscheinlich, daß sich durch Hinzufügung und Kondensation von Diaminen oder langketten Carbonsäuren zur Eiweißfaser nicht nur die Festigkeit steigern, sondern auch die hydrophoben Eigenschaften und damit die Kochfestigkeit verbessern lassen. Vortr. schildert dann die technische Caseinfaserherstellung und bespricht an Hand zahlreicher Mikrophotographien von Faserquerschnitten die gemeinsam mit *Dillmann* durchgeführten Untersuchungen über die Vorgänge bei der Fadenbildung im Spinnbad, im Salz- und Aluminiumsulfatbad und bei der Härtung mit Formaldehyd. Da die Bindung des Formaldehyds mit Eiweiß die von der Technik geforderte Beständigkeit nicht immer erreicht, und daher die Gefahr besteht, daß diese sich bei längerem Kochen allmählich wieder aufspaltet, erscheint es notwendig, zur Verbesserung der Naßfestigkeit weitere hydrophile Gruppen zu blockieren oder zu entfernen. Vortr. konnte zunächst durch Umsetzung der NH_2 -Gruppe mit CS_2 den S-Gehalt der Caseinfaser, der bei Labcasein natürlicher Zusammensetzung etwa 0,9% beträgt, auf 2,5% steigern und damit dem der Wolle angleichen. Reißfestigkeit, Dehnung und Naßfestigkeit nehmen hierbei zu. Während des Kochprozesses spaltet sich jedoch ein senfartiges Produkt ab, so daß eine Verbesserung der Kochnaßfestigkeit gegenüber der ohne Zusatz von CS_2 gesponnenen Caseinfaser nicht eintritt.

Vortr. gibt schließlich einen kurzen Überblick über die zurzeit bearbeiteten Fragen. Da in absehbarer Zeit Casein keine geeignete Rohstoffbasis für eine wesentliche Ausweitung der Fabrikation ist, wird versucht, das Casein durch Zein zu ersetzen. Weitere Versuche wurden mit Hefe durchgeführt bzw. ganz allgemein mit hitzegekugelbarem Eiweiß, das auch, ohne Faserstruktur zu zeigen, zur Einspinnung in Viscosefasern in hohen Prozentsätzen geeignet ist. Man erhält eine organische Mattierung, hohe Weichheit der Faser und gleichzeitig einen Animalisierungseffekt. Die Fixierung des Eiweißstoffes erfolgt bereits durch hohe Temperaturen in hinreichendem Maße. Bevorzugt soll Abfallhefe der Sulfitspritzfabrikation verwandt werden. Ferner finden umfangreiche Versuche über das Trockenspinnen von Caseinfasern statt, wobei auch als besondere Variation das Spinnen im hochfrequenten Feld nach dem Verfahren von *Formhals* durchgeführt wurde. Weiterhin wird versucht, statt wässriger Formaldehydlösungen Formaldehyddämpfe bei höherem Druck auf Caseinfasern einwirken zu lassen oder den Formaldehyd durch ungesättigte Aldehyde und Dialdehyde wie Acrolein zu ersetzen. Zwecks Steigerung der Naßfestigkeit wurden Kondensationsprodukte von Fettsäuren und Paraffinen mit Eiweiß hergestellt.

Doz. Dr. A. Schöberl, Würzburg: *Über Aufbau und Reaktionsfähigkeit der Schafwolle in ihrer Bedeutung für synthetische Faserstoffe¹⁾.*

Vortr. gibt einen Überblick über den histologischen Bau der Wollfaser, die Aminosäurebausteine des Keratins und die *Astbury-Speakmanschen* Strukturuntersuchungen. Bei allen Erörterungen über den Aufbau der Schafwolle geht es um die Aufklärung der Rolle der SS-Brücken zwischen benachbarten Keratinketten. Ein aussichtsreicher Weg zur Lösung dieses Fragenkomplexes besteht darin, daß man den Änderungen in den strukturellen und mechanischen Eigenschaften der Wolle durch solche spezifischen Reaktionen, die die SS-Bindungen angreifen, nachgeht. Vortr. berichtet über neue Versuchsergebnisse bei der Behandlung von Schafwolle mit heißem Wasser in Gegenwart von Hg. *Elöd*, der ähnliche Versuche anstellte, aber weder direkte Schwefel- noch Cystinbestimmungen ausgeführt hat, nimmt an, daß bei seiner Arbeitsweise praktisch sämtliche SS-Bindungen aufgespalten worden seien, was aber schon nach Modellversuchen in keiner Weise zulässig erscheint²⁾, und schließt dann weiter, daß die bisher für den ganzen Zusammenhalt der Faser als so wichtig angesehenen SS-Brücken ohne merkliche strukturelle und mechanische Veränderung zerstört werden können, so daß ein

* Inzwischen sind die meisten Vorträge im Wortlaut erschienen in „Forschungsberichte des Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H.“ Heft 1, 1941 S. 7—134.

