

Für die Darstellung der Dampfdruckkurve wurde neben der bekannten Form $\log p = a - b/T$ auch die von Henglein vorgeschlagene Beziehung $\log T_x = a_{II} \log T_{H_2O} - b_{II}$ die für gleiche Drücke beim Vergleich eines Stoffes x mit einem Vergleichsstoff, z.B. H_2O gilt, angewandt. Die Stoffkonstanten a_{II} und b_{II} lassen sich bei bekannter Troutonscher Konstante μ_s/T_s und bekannter Siedetemperatur T_s für jeden Stoff ermitteln; man findet $a_{II} = (\mu_s/T_s)_x$ und $b_{II} = -2,57189 a_{II}$. Die Werte der Troutonschen Konstante sind dabei aus der Darstellung der μ_s/T_s -Werte im Dreieckschema über der Anzahl der Chlor- bzw. der Fluor-Atome (Abb. 4) durch Inter- bzw. Extrapolation gewonnen. Als Kontrolle wurden auch Werte der Verdampfungswärme r_s am Siedepunkt aus der vereinfachten Clausius-Clapeyronischen Gleichung $r = A(T_k^2 - T^2) / dT$ bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme wurde mit Hilfe der Thiesenschen Gleichung $r = A(T_k - T)^n$ dargestellt. Dabei zeigte sich, daß der Exponent n der Thiesenschen Gleichung für alle Methan-Derivate den einheitlichen Wert $n = 3/8$ erhält. Mit dem einen bekannten Wert r_s aus der Troutonschen Konstante (Tabelle 3)

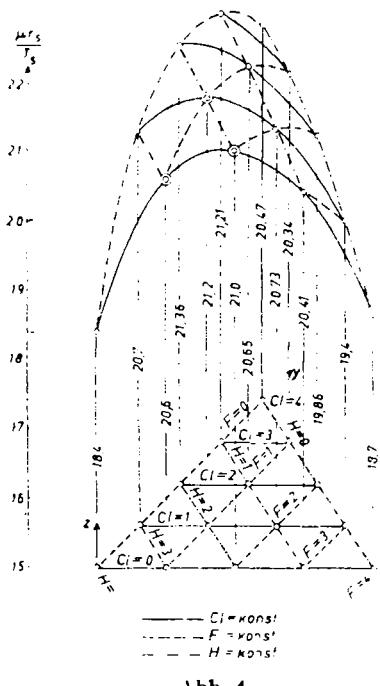


Abb. 4.

vereinfachten Clausius-Clapeyronischen Gleichung $r = A(T_k^2 - T^2) / dT$ bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme wurde mit Hilfe der Thiesenschen Gleichung $r = A(T_k - T)^n$ dargestellt. Dabei zeigte sich, daß der Exponent n der Thiesenschen Gleichung für alle Methan-Derivate den einheitlichen Wert $n = 3/8$ erhält. Mit dem einen bekannten Wert r_s aus der Troutonschen Konstante (Tabelle 3)

ist somit die Verdampfungswärme und ihre Temperaturabhängigkeit für jeden dieser Stoffe gegeben

Tabelle 3.

	Werte der Verdampfungswärme r_s in kcal/kg.
CH_4	128,3
CH_3Cl	102,25
CH_2Cl	78,74
$CHCl_3$	59,4
CCl_4	46,42
CH_3F	118,5
CH_2Cl_2	81,55
$CHFCI_2$	57,7
$CFCl_3$	43,99
CH_2F_2	86,1
CH_2ClF	55,7
CF_3Cl	40,4
CHF_3	53,42
CF_2Cl	35,8
CF_3	31,0

Am schwierigsten war die Voraussage der spezifischen Wärme der flüssigen Stoffe, denn hierfür existieren noch keine genauen Gesetze. Empirisch wurde gefunden, daß die spezifische Wärme der Flüssigkeit c' im Bereich der reduzierten Temperaturen $\delta = T/T_k$ von 0,5 bis 0,75 praktisch konstant ist und sich als Funktion des Molekulargewichts χ darstellen läßt; es ist $c' = 3,571 \cdot \chi^{-0,5704}$. Auch die spezifische Wärme der Dämpfe wurde graphisch ermittelt; es wurde μ_{cp0} wiederum als Funktion des Molekulargewichts für 0° und 100° aufgezeichnet. Die so gewonnenen Werte stimmen recht gut mit den neu ermittelten von Justi aus spektroskopischen Daten berechneten überein.

Mit diesen Werten sind die wesentlichen zur Beurteilung eines Kältemittels nötigen thermischen Eigenschaften aller Fluorchlor-Derivate des Methans bekannt. Die Fluorchlor-Derivate gesättigter Kohlenwasserstoffe und ihre technische Verwendbarkeit sind von R. Planck behandelt und erscheinen als Beiheft zur Zeitschrift des VDCh Nr. 44, im Auszug in der Chem. Fabrik 14, 429 [1941]. Eintrag, 3. Dezember 1941, FA, 92.

Berichtigung.

In dem Aufsatz von A. Zurt „Hochfeste Fasern und ihre Gebrauchsfähigkeit“ in Heft 1/2 dieser Zeitschrift muß auf Seite 12 in Tabelle 2, 1. Spalte, die Angabe „in % der doppelten Reißfestigkeit“ nicht wie jetzt hinter dem Wort „Dauerbiegezahl“ stehen, sondern vielmehr hinter dem darüberstehenden „Schlingenfestigkeit“; denn diese ist es, welche in % der doppelten Reißfestigkeit aufgeführt wird.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H. („Z. K. R.“). 3. Forschungstagung*

Weißenfels, 20. und 21. Oktober 1941

Dr. E. Franz, Schwarza: Beitrag zur nationalwirtschaftlichen Bedeutung der Zellwollforschung.