¹⁾ Vgl. *A. Schöberl*, „Neue Forschungsergebnisse an Schafwolle“, diese Ztschr. **54**, 313 [1941].

²⁾ Vgl. a. *Schöberl u. Rambacher*, Liebigs Ann. Chem. **538**, 84 [1939].

anderer Einbau des Schwefels als Disulfid angenommen werden müsse. Diese Anschaubarkeit entbehrt jedoch hinsichtlich der unbedingt notwendigen Aufstellung von Schwefelbilanzen der experimentellen Grundlage. Eigene Versuche über den Nachweis noch vorhandener SS-Bindungen in „Hg-Wollen“ ergaben, daß diese bei dem *Elödschen* Herstellungsverfahren (8tägige Behandlung bei 80°) noch 54%, nach 4tägigem Kochen mit Wasser in Gegenwart von Hg noch 40% des ursprünglichen Cystins enthalten. Damit ist den weittragenden Folgerungen *Elöds* der Boden entzogen. *Elöd* konnte daher auch mit den von ihm benutzten Methoden gar keine strukturellen Veränderungen der Faser beobachten; man muß nämlich schließen, daß das Röntgendiagramm ein Absinken des Cystingehaltes in dem beobachteten Ausmaß nicht anzeigen vermag. Weit bessere Indikatoren für die leichte Abspaltbarkeit von H_2S aus Wolle durch heißes Wasser, als es Hg und kolloides Ag sind, stellen unedlere Metalle, wie Cd, Pb, Fe, dar; die Hg-Behandlung nach *Elöd* kann nicht als die mildeste Entschwefelungsmethode angesehen werden. Man sollte erwarten, daß die Sulfidbildung die Anwesenheit wenn auch geringster Mengen ionogen gelöster Metalle für das Auffangen des H_2S nötig macht. Die Frage scheint aber doch komplizierter zu sein, da es z. B. bei der Behandlung von Wolle mit Hg- oder Ag-Salzen zu keiner Metallsulfidabscheidung auf der Faser kommt; andererseits wird Wolle schön schwarz, wenn man sie einige Zeit bei 80° in Pb-Acetat-Lösung beläßt. Im Gegensatz zu HgS lassen sich die Sulfide von Cd, Pb und Fe mit kalter verd. HCl glatt von der Faser herunterlösen, und es verbleibt eine äußerlich völlig ungeschädigte Faser. — Auch bei den *Elödschen* Untersuchungen über die Veränderungen, die das Röntgendiagramm der Wolle durch saure Flotten erleidet, hätte der röntgenographischen Vermessung eine Ermittlung der Schwefelbilanz folgen müssen. Die bisher von *Elöd* bekanntgegebenen experimentellen Befunde reichen daher auch hier — ähnlich wie bei den Hg-Wollen — nicht aus, um die heutigen, im wesentlichen auf Arbeiten von *Astbury* und *Speakman* fußenden Vorstellungen von der Bedeutung des Schwefels für die Widerstandsfähigkeit und das mechanische Verhalten der Wollfaser zu erschüttern.

Dr. E. Correns, Schwarza: *Über die Herstellung von Zellstoffen mit hohem Reinheitsgrad an Cellulose.*

Die Bereitstellung von hochwertigem Zellstoff ist die wichtigste Voraussetzung, ohne die die Kunstofffasern erzeugende Industrie das Problem der Erhöhung der Gebrauchstüchtigkeit der künstlichen Fasern nicht lösen kann. Im allg. geht man bei der Herstellung von „Edelzellstoffen“ so vor, daß man einen Zellstoff, z. B. einen Sulfitzellstoff, benutzt, der sich an und für sich schon zur chemischen Weiterverarbeitung eignet und sich der Löslichkeit der Hemicellulosen und der abgebauten Celluloseanteile in bestimmten wäßrigen Alkalien zur Entfernung dieser Anteile bedient. In unseren Werken Peschelmühle und Wildshausen wird ungebleichter Sulfitzellstoff durch Kochen mit verd. Natronlauge unter Druck veredelt; diese Zellstoffe wurden mit bestem Erfolg bei der Nitrierung und in der Kupferseidenindustrie sowie auch bei der Acetylierung eingesetzt. Aber auch Kaltveredelungen mit höherprozentigen Laugen werden großtechnisch durchgeführt; so sind z. B. die von der Feldmühle A.-G. herausgebrachten Edelzellstoffe und auch die nach dem Salpetersäureverfahren gewonnenen sog. N-Zellstoffe der I. G. Farbenindustrie A.-G., Wolfen, durch Behandeln mit kalten, bis zu 10% NaOH enthaltenden Laugen hergestellt. Eine besondere Arbeitsweise, die eine konsequente Verfolgung der im *Ungerer*-Gegenstrom-Aufschlußverfahren niedergelegten Gedankengänge ist und eine Kombination des Sulfataufschlusses mit einer darauffolgenden Heiß- und Kaltveredelung mit verschiedenen konzentrierten Natronlasuren darstellt, wurde in unserem Werk von *Jenke* ausgearbeitet. Durch alle diese alkalischen Nachreinigungsverfahren gelingt es, Zellstoffe mit 96—98% α -Cellulose bei 3—4% Pentosan zu erhalten.

Zur Beurteilung der Reinheit eines Zellstoffes muß die α -Cellulose-Bestimmung vor allem durch Angabe des Hemicellulosegehaltes ergänzt werden, da eine ganze Reihe hochpolymerer Cellulosebegleitstoffe, hauptsächlich Pentosane, ebenfalls in 17,5%iger NaOH unlöslich sind; so enthält z. B. ein Buchensulfatzellstoff mit 90% α -Cellulose noch 25—30% Pentosan. Die Auswertung einer Gesamthydrolyse des Zellstoffes, also auch die Bestimmung der Cellulose auf Grund ihres Spaltzuckers Glucose erscheint dagegen nicht glücklich, da hierbei auch die wertlosen, durch den Aufschluß entstandenen niederpolymeren Celluloseanteile mitbestimmt werden.

Um ein klares Bild über die Vorgänge bei der Veredelung von verschiedenen Zellstoffen mit Alkalien zu gewinnen, wurde von Dr. O. Müller die Löslichkeit der Hemicellulosen und der abgebauten Celluloseanteile in Alkalilaugen verschiedener Konzentration bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es ergab sich, daß in einer Reihe von Fällen die Pentosangehalte der auf die verschiedenste Art behandelten Zellstoffe sich einem Grenzwert von etwa 3% nähern, der nur durch starke, die Cellulose wesentlich schädigende Eingriffe weiter herabgesetzt ist. Bei den unter-

suchten Laugenkonzentrationen und Temperaturen ist ferner das Maximum der Pentosanentfernung mit ganz verschiedenen Stoffverlusten verbunden. In den bisher bearbeiteten Bereichen ist vom Standpunkt der Ausbeute betrachtet einer Veredelung bei niedrigen Temperaturen der Vorzug zu geben, da auf diese Weise neben einer weitgehenden Pentosanentfernung der geringste Stoffverlust eintritt. In der Praxis haben aber gerade die unter Druck mit verd. NaOH, freilich in schlechter Ausbeute hergestellten Edelzellstoffe die besten Ergebnisse bei der Weiterverarbeitung gebracht.

Nacharbeitung des von der Feldmühle A.-G. angemeldeten Verfahrens der Zellstoffveredelung durch kurze Behandlung mit hydrolyserend wirkenden Salz- oder Säurelösungen durch Dr. Preiß ergab, daß zur Erreichung maximaler Veredelung die H_2SO_4 -Konzentration innerhalb sehr enger Grenzen gehalten werden muß. Der Stoffverlust liegt mit 10% in normalen Grenzen, dagegen sind Viscosität bzw. Polymerisationsgrad der so veredelten Stoffe merklich erniedrigt; ferner sind infolge der doch eintretenden schwachen Pergamentierung die Möglichkeiten der Weiterverarbeitung in Frage gestellt.

Vortr. berichtet sodann über die in Schwarza eingeschlagenen Wege, um in Stufen einmal die Lignine und einmal die Hemicellulosen möglichst restlos zu entfernen. Abgeschlossen sind die Arbeiten durch Kochen mit verd. HCl vor dem normalen Sulfataufschluß, wodurch Zellstoffe mit wesentlich höheren Alphazahlen und vor allem sehr geringen Hemicellulosegehalten gewonnen werden. Dabei bringt Erhöhung der HCl-Konzentration über 1% keine Verbesserung der Analysenwerte mehr und setzt nur die Ausbeute erheblich herab. Besonders günstig wirkte sich die saure Vorbehandlung bei den Laubhölzern, Arundo donax und Kartoffelkraut aus; aber auch bei Fichtenholz waren die Werte für α -Cellulose und Hemicellulosen so verbessert, daß sie die des Sulfataufschlusses nicht nur erreichen, sondern sogar übertreffen. Die mit Vorbehandlung hergestellten ungebleichten Zellstoffe sind ferner wesentlich heller als die normal alkalisch aufgeschlossenen und lassen sich sehr leicht und weiß bleichen. Ein Abbau der Cellulose tritt durch die Vorbehandlung nicht oder nur sehr wenig ein. Wird dagegen die Kochung mit $\frac{n}{10}$ HCl bei Sulfitzellstoffen vor der Veredelung durch Erhitzen mit 2%iger NaOH auf 160° eingeschaltet, so wird der Veredelungseffekt eher verschlechtert; der Hemicellulosegehalt verringerte sich wohl noch wesentlich, aber der α -Cellulosegehalt lag sogar unter dem des Ausgangsmaterials. Dies beruht darauf, daß in der isolierten, von Lignin nicht mehr umgebenen Faser die Säure auf die Cellulose schädigend einwirkt.