In quantitativer Hinsicht erscheint nach Einbeziehung eines Teiles des europäischen Rußland die textile Versorgung des europäischen Wirtschaftsraumes und — in Anbetracht des ständig wachsenden Verbrauches der einzelnen europäischen Völker — auch die Zukunft der Zellwollindustrie gesichert. Was die Qualität anbelangt, so ist, da die Hälfte der jetzt in Europa verarbeiteten Textilfasern auf synthetischem Wege erzeugt wird, von entscheidender Bedeutung, ob es möglich erscheint, den Gütewert der Naturfasern zu erreichen oder sogar zu übertreffen. Zur Vermeidung der Schädigung des Wäschebestandes durch die heute benutzten alkalireicheren Waschmittel ist die großtechnische Einführung der neuen Verfahren zur Herabsetzung der Alkalilöslichkeit der Zellwolle möglichst zu beschleunigen. In wirtschaftlicher Beziehung werden folgende Aufgaben bearbeitet: 1. Ersatz der etwa 10 Mio. tnn für die Zellwollindustrie verwandten Holzes durch schnellwüchsige Ein- und Mehrjahrespflanzen zur Entlastung der deutschen Forstwirtschaft; 2. Überführung der beim Zellstoffaufschluß entstehenden, heute vernichteten etwa 2 Mio. t Lignin und sonstiger Begleitstoffe in wertvolle Produkte, wie Eiweiß; 3. Gebrauchsverhöhung der Zellwolle und damit des deutschen Wäsche- und Bekleidungsbestandes; 4. Ausarbeitung von arbeitsparenden Maschinen für die Weiterverarbeitung, um einen wesentlichen Teil der 3 Mio. Arbeitskräfte, die im Dienst der Erzeugung und des Vertriebes von Textilien stehen, für andere Aufgaben frei zu machen.

* Die ausführlichen Texte der Vorträge — einschließlich Abbildungen und Tabellen — werden mit den gleichfalls ausführlich wiedergegebenen Aussprüchen in einem „Beitrag zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 45“ erscheinen. Darüber hinaus enthält das Beiheft noch eine Arbeit von Schöberl, vgl. das Referat auf S. 64. Der Umfang des Heftes beträgt etwa 76 Seiten. Bei Vorausbestellung bis zum 14. März 1942 Sonderpreis von RM. 5,85 statt RM. 7,80. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Woyschstraße 37.

Staatsrat Dr. W. Schieber, Schwarza: Gebrauchsversteigerung bei Textilien durch Verwendung hochwertiger Zellwollen bei sachgemäßer Verarbeitung und Behandlung.

Vortr. berichtet zusammenfassend über die bei jahrelanger Reklamationsprüfung und Untersuchungstätigkeit der textiltechnologischen Abteilung der Thüringischen Zellwolle A.-G., Schwarza, gesammelten Erfahrungen und fordert auf, durch engste Zusammenarbeit zwischen Erzeuger und Verarbeiter mitzuholen an der Gebrauchsversteigerung bei Textilien durch sachgemäße Verarbeitung hochwertiger Zellwollen. Zur Beurteilung des Gebrauchsvermögens erscheinen etwa folgende Eigenschaften als charakteristisch: Trocken- und Naßfestigkeit; Dehnung und Elastizität; Spannung und Ermüdung, Schlingen- und Biegefertigkeit; Kräuselung und Schniegksamkeit, Splittrigkeit und Scheuerfestigkeit; Packungsdichte und Quellung, Polymerisationsgrad und Einwirkung von Säuren, Laugen und O_2 ; Witterungsbeständigkeit und Alterung. Den Bemühungen um die Verbesserung der für den Gebrauchsvermögen charakteristischen Eigenschaften war schon ein beachtlicher Erfolg beschieden. So besitzen gute Zellwollen heute Reißlängen von 25–30, ja bis 32 km, gegen einen Durchschnittswert von 15 km im Jahre 1935, und die Naßfestigkeit konnte noch wesentlich mehr, von 7 km auf 16–18 km, in Spitzenwerten auf 24 km bei 80% relativer Naßfestigkeit ohne Beeinträchtigung der Dehnung und Elastizität gesteigert werden. Die in der Knickbruchfestigkeit zum Ausdruck kommenden biege-elastischen Eigenschaften konnten besonders in den letzten Monaten ganz außerordentlich verbessert werden. Während Zellwollen durchschnittlich einen Maßwert von 6 800 Phasen besitzen, ist es jetzt gelungen, zunächst laboratoriumsmäßig eine Faser zu entwickeln, die bis zum Bruchpunkt 56 000 Knicke aushält. Ferner konnte im vergangenen Jahr eine „quellfeste“ Zellwolle fabrikationstechnisch hergestellt werden, die bei Erhaltung der biegeelastischen Eigenschaften eine um 50% geringere Quellung gegenüber normaler Zellwolle aufweist. — Vortr. bespricht dann verschiedene grundsätzliche Dispositionen- und Verarbeitungsfehler bei der Verwendung der Zellwolle in der Textilindustrie und geht näher auf die mechanische Schädigung der Fasern in Textilmaschinen, Waschtrommeln u. a. sowie auf die chemische Schädigung bei der Wäsche, Bleiche, durch saure Färbebäder u. a. ein. Von größter