Dr. Hornke, Schwarza: Aufschluß von Einjahrespflanzen.

Aus Kartoffelkraut wurde zunächst durch mechanische Vorbehandlung ein Holzkonzentrat geschaffen, das in bezug auf Transport, Lagerung, Kochraumausnutzung, Chemikalien- und Dampfverbrauch, Ausbeute, Gleichmäßigkeit des Aufschlusses u. a. gegenüber dem Rohkraut große Vorteile bietet. Das Konzentrat fällt, auf lufttrockenes Rohkraut berechnet, in einer Ausbeute von etwa 65% an. Während Rohkraut etwa 33% Cellulose und 6–7% Asche enthält, steigt beim Grobfaserstoff der Cellulosegehalt auf 39% an, und die Asche sinkt auf 0,8–1,5% herab. Der transportfähige Feinstoff wird den Papier- und Zellstofffabriken zugeführt, um dort zu gebleichtem oder ungebleichtem, holzschliffartigem Halbstoff oder zu Zellstoff verarbeitet zu werden. Zur Gewinnung holzschliffartiger Halbstoffe wird das Konzentrat einige Zeit in Bütteln mit stark verd. Natronlauge bei 20–60° behandelt, von der abfließenden Lauge befreit und kann nun leicht im alkalischen Zustand so zerfasert werden, daß es holzschliffartige Struktur erhält. Durch eine Turmbleiche mit Chlor kann unter Aufwendung von 7% Chlor ein hellgelbes Produkt erhalten werden. Die chemischen Aufschlußmöglichkeiten bei Kartoffelkraut sind begrenzt, da die im Mittel etwa 0,8 mm lange Faser nur geringe Widerstandsfähigkeit gegen Säureeinwirkung besitzt. Beim Aufschluß mit Bisulfiten oder HNO_3 verliert die Faser an Festigkeit und ist z. T. gänzlich zerstört. Bei Herabsetzung der H-Ionenkonzentration wird die Faserstruktur entsprechend geschont. Außerdem ist das Cutin beim Kartoffelkraut außerordentlich beständig gegen Säuren, so daß ungleichmäßige Stoffe erkocht werden. Im alkalischen Gebiet erzielt man ein recht brauchbares Aufschlußgut, das sich hauptsächlich durch große Festigkeit auszeichnet. Die mangelhafte Entwässerungsfähigkeit von Kartoffelkrautzellstoffen, die aus unvorbehandeltem Kraut gekocht wurden, beruht auf der Gegenwart von Galaktan im Mark oder Rindengewebe. Dieses Galaktan liegt nach den Untersuchungen von Lehmann u. Hornke in einer schwer spaltbaren Form vor. Trotzdem wird es beim Aufschluß mit Alkalien teils zu löslichen, teils zu Schleimstoffen abgebaut; letztere dürften die Ursache für die hohe Reißlänge der Kartoffelkrautzellstoffe sein³⁾. Bei Behandlung von Kartoffelkraut mit Kalkmilch unter geringem Druck nehmen die Produkte infolge eines Angriffs auf Lignin oder ligninbildende Stoffe eine braune Farbe an. Das Kochgut muß nach dem Aufschluß mechanisch behandelt werden und ist nicht bleichbar. Daher tritt beim Kartoffelkraut der Kalkaufschluß weit hinter dem beschriebenen Verfahren zur Gewinnung von Halbstoffen zurück. In der

³⁾ Vgl. u. Lehmann us Wilke, Untersuchungen zur Gewinnung von Zellstoff aus Kartoffelkraut. Landw. Jahrbücher 90, 651 [1940].

Papierindustrie sind Kartoffelkrautzellstoffe gut verwertbar. Die Gewinnung von Edelzellstoffen ist noch nicht gelungen. Es ist zwar möglich, Stoffe mit sehr niedrigem Ligningehalt herzustellen, doch lassen sich anscheinend die noch widerstandsfähigen Abbauprodukte des Galaktans durch chemische Aufschlußverfahren nicht entfernen, ohne daß die Cellulose strukturell geschädigt wird. Die Zellstoffe aus Kartoffelkraut lassen sich nach Versuchen von Bisanz auch sulfidieren und geben klare Viscose; infolge ihrer im Vergleich zu Cellulose gänzlich anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften weisen aber die daraus gesponnenen Zellwollfasern ungünstigere Textilwerte auf. — Arundo donax stellt weniger hohe Anforderungen hinsichtlich der Vorbehandlung zum Aufschluß als Kartoffelkraut. Beim Bisulfitaufschluß ist der Chemikalienverbrauch größer als bei Holz. Auch beim Sulfataufschluß liegt der Alkaliverbrauch bedeutend über demjenigen bei Holz oder bei dem Kartoffelkrautkonzentrat. Abgesehen vom dem höheren Chemikalienverbrauch und von dem SiO_2 -Gehalt der Zellstoffe (1,2–1,4%) läßt sich jedoch aus Arundo donax die Cellulose gut isolieren. Man erhält Zellstoffe bester Qualität, deren Fasern etwa die Länge von Fichtenholzfasern besitzen und sehr widerstandsfähig sind. Es wurde daher nach einem Aufschlußverfahren gesucht, um aus Arundo donax einen für die chemische Weiterverarbeitung geeigneten Zellstoff wirtschaftlich zu erkochen, und ein solches in der Anwendung verdünnter HNO_3 in Verbindung mit dem Quellungsverfahren nach Schieber, Messer, Hornke gefunden. Durch 3- bis 4stündige Einwirkung von etwa 1,4%iger HNO_3 bei 95–100° wird eine gute Nitrierung der Inkrusten erzielt, und durch 1½- bis 2stündige Behandlung des nitrierten Faserstoffes mit etwa 1%iger Natronlauge bei 100–105° werden helle Zellstoffe mit niedrigem Ligningehalt gewonnen. Bei Aufwand von etwa 1–2% Chlor erhält man daraus hochweiß gebleichte Stoffe mit 94–95% α -Cellulose, 0,1% Asche und einer Cu-Viscosität von 450–550.

Dr. Voigt: Beitrag zur Gebrauchsverhöhung von Cellulosefasern.

Dr. H. Görg, Schwarza: Dreibadverfahren.

Das Problem der Erhöhung des Gebrauchswertes der Zellwollen hat das Mehrbadverfahren wieder in den Vordergrund des Interesses gerückt. Als oberstes Prinzip liegt allen Verfahren das Bestreben zugrunde, möglichst milde Fällungsmittel anzuwenden, um einen voll koagulierten oder wenigstens teilweise koagulierten, also möglichst plastischen Faden zu erhalten. Da das Müller-Verfahren den Vorteil großer Einfachheit genießt und in einem größeren Reifebereich der Viscose zu arbeiten imstande ist, wurde geprüft, inwieweit dieses Einbadverfahren ausbaufähig ist, indem man es mit einem plastifizierenden Nachbehandlungsbad kombiniert, u. zw. wurde hier natriumsulfathaltige Natronlauge als Plastifizierungsmittel verwendet. Die Arbeitsweise ist folgende: Man verspinnt z. B. Viscose mit 6,5% Cellulose und 7% Alkali bei einer Hottenroth-Reife unter 15 in einem normalen Zersetzungsbad. Der noch säurenaße Faden wird von einer Galette oder einem Quetschwalzenwerk, dessen Umfangsgeschwindigkeit etwa 30 m/min beträgt, abgezogen und in das salzhaltige Plastifizierungsbade geleitet. Dabei wird so verfahren, daß der Faden von der Galette, in einen vom Plastifizierungsbade durchströmten Trichter fällt und von dem Flüssigkeitsstrome mitgenommen wird, wobei er lediglich die durch die Strömung bewirkte Spannung annimmt; auf diese Weise wird eine gute Durchspülung des Fadens erzielt. Nach Verlassen des Trichters wird der Faden zwischen 2 Abzugsorganen maximal verstreckt, wobei er im Plastifizierungsbade verläuft. Schließlich folgt in einem dritten Bad, das aus dem Spinnbad bestehen kann, unter schwacher Verstreckung (10–20%) eine Härtung. Der Einfluß der Alkalität und der Temperatur des Plastifizierungsbades, die Verstreckung im Plastifizierungsbade in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad, die alkalische Verstreckung bei gleichbleibender Gesamtverstreckung, der Einfluß der Viscosereife und der Spinnbadbedingungen sowie schließlich der Einfluß des Härtebades werden an Hand von Schaubildern erörtert. Als optimale Bedingungen ergaben sich: Für das Plastifizierungsbade: Alkalität 25–30 g/l, Na_2SO_4 -Konzentration 100–250 g/l, Temperatur 50–60°; für das Spinnbad: 105–115 g/l H_2SO_4 , 300–350 g/l Na_2SO_4 , 10–40 g/l $ZnSO_4$, Temperatur 40–42°; für das Härtebad: 160–170 g/l H_2SO_4 , 300–350 g/l Na_2SO_4 , Temperatur 45°. Nach dem neuen Verfahren werden hochverformbare Fäden erhalten, die wesentlich erhöhte Gebrauchseigenschaften aufweisen, u. zw. nicht nur höhere Zugfestigkeiten, sondern auch verhältnismäßig gut liegende Knotenfestigkeit, ferner erheblich verbesserte Naßfestigkeiten. Die letzteren kommen dadurch zustande, daß die Trockenfestigkeiten zurückgehen, während die Naßfestigkeiten erhalten bleiben. Es wurden relative Naßfestigkeiten bis zu 88% gefunden. Verbesserte Alkalilöslichkeiten bzw. Polymerisationsgrade werden ebenfalls erhalten, wenn die Salzkonzentration des Plastifizierungsbades nicht mehr als 100–150 g/l beträgt. Charakteristisch ist ferner noch das Auftreten einer sehr feinen und sehr beständigen Kräuselung. Als maximale Gütezahlen wurden für Polymerisationsgrade von 400–450 und Titer von 1,4–1,8 gefunden: Festigkeit trocken bis zu 28 Rkm, naß bis zu 18 Rkm, Dehnung trocken bis zu 15%, naß bis zu 18%. Knotenfestigkeit von 50–55%.