Wichtigkeit für den Gebrauchswert eines Textilgutes ist die Spannung in Fasern, Garnen und Geweben, deren Einfluß auch in der zellwolleerzeugenden Industrie lange Jahre hindurch nicht erkannt wurde. Es ist für alle Fälle schon jetzt geboten, bei der Fasererzeugung die innere Spannung möglichst niedrig zu halten und dabei trotzdem für B-Zellwollen hohe Festigkeiten zu erzielen. Der Verarbeiter muß ebenfalls bestrebt sein, das Textiltug möglichst geringen Spannungen auszusetzen. Ein Schutz gegen Überspannung bietet eine elastische Kräuselung, und eine weitgehende Schonung der Kräuselung bis zum Garn- und Gewebeverband ist zur Erhaltung des Gebrauchswertes sehr erwünscht. Vortr. behandelt dann Spannungsprobleme bei der Garnherstellung, beim Gewebeaufbau, beim Trocknen und Bügeln und bei verschiedenen Ausrüstungsverfahren. Voraussetzung für einen reproduzierbaren Hochveredlungseffekt ist die genaue Kenntnis der Spannungsverhältnisse des auszurüstenden Stücks, die zahlenmäßig erfaßt werden müssen. Eine Quellfestausrüstung im hochgequollenen Zustande, d. h. vor einer erstmaligen Trocknung der Zellwolle, erscheint erfolgversprechender als eine entsprechende Präparation später in der Ausrüstung, da die Zellwolle nach erfolgter Trocknung nur noch etwa 50% des ursprünglichen Quellungsvermögens besitzt.

Aussprache: Prof. Weltzien betont den Einfluß, den eine Beanspruchung bei einem Arbeitsgang für alle folgenden Arbeitsgänge nach sich zieht, und weist darauf hin, daß sich Spannungsunterschiede mit Hilfe der Längs-Quellungs-Messung der Faser sehr schön sichtbar machen lassen. Durch gewisse Mattierungen können erhebliche Schädigungen verursacht werden. Hier müßten einmal systematische Versuche einsetzen. — Dr. Schieber: Die Schädigung durch Röntgenstrahlung von Titandioxyd macht sich nicht nur in färbischer Beziehung geltend, sondern auch der Abbau kann katalytisch begünstigt werden. Schwarza war daher bemüht, spinntechnisch zu mattieren oder Mattierungsmittel zu nehmen, bei welchen die genannten Schädigungen nicht auftreten können. — Dr. Böhringer: Das Spannungsproblem an Kunstseide liegt bei Kunstseide etwas anders als bei Zellwolle. Bei Betrachtung z. B. der Schußfäden kann man außerordentlich deutlich ohne weiteres feststellen, wo derartige Überspannungen vorhanden sind. Dies läßt sich sowohl bei Zellwolle als auch bei Baumwolle noch nicht sicher feststellen, weil die Oberflächenstruktur und damit das Lichtbrechungsvermögen ein anderes ist. Es wird schwierig sein, die Spannungsverhältnisse bei Zellwollgeweben und -gewirken zu erkennen. — Dr. Franz führt aus, daß eine Überdehnung für sämtliche Fasern eine schwere Schädigung bedeutet. Läßt man z. B. in der Wollkämmerei zwischen den einzelnen Passagen der Verstreckung keine genügenden Ruhepausen, so kann sich die gedehnte Faser nicht erholen, und es entstehen schlechtschnittige Kanunzugbänder. Der Unterschied zwischen englischen und deutschen Kammgarnen wird dadurch erklärt, daß der Engländer seine Fertigware nach konservativen Methoden, entweder an der Frischluft oder im Dampf spannungslos trocknet, so daß jede Faser Gelegenheit hat, in ihren natürlichen Zustand zurückzukehren. In Deutschland wird ein Wollgewebe normalerweise nach Metern verkauft und infolgedessen bei hohen Temperaturen in gespanntem Zustand eine unnatürliche Überdehnung festgelegt. Im Regen oder in feuchter Luft quellen die Fasern und können infolgedessen auf ihre ursprüngliche Länge zurückkehren, so daß leicht Knitterbildung eintritt. Bemerkenswert ist, daß in den letzten Jahren beide Länder die Verfahren des anderen wechselseitig übernommen haben. — Prof. Staudinger: Die Gruppe von Bleichschäden, bei denen ein Abbau eintritt, ist sehr leicht durch Polymerisationsgradbestimmungen zu verfolgen. Es gibt aber leider auch Bleichschäden, die schwer erkennbar sind, wobei eine Polymerisationsgradverminderung nicht festzustellen ist, wenn nämlich das Cellulosemolekül nicht abgebaut, sondern zugleich verändert wird. Die Celluloseforschung gibt uns zurzeit noch keine rechte Grundlage, ist doch die heutige Celluloseformel immer noch eine Primitivformel. Die meisten Zellwollen haben keine Bleichschäden. Diese hängen nur mit der alkalischen Behandlung zusammen. Es könnte vorkommen, daß durch fehlerhaftes Bleichen aus einer, sagen wir, normalen Cellulose eine fehlerhafte Faser gemacht wird, die durch alkalische Behandlung plötzlich auseinanderbricht. Untersuchungen mit Titandioxyd ergaben eine starke Verringerung des Polymerisationsgrades. — Dr. Franz: Die Faserschädigung durch Titandioxyd wird besonders deutlich durch Farbstoffe. Es findet durch katalytische Wirkung des Titandioxyds z. B. HCl-Abspaltung des Farbstoffmoleküls im Licht statt, die zu voller Zerstörung des Farbstoffs wie der Faser führen kann. Für die günstige Beurteilung, daß die meisten Zellwollen keine Bleichschäden hätten, möchte ich danken. — Dr. Eisenhut führt Zahlenbeispiele für schädigende Behandlung mit H_2SO_4 und Calgon an.