Prof. Dr. A. Skita, Hannover: *Katalytische Hydrierung.*

Vortr. gibt einen kurzen Überblick über die Entwicklung der katalytischen Hydrierung, die Herstellung der Katalysatoren und die Apparatur und bespricht dann als Anwendungsbeispiel die Umwandlung mehrfach substituierter Benzole in Cyclohexane, die Alkylierung der Amine mit Carbonylverbindungen u. a.

Dr. habil. F. H. Müller, Leipzig: *Fadenentstehung, Fadeneigenschaften und molekulare Struktur.*

Im Anschluß an Modellversuche an Polystyrol und ausgehend von der Vorstellung, daß eine molekulare Filzstruktur beim Spinnvorgang unter bestimmten Orientierungsscheinungen zu einer Faser ausgezogen wird, versucht Vortr., den Spinnvorgang für alle künstlichen Fasern — einschließlich Quarzwolle und Glaswolle — unter einheitlichem Gesichtspunkt zu behandeln^{4).}

Dr. W. Münch, Schwarza: *Vollsynthetische Fasern.*

Um durch Polymerisation zu besseren und höher schmelzenden Fasern als der PC-Easer zu gelangen, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein: 1. die Gegenwart polarer Gruppen, am besten der CONH-Gruppe, in der Kette; 2. Häufung von OH-Gruppen in den Seitenketten, wodurch jedoch die Wasserlöslichkeit zunimmt; 3. gemeinsam mit 1 oder 2 Unterbrechungen der bei der Polymerisation entstehenden CC-Kette durch Äther- oder sonstige Heteroatombindungen. Diesbezügliche eigene Versuche und Versuche von Dr. Harms erwiesen sich als schwierig und sind noch nicht abgeschlossen. — Alle Arbeiten, auf deren Grundlage man bis jetzt durch Kondensation zu brauchbaren Fasern gelangen kann, gehen auf Carothers zurück. Die zurzeit großtechnisch hergestellten Fasern dieser Art, nämlich die Nylonfaser des Du-Pont-Konzerns (Kondensationsprodukt aus Hexamethylenediamin und Adipinsäure) und die Perluranfaser der I. G. Farbenindustrie A.-G. zeigen zwar nach den Angaben der Literatur mehr als ausreichende Reißlänge, Elastizität und Naßfestigkeit, und ebenso dürfte der Schmelzpunkt, der nahe bei oder über 200° liegt, für die meisten Verwendungszwecke hoch genug sein. Nachteile der Faser sind jedoch ihre nahezu vollkommene Wasserunempfindlichkeit und vor allem der noch verhältnismäßig stark ausgeprägte harzartige Charakter. Alle diese Nachteile dürften sich aber durch die Wahl andersartiger Ausgangsmaterialien beheben lassen.