Prof. Dr. C. Weygand: *Oxydationsmethoden der organisch-präparativen Chemie.*

Vortr. gibt einen Überblick über die wichtigsten Laboratoriumsverfahren zur oxydativen Umformung organischer Stoffe.

Die Selendioxydmethode¹⁾ ist anwendbar, wenn aktive CH_2 -Gruppen vorliegen, vor allem zur Bildung von Ketonen und Aldehyden. Wertvoll ist, daß man in organischen Lösungsmitteln

¹⁾ Vgl. Stein, „Oxydationen mit Selendioxyd“, diese Ztschr. **54**, 146 [1941].

arbeiten kann. — Bleitetraacetat²⁾ liefert vor allem aus 1,2-Glykolen unter $\text{C}=\text{C}$ -Spaltung Ketone oder Aldehyde, Aceto- und Benzopersäure bilden aus Äthylenen Äthylenoxyde, die in Glykole überführbar und der Bleitetraacetatpaltung zugänglich sind. Dieser Umweg ist ergiebiger als die direkte Überführung in Ketone mittels Ozon, das überhaupt wenig für Oxydationszwecke benutzt wird. — Aldehyde lassen sich nach französischen Patenten auch aus Stoffen des Typus RCH_2Hg nach dem Muster der oxydierenden Verseifung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ zu Benzaldehyd gewinnen, sehr gut mit Hexamethylentetramin (Verseifung durch NH_3 , Oxydation durch HClO_4). Sehr wichtig ist die Variante der Meerwein-Ponndorf-Reaktion, bei der Alkohol- und Carbonylgruppen in Gegenwart von Al- oder Mg-Alkoholat ihre Funktionen tauschen (*Oppenauer*)³⁾. — Weiterhin kann man Sauerstoff elektrolytisch erzeugen und mit Stromdichte und Anodenmaterial das Oxydationspotential variieren. Durch chemische Wirkung mit elektrolytischer Oxydation gekoppelt, wird technisch Traubenzucker mit Br_2 zu Gluconsäure oxydiert. Nach einer russischen Vorschrift soll man durch elektrolytische Oxydation aus n-Butylalkohol mit CeSO_4 -Katalysator bis zu 50% Butylacetat erhalten. Die Wirkung von Kontaktsubstanzen bei der elektrolytischen Oxydation ist übrigens noch wenig erforscht.

Ein sehr starkes Oxydationsmittel erhielt K. A. Hoffmann 1914, als er Chlorate mit Osmiumtetroxyd aktivierte; die Schule von A. Milas aktiviert mit V_2O_5 in schwefelsaurer Lösung und erhält aus Cyclopentanderivaten Maleinsäure, aus Furfurol Fumarsäure, aus Anthracen Anthrachinon, aus Äthylennderivaten wie Fumarsäure 1,2-Glykole, also Trauben- oder Mesoweinsäure. Während dies Verfahren auf wäßrige Systeme beschränkt ist, kann man mit Wasserstoffperoxyd nach Treiba auch in Aceton oder Methanol oxydieren: Aus offenen Olefinen entstehen Alkylenoxyde, aus Cycloolefinen Allylalkoholderivate, die schnell in Oxyalkylenoxyde übergehen. Der Typus Cyclopentanon liefert Ringspaltungen. — Katalytische Oxydationen in der Gasphase haben den Vorteil, daß leicht veränderliche Produkte sehr schnell aus der Reaktionszone entfernt sind, können jedoch jederzeit explosiv werden, was ihren Wert einschränkt. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielten Vortr. u. Winkler durch Pufferung des Gemisches auf etwa pH 7 einen neuartigen Reaktionsablauf: Kernständige Seitenketten in Aromaten werden nicht bis zur COOH-Gruppe aboxydiert, wie sonst mit KMnO_4 , sondern man erhält z. T. fast quantitativ aromatische Methylenketone, so das bisher schwer zugängliche p-Diacetyl-benzol und erstmalig das o-Diacetyl-benzol. Ein weiterer Vorteil der Pufferung ist, daß bei pH 7 Aceton als Lösungsmittel beständig ist. Bei Versuchen mit anderen organischen Lösungsmitteln konnten Vortr. u. Ruhl Diäthylmalonat genau so glatt in Mesoxalsäureester überführen wie mit SeO_2 . In Acetanhydrid werden OH-Gruppen sofort acetyliert und vor weiterem Angriff geschützt.

So stößt man im Laboratorium immer wieder in Neuland vor und hat dabei die Aufgabe, an der Entwicklung der Methoden für die Technik nach Kräften mitzuarbeiten; deshalb sollte nicht nur der technische, sondern auch der Laboratoriumssektor „angekurbelt“ werden.

Dr. Peukert, Biosyn-Ges., Weimar: *Die Biosynthese in der modernen Industrie.*

Nach einem Überblick über die geschichtliche Entwicklung der Mikrobiologie und der praktischen Nutzbarmachung der Mikroben für verschiedene Vorgänge gibt Vortr. eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand der angewandten Bakteriologie und der technischen Anwendungen der Biosynthese. — In der Werkgruppe des Zellwollringes wird gegenwärtig versucht, in großem Maßstab Mycelpilze submers auf Sulfatablauge zu züchten. Die bereits durchgeföhrten Großversuche lassen erkennen, daß sich auch höher organisierte Pilze in Massen vermehren lassen.

Aussprache: Dr. Franz weist auf den bedeutenden Fortschritt hin, der durch die Arbeiten des Vortr. insbesondere auf dem Gebiet der Umwandlung von Cellulosebegleitstoffen in hochwertiges, zur Ernährung geeignetes Eiweiß gelungen ist. Gleichzeitig werden durch die Arbeiten Peukerts die Abwasserprobleme der Zellstoffindustrie wesentlich gefördert. — Dr. Schieber führt ein Wort Dr. Todts an: „Ich habe mir angewöhnt, auf meinen längeren Reisen schon am Unterlauf eines Flusses festzustellen, ob am Oberlauf eine Zellwollindustrie ist. Es soll Sorge getragen werden, daß das deutsche Landschaftsbild und die deutschen Flüsse nicht mehr ein derartiges ist, daß man am Unterlauf, 50 km entfernt, sagen kann, daß dort eine Zellwollindustrie ist.“ Diese Frage ist so ernst, daß wir uns neben der Zellwollherstellung tatsächlich nur noch mit der Beseitigung der Verunreinigung der Flüsse beschäftigen und intensiv wirtschaftlichere Arbeitsweisen der Abwasserreinigung prüfen müssen. — Dr. Koch: Für das Wachsen der Hefe mit der Torula ist nicht eine Feinstbelüftung erforderlich, sondern normale Koppelbelüftung ist ebenfalls mit gleichen Ausbeuten möglich. Feinstbelüftung läßt sich großindustriell nicht durchführen bei Bottichen von 100, 1000 und mehr 1 und ist bei der Reinigung Schädigungen ausgesetzt. Man ist davon abgekommen und hat der Vogelbusch- eine Melasse-Beluftung vor-

²⁾ Vgl. Criegee, „Oxydationen mit Bleitetraacetat und Perjodsäure“, ebenda S. 321.

³⁾ Vgl. Berlin, „Reduktion nach Meerwein-Ponndorf und Oxydation nach Oppenauer“, ebenda **53**, 266, 299 [1940].

gezogen. Die Alkoholausbeute auf Holz ist nicht ganz richtig. Nach dem Bergius-Verfahren werden 37—38 l Alkoholmengen 1931 bei 100 kg Holz erzeugt, bei Scholler 24 l. — Dr. Franz: Es ist uns gelungen, die Feinstbelüftung ohne weiteres in die Großtechnik zu übertragen und hierfür geeignete Belüftungsgeräte zu entwickeln. Hierdurch sind also die von Koch erwähnten bisher bestehenden Schwierigkeiten als überwunden zu betrachten. — Dr. Bretnütz: Nach Betriebserfahrungen bei Scholler, Tornesch, stimmen die Angaben des Vortr. soweit eine Ausbeute in den Großbetrieben in Dessau und Holzminden erreicht wurde: 22 l in kleinerem Betrieb in Tornesch, 24 l laboratoriumsmäßig. — Präsident Stöhr: Auf dem Gebiet der Abwasserfrage ist die Biologie zu Hilfe zu nehmen. Bei unseren industriellen Techniken gibt es neben ganz wenigen bewußten Fällen der Anwendung, wie z. B. im Gärungsgewerbe, noch eine ganze Reihe unbewußter Anwendungen und Mitwirkungen biologischer Vorgänge, z. B. gewisse Verfahren der Herstellung von Gerberwollen. Neben der rohen Methode der Herstellung von Gerberwollen nach dem Kalkverfahren und dem für die Erhaltung der Haare weniger gefährlichen Schwefelnatriumverfahren besteht in Frankreich das sogenannte Mazamet-Verfahren. Hier wird in feuchtwarmen Räumen durch einen als „Schwitzten“ bezeichneten Vorgang die Haarwurzel auf bakteriologischem bzw. biologischem Wege zerstört, während das übrige Haar in besonders hochwertiger Form erhalten bleibt. Das Verfahren wurde seinerzeit gefunden, ohne die biologische Wirkung zu erkennen, die auch heute zwar vermutet, aber nicht durchforscht ist. — Auch bei der sogenannten Kreislaufwäsche in der Wollindustrie ist eine biologische Mitwirkung zu vermuten. Dr. Franz und ich haben seinerzeit eine französische Erfindung eines solchen Kreislauf-Waschverfahrens übernommen, die dann teils gemeinschaftlich, teils getrennt weiter ausgebaut wurde. Ohne jeden Einsatz bisheriger oder neuer synthetischer Waschmittel konnten dabei 40% Seife und ebensoviel Soda gespart werden. Seit 1937 wurden etwa 20% der in Deutschland zur Wäsche kommenden Wollen, also viele Millionen Kilogramm, so verarbeitet. Die starke und sehr schonende Waschwirkung der in ständigem Kreislauf geführten Waschlauge kann auf den aus der Rohwolle stammenden Schweißsalzen und den durch die wäßrige Behandlung entstehenden Eiweißabprodukten beruhen. Ebenso gut ist es aber möglich, daß auch hierbei die biologische Wirkung von Kleinlebewesen die entscheidende Rolle spielt.

Dr. W. v. Wettstein: *Die Grundlagen der Züchtung schnellwachsender Cellulosepflanzen.*

Durch Anwendung der Vererbungsgesetze und anderer biologischer Erkenntnisse ist es möglich, Ertrag und Qualität von Nutzpflanzen erheblich zu steigern.