Vortr. zeigte am Beispiel der Harnstoffharze und der Phenolharze, wie stark die Vernetzung gegenüber der Bildung von Fadenmolekülen bevorzugt ist. Andererseits verlaufen die Reaktionen mit Formaldehyd so leicht, daß es doch noch unter gewissen Bedingungen möglich erschien, auf diese Weise Fadenmoleküle zu erzeugen. Als Ausgangsmaterial wurden u. a. Weinsäure-, Bernsteinsäure- und Sebacinsäureditoluidid benutzt, d. h. Verbindungen mit lang-

⁴⁾ Vgl. u. H. Müller, „Über molekulare Ordnungen in hochpolymeren Stoffen“ diese Zeitschr. **53**, 425 [1940].

gestreckten Ketten, um so wenigstens das Grundelement einer Faser von vornherein in die Substanz einzuführen. Sowohl Weinsäure- als auch Bernsteinsäureditoluidid reagierten jedoch unter Harzbildung, während das Sebacinsäureditoluidid unter keiner Bedingung zur Reaktion zu bringen war. Eine ganze Reihe weiterer Versuche ergab ebenfalls die Unmöglichkeit einer Fadenmolekülbildung durch normale Verharzungsreaktionen. Offenbar findet i. allg. nach Erreichung einer bestimmten Kettenlänge eine Molekülergrößerung dann nicht mehr statt, wenn diese zu noch längeren Ketten führen würde, selbst wenn die Reaktion exotherm verläuft. Wirklich hochmolekulare Fadenmoleküle erhält man dann am einfachsten, wenn die Endgruppen polar geladen sind, d. h. also, sich gegenseitig anziehen. Diese Voraussetzung ist Carothers in seinem sehr umfassenden Patent geschützt. Die Kondensation verläuft wahrscheinlich so, daß sich zuerst lange salzartige Ketten bilden, die allmählich entwässert werden. Bei der Bildung der normalen Nylonfaser verlaufen beide Prozesse nebeneinander. Weitere Arbeiten verfolgten daher u. a. das Ziel, technisch leichter zugängliche Ausgangsmaterialien darzustellen, die nach Möglichkeit noch die Eigenschaften der Nylonfaser abändern, d. h. vor allem ihr den harzartigen Charakter nehmen und ihr außerdem nach Möglichkeit Quellbarkeit in Wasser verleihen sollten. Hierzu gibt es drei Möglichkeiten, nämlich einmal den Einbau von OH-Gruppen in der Seitenkette, dann die Anwendung sekundärer Diamine oder von solchen Verbindungen (Säuren oder Amine), bei denen 1 C-Atom eine Seitenkette trägt, und ferner Verbindungen mit Heteroatomen wie O und S. Zu 1 wurden zuerst NN'-Äthoxy-Verbindungen dargestellt und kondensiert, aus denen rein angewandt jedoch bis jetzt keine brauchbaren Fasern erhalten werden konnten. Zu 2. Es wurden u. a. neu einige sekundäre Diamine dargestellt, für deren Erzeugung ein sehr einfaches Verfahren ausgearbeitet wurde. Zu 3. Zur Herstellung von Diaminodiäthylsulfid konnte ein technisch brauchbares Verfahren gefunden werden, das sehr gute Ausbeuten ergibt. Diese letztere Substanz ergab auch sehr brauchbare Fasern.

Von den heute für Fasern verwendeten Ausgangsmaterialien wurde die ε-Amino-capronsäure nach einem technisch brauchbaren Verfahren in 90—95%iger Ausbeute, berechnet auf Cyclohexanonoxim, rein erhalten. Auch das Verfahren zur Herstellung von Adipinsäuredinitril — aus dem durch Reduktion Hexamethylenediamin erhalten werden kann — wurde verbessert. Es dürften auf diesem Wege die benötigten Diamine in absehbarer Zeit zur Verfügung stehen. Als erste nicht auf Phenolbasis hergestellte, Heteroatome enthaltende Säure wurde Thiodiglykolsäure nach einem neu entwickelten und technisch brauchbaren Verfahren mit 80- bis 90%iger Ausbeute gewonnen. Zur Durchführung besonderer Kondensationen wurden aliphatische Disulfosäuren, von der Trinethylendisulfosäure aufwärts, benötigt und durch Prof. Weygand zur Verfügung gestellt. Über die bis jetzt auf dem Gebiet der Kondensation erhaltenen Ergebnisse wird nächstens eingehend berichtet werden.