Um die Hektar-Erträge der Korbweide und den Gerbstoffgehalt zu erhöhen, suchte Vortr. die Erscheinung, daß F_1 -Bastarde u. U. luxurierendes Wachstum besitzen können, auch für Salix und Populus nachzuweisen. Nach einer besonderen Methode wurden systematisch alle möglichen Kreuzungen durchgeführt. Die Kreuzung alba \times tremula erbrachte eine 40%ige Wuchssteigerung. Wichtig ist die Art des Mutterbaums; auch Kreuzungen extremer Herkünfte derselben Art haben oft Erfolg. Auch bei unserer wichtigsten Holzart, der Kiefer, hat eine Kombination von finnlandscher und sächsischer Herkunft raschwachsige Nachkommen ergeben. Das Luxurieren der F_1 -Bastarde bleibt in den folgenden Generationen nur bei vegetativer Vermehrung bestehen. Bei Vermehrung durch Samen muß entweder die Kreuzung ständig wiederholt oder eine andere Methode angewandt werden, z. B. die Züchtung polyploider Rassen, am einfachsten mit Hilfe von Colchicin. Sehr häufig ist mit Chromosomenvermehrung eine Vergrößerung der Zellwände und Gewebe verbunden. Auch kann dadurch die bei Bastarden häufige Sterilität verhindert werden.

Man unterscheidet „Kurztag“- und „Langtag-Pflanzen“, je nachdem, ob sie während der Vegetation 12 h oder mehr Sonnenlicht zur Verfügung haben. Um große Mengen Cellulose zu erzeugen, muß man entweder tage neutrale Typen wählen oder solche Kurztagtypen, die Massenentwicklung sichern, aber auch im Herbst rechtzeitig abschließen. Außer diesen züchterischen, auf Forschungen der Genetik, Zytologie und Physiologie aufgebauten Grundlagen müssen bei bestimmter Umwelt die geeigneten Kulturformen bestimmt, Düngereaktion und Frühzeit untersucht werden. Das Wachstum der Pappelsämlinge hängt wesentlich von der Bodenart ab. Während bisher die Vermehrung bei Aspe und verwandten Arten nur durch Samen oder vegetativ durch Wurzelbrut möglich war, die der Baum erst in 10—15 Jahren entwickelt, kann nach Fink die Vermehrung mittels einjähriger, 6—8 cm langer Wurzelstücke (als Steckholz behandelt) sehr früh beginnen. — Die neue Kulturmethode des Pappelbaues für kurze Umtreibszeit, bei der die Nutzung des 2—5jährigen Aufwuchses erfolgt, bevor sich Wurzeln und Kronen gegenseitig stören, gestattet einen Hektar-Ertrag von 12000—15000 kg Holz in 2 Jahren. Außerdem wird das raschwachsige Jugendholz gleichmäßiger sein, was für den chemischen Aufschluß wichtig ist.

Weitere umfangreiche und systematische Forschung wird für die Volkswirtschaft von großem Wert sein.

Aussprache: Dr. Hornke fragt, ob die Veränderung der Chromosomenzahl ein Mittel bietet, bei Celluloseaufschluß störende