RUNDSCHEAUE

Ein Alkaloid stärkster pharmakologischer Wirkung¹⁾, das Toxiferin I ($C_{20}H_{21}N_2^+$), wurde von Wieland, Bähr u. Witkop als eines der vielen Isomeren aus der Rinde von *Strychnos toxifera* isoliert. Noch die Dosis von 0,3 γ bewirkte beim 40 g schweren Frosch vollständige Lähmung, wonit die Wirkung des stärksten bisher bekannten Gifts Aconitin um das 5—10fache übertroffen wird. — (Liebigs Ann. Chem. **547**, 146 [1941]). (217)

Ein Verfahren zur Herstellung

organischer Monochlor- u. Monobromverbindungen, das die Bildung höher halogenierter Produkte auf höchstens 2—3% herabsetzt, beschreibt die I. G. Farbenindustrie. Die Ausgangsflüssigkeit wird in einer Blase zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe passieren eine Kolonne und werden in einer Vorlage kondensiert; das Kondensat durchläuft einen Turm, in dem es mit einem Halogenierungskatalysator (z. B. $FeCl_3$, $SbCl_3$, S_2Cl_2) beladen werden kann, und fließt durch ein senkrechtiges Rohr, in dem an einer verengten Stelle durch eine Capillare Cl_2 oder Br_2 -Dampf zugeführt wird. Das sich bildende Halogenderivat wird sofort mit der noch nicht umgesetzten Substanz in die Blase zurückgeleitet. In einem Arbeitsgang erhält man so in fast quantitativer Ausbeute einheitliche Produkte. — (D. R. P. 698778, Kl. 120, Gr. 2₀₅, v. 11. 11. 1934, ausg. 10. 7. 1941). (243)

Eine Synthese der Safransäure.

Die durch Oxydation von β-Cyclocitral mit O_2 dargestellte β-Cyclogeraniunsäure liefert mit Brom 3-Brom-β-cyclogeraniunsäure (= 3-Brom-2,6,6-trimethyl-Δ¹-tetrahydrobenzoësäure). Durch Abspalten von HBr mit Pyridin bei 160° entsteht Safransäure, die sich durch Absorptionsspektrum, Bildungsweise und die Produkte der katalytischen Hydrierung als 2,6,6-Trimethyl-Δ^{1,3}dihydrobenzoësäure erwies. Weder Safransäure noch 3-Oxy-β-cyclogeraniunsäure

¹⁾ Vgl. dazu den demnächst von Witkop in dieser Zeitschr. erscheinenden zusammenfassenden Beitrag über Pfeilgifte.

zeigten, selbst in der 10⁸fachen Konzentration von 3-Oxy-β-cyclocitral, Ternonwirkung bei der Grünalge *Chlamydomonas eugametos f. synoica*. — (Wendt, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1242 [1941]). (235)

Nitroxylperchlorat NO_2ClO_4

erhielten W. E. Gordon u. I. W. T. Spinks bei der Einwirkung von ozonhaltigem Sauerstoff und Stickstoffdioxyd auf Chlordioxyd. In trockenem Zustand ist Nitroxylperchlorat beständig und anscheinend nicht explosiv; doch zerfällt es in Berührung mit Wasser in Salpetersäure und Überchlorsäure. Mit Benzol, Aceton und Äther treten heftige Explosionen auf, während die Verbindung in Alkohol und Glycerin rasch zersetzt wird. Vf. diskutieren folgende Bildungsweise: Unter der Einwirkung von Ozon werden aus NO_2 und ClO_2 intermedier die beiden Radikale NO_3 und ClO_3 gebildet, die zum Nitroxylperchlorat zusammentreten. — (Canad. J. Res. **18**, 358 [1940]). (223)

Über den Aufschluß von zur Al-Gewinnung geeigneten Silicaten und ihre Reinigung von SiO_2 und TiO_2 mittels Borfluorid

berichten Baumgarten u. Bruns. Werden Silicate, z. B. Kaolin, Kalifeldspat ($KAlSi_3O_8$), Oligoklas ($xNaAlSi_3O_8$, $yCaAl_2Si_2O_8$), TiO_2 -haltiger Glühton oder dgl., bei 450—500° mit BF_3 behandelt und die Produkte nachträglich auf über 500° erhitzt, um aus den gebildeten Fluoroborat BF_3 zu vertreiben, so bleiben Al, die Alkalien und die Erdalkalien als Fluoride, Eisen als Oxyd zurück, während aus SiO_2 und TiO_2 gebildetes SiF_4 bzw. TiF_4 sowie ein Boroxyfluorid [wahrscheinlich $(BOF)_3$] entweichen. Das Borfluorid läßt sich regenerieren, das Verfahren zum Kreisprozeß gestalten: Aus dem flüchtigen BF_3 entsteht in der Kälte eine Additionsverbindung $BF_3 \cdot B_2O_3$, aus der BF_3 in der Hitze ausgetrieben wird. Das B_2O_3 kann nach Ruff bei Rotglut mit SiF_4 zu SiO_2 und BF_3 umgesetzt werden oder bei höheren Temperaturen mit AlF_3 zu Al_2O_3 und BF_3 . — (Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1232 [1941]). (234)