Substanzen, wie Harz, zurückzudrängen. — Vortr. hält eine Veränderung des Harzgehalts durch Vergrößerung der Chromosomenzahl für nicht gangbar. Da wir schon Arbeiten zur Vergrößerung des Harzgehalts auf andere Weise durchgeführt haben und bis zu einem Pfund mehr Harz pro Baum gewinnen können, so erscheint es möglich, die negative Seite zu untersuchen und Kiefern mit geringem Harzgehalt zu züchten. Es handelt sich nur darum, ob die Entfernung des Harzes auf chemischem Wege nicht einfacher ist. — Dr. Hornke fragt bei der außerordentlichen Wachstumsdifferenz nach der Wirkung veränderter Chromosomenzahl auf die Festigkeit der nativen Fasern. — Vortr.: Es wurden noch keine Versuche gemacht. Die Schweden sind in der Papierindustrie von der triploiden Pappel sehr eingenommen. — Dr. Franz: Wie man bei einjährigen Pflanzen Eiweiß- und Fettgehalt zu variieren versteht, so müßte beim Holz eine Zukunftsaufgabe die Abwandlung der Zusammensetzung des Holzes sein. — Prof. Staudinger: Man könnte vielleicht als Problem hinstellen, nicht nur den Hektarertrag an Holz, sondern den Cellulosegehalt zu steigern. Bei Holzsorten schwankt der Cellulosegehalt außerordentlich, einmal 50%, dann 40%. Hier müßte die Züchtungsforschung einsetzen, so daß wir auf 60% kommen. — Dr. Franz: Die Steigerung der Celluloseanteile in Pappeln wie einjährigen Pflanzen wurde bei uns seit langer Zeit erörtert. Nach Untersuchungen von Prof. Tobler scheint allerdings eine Verminderung des Lignins bei Hanf zu einer Verringerung der Standfestigkeit der Pflanzen zu führen, so daß hier Grenzen gezogen zu sein scheinen. Außerdem fehlt eine geeignete Cellulosegehaltsbestimmungsmethode, um ähnlich wie bei der Züchtung eiweißreicher oder fettricher Pflanzen aus Hunderttausenden oder Millionen von Pflanzen diejenigen herauszusuchen, die für die Weiterzüchtung infolge ihrer Zusammensetzung besonders geeignet sind. — Dr. Schieber berichtet über Erfahrungen bei Arundo donax. Das Problem wurde seit 2 Jahren im Rahmen der Agercellulose verfolgt und neben 100%igen Fehlschlügen 100%ige Erfolge erzielt. Arundodonax ist außerordentlich empfindlich gegen Wind. Die von Italien übernommene Annahme, daß die Pflanzen eher wasserfreudlich als schutzbedürftig gegen zuviel Wasser sind, ist unzutreffend; eine maximale Grundwassertiefe von 70 cm stellt das Optimum dar. Die Forschungen werden hier fortgesetzt, um so mehr, als nach zwei schweren Wintern eine Auslese getroffen wurde, die es ermöglicht, in den nächsten Jahren das Problem weiter zu treiben. Es folgen Zahlenangaben über die jährliche Produktion. — Prof. Denk: Die Frage der Veränderung der Lignin-Cellulose-Produktion kann auch anatomisch gesehen werden. Inzwischen sind Untersuchungen betrieben, um das Verhältnis von Lignin zu Cellulose zu klären? — Dr. v. Wettstein: Bei polyploiden Formen wird mit Vergrößerung der Zelle eine Verstärkung der Zellwand Hand in Hand gehen. Es ist nicht eine gleichzeitige Steigerung des Lignins vorhanden oder gleicher Verhältnisse. Es scheint, als wenn ungünstigerweise die Ligninproduktion vergrößert würde und so also die Verhältnisse für polyploide Formen ungünstig sind. Sicher ist die Faserlänge etwas größer geworden, während die Aufschließungsverhältnisse stärker verändert werden. — Dozent Dr. Storch: Die Zusammensetzung des Holzes ist in verschiedenen Teilen des Baumes verschieden. Man kann sich nicht genau orientieren, weil man nicht seriennmäßig arbeiten kann und die Cellulosebestimmung ein schweres Kapitel ist. Bei Untersuchungen an einem Buchenstamm konnten an den verschiedenen Untersuchungsstellen unterschiedliche Cellulosegehalte zwischen 35 und 50% gefunden werden. — Dr. Correns berichtet von Gummihanf und Hanf, und zwar von solchem, der leicht knickt und von solchem, der trotz schlechter Witterung noch gerade stehen kann. Prof. Tobler hat an mikroskopischen Schnitten nachweisen können, daß bei Pflanzen, die geradestehen, mehr Lignin vorhanden sein müßte. Wir haben analytisch bestätigen können, daß ein Unterschied von 2,5—3% im Ligningehalt besteht. Im allgemeinen ist aber der Ligningehalt verhältnismäßig konstant. Mit dem Gehalt an Cellulose schwankt am meisten der Gehalt an Hemicellulose, so daß die Frage nach der Erhöhung des Cellulosegehalts von der Möglichkeit, die Kohlhydratanteile zu verschieben, abhängt. In Schwarzraum konnten die erwähnten großen Schwankungen im Cellulosegehalt nicht gefunden werden; es wurde lediglich festgestellt, daß die Zusammensetzung der verholzten Pflanzen hauptsächlich vom Reifegrad abhängt. — Prof. Staudinger: Der Cellulosegehalt der einzelnen Holzsorten variiert außerordentlich, so daß natürlich die Frage nahe liegt, ihn durch Kreuzung zu steigern. Buche hat 38% Cellulose, Pappeln 40%, wieder andere Pappeln 49—50%. — Dr. Correns: Es gibt bis heute keine absolute Celluloseanalyse. Nach den Ergebnissen zweijähriger Arbeiten auf diesem Gebiet müssen wir annehmen, daß derartige große Unterschiede von 38 auf 50% bei Pappeln nicht reell sind, sondern durch Unterschiede in der Celluloseanalyse, bedingt durch verschiedenartige Begleitkohlenhydrate, vorgetäuscht werden. — Dr. Schieber: Bei einer gut geleiteten Fabrikation entstehen selbst bei Holzarten aus den verschiedensten Gegenden, die zu gleicher Zeit geschnitten sind und gleiche Zeit gelagert haben, nur $1\frac{1}{2}\%$ Differenz. Man muß daraus schließen, daß das, was man als α -Cellulose wirklich bekommt, im Ausgangsprodukt vorlag. Es fehlt auch noch eine wirklich eindeutige α -Cellulose-Bestimmung, um quantitativ etwas klarer sehen zu können. — Prof. Staudinger: Ein Fichtenstamm hat immer konstanten Cellulosegehalt. Eine Pappel dagegen hat 40,

eine andere 43 und wieder eine andere 49%. Eine Pappel wächst rasch, die andere langsam. Hier ist das durch Zusammenarbeit zu lösende Problem, wie wir zu einer wirklich guten Celluloseanalyse kommen.

Dr. Schorning, Schwarza: Neue Ergebnisse in der Anwendung des Chlorsulfatverfahrens.

Vortr. berichtet über weitere im Cellulose-Forschungslaboratorium in Schwarza durchgeführte Versuche über die Herstellung von Zellstoffen hohen Reinheitsgrades nach dem „Chlorsulfatverfahren“, bei dem vor dem Sulfataufschluß eine 5stündige Hydrolyse des Gutes mit siedender, verdünnter HCl unter Normaldruck stattfindet¹⁾. Das Chlorsulfatverfahren erlaubt, den α -Wert, der bei normalem Verfahren nur 90% bei verhältnismäßig hohem Pentosangehalt erreicht, auf 95—97% zu erhöhen. Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß bei der Behandlung mit stark verdünnten Säuren der Angriff auf die höher polymeren Pentosane zwar an sich zu einer nur teilweisen Entfernung dieser Hemicellulosen führt, jedoch gleichzeitig ein schwacher hydrolytischer Abbau eingeleitet wird, der eine weiter gehende Laugenlöslichkeit bewirkt und so die Voraussetzung für die Entfernung des größten Teils des restlichen Pentosans durch den nachfolgenden alkalischen Aufschluß schafft. — Die geeignete Abstimmung der Bedingungen von Vorhydrolyse und Aufschluß wird dann am Beispiel von Buchenholz und Kartoffelkraut im einzelnen erörtert; als Kriterien dienten dabei in erster Linie neben dem Pentosangehalt der Zellstoff-Ausbeute und α -Zahl. Beim Buchenholz ergaben sich als optimale Bedingungen eine Vorhydrolyse durch 5ständiges Kochen am Rückflußküller mit 0,7%iger HCl und eine 5ständige Kochung mit 3% Na (NaOH:Na₂S:Na₂CO₃ = 100:20:28; 1 h Anköchen auf 160°, 4 h Fertigkochen bei 160°). Bei Steigerung der HCl-Konzentration von 0,3 auf 0,7% entspricht die Zunahme des Gehaltes der Vorhydrolysate an reduzierendem Zucker ungefähr der Erhöhung des Betrages an Herausgelöstem. Durch mehrfache Verwendung desselben Hydrolysats lassen sich die reduzierenden Zucker im Vorhydrolysat anreichern. Der Betrag des durch mehrmalige Verwendung des Hydrolysats gewonnenen zusätzlichen Zuckers schrumpft jedoch bei mehr als 2- bis 3maliger Benutzung des Hydrolysats zusammen, so daß es wirtschaftlicher ist, über eine 2- bis 3malige Wiederverwendung nicht hinauszugehen. Die Gewinnbarkeit von Furfurol aus den Hydrolysaten steht außer Frage. — Beim Kartoffelkraut erwies sich das Überschreiten einer HCl-Konzentration von 0,3% in Anbetracht der eintretenden Ausbeuteverluste als unzweckmäßig. Beim Kartoffelkraut kommt wegen seiner großen Verschmutzung zur Frage der Vorhydrolyse noch die Frage der schonendsten Reinigung hinzu. Vergleich der Reinigung durch einfache Wäsche mit der Reinigung durch mechanische Behandlung (Aufschlagen) ergab eine erhebliche Abhängigkeit der Cellulose- bzw. Zellstoffausbeute von der jeweiligen Reinigungsmethode. Durch intensives Schlammieren reichern sich unter merkbarem Substanzerlust Cellulose, Lignin und Pentosan an, während der Gehalt an Extraktstoffen, Asche und Proteinen abnimmt. Im Hinblick auf die zusätzliche chemische Beanspruchung durch die Vorhydrolyse hat Vortr. ferner die Schädigung der Celluloseausbeuten durch den von Hornke ausgearbeiteten Reinigungsprozeß für Kartoffelkraut²⁾ geprüft. Bestimmung der Zellstoff- bzw. Celluloseausbeute an den verschiedenen Stufen der Krautaufbereitung ergab, daß durch die stufenweise Reinigung keinesfalls eine Schädigung, sondern tatsächlich eine Konzentratbildung erfolgt. — Anwendung des Chlorsulfatverfahrens auf andere cellulosehaltige Stoffe, wie Schilf, Rapsstroh, Maisstroh, Hopfenholz, Esparto, Bambus und Eukalyptus, führte zu Zellstoffen mit durchweg hohem α -Gehalt bei im allgemeinen niedriger Holzgummizahl, auch bei Materialien, deren Zellstoff ohne Vorhydrolyse einen hohen Holzgummiwert besaß. Der Aschegehalt wird zwar durch die Vorhydrolyse herabgedrückt, bleibt aber in vielen Fällen noch zu hoch. Versuche, ihn entweder durch eine nach der Hydrolyse eingeschaltete saure Behandlung mit SO₂-Wasser oder stark verdünnter Flüssigsäure herabzusetzen oder besser durch eine Kombination von beiden bzw. von HCl und Flüssigsäure gleichzeitig mit der Vorhydrolyse, haben schon recht befriedigende Ergebnisse geliefert. — Zwecks Durchführung von Vergleichsversuchen über die Druckkochung mit verdünnten Säuren in Abwesenheit von Metallen wurde ein gläserner Autoklav³⁾ entwickelt, der in einem explosionssicheren Thermostaten eingesetzt, ständig bei 130—170° (über 7 atü) beansprucht, sich ausgezeichnet bewährte. Beim Arbeiten mit alkalischen Flüssigkeiten kann man einer stärkeren Korrodierung der gläsernen Autoklavenwandung durch Alkali dadurch begegnen, daß man vorher die betreffende alkalische Flüssigkeit mit Glaspulver aus demselben Glas (Jenaer Geräteglas) behandelt.

Aussprache: Dr. Franz: Das Chlorsulfatverfahren steht vor der Einführung in den großtechnischen Prozeß. — Dr. Koch: Die Ausführungen des Vortr. stehen in einem gewissen Gegensatz zu den Untersuchungen bei der Phrix auf dem Gebiet der Vorhydrolyse. Phrix arbeitet unter Druck mit verdünnter Schwefelsäure, und zwar hauptsächlich mit Kiefernholz und Stroh. — Dr. Correns verweist auf die sehr günstige Beurteilung befreundeter Firmen des

Chlorsulfat-Buchenholzellstoffes und macht gleichzeitig auf die Vorteile aufmerksam, die sich in konstruktiver und korrosionsmäßiger Hinsicht eines wie im vorliegenden Falle drucklos arbeitenden Vorhydrolysierverfahrens ergeben.

Dr.-Ing. H. Rauch: Untersuchung über Koagulation und Verstreckung bei Viscosefasern.

Der Verzug $\eta =$ Abzugsgeschwindigkeit Ve/Ausspritzgeschwindigkeit Va hängt außer von Ve und Va von Cellulose- und Alkaligehalt der Spinnlösung, der Reife, dem Polymerisationsgrad der Cellulose, der Zusammensetzung des Koagulations- oder Fällbades, ferner von der Spinnanordnung ab. Bei zu hohen Werten von η , treten infolge des Zubackens bzw. Wiederöffnens einzelner Düsenbohrungen Unregelmäßigkeiten im Spinnvorgang auf. Untersuchungen über den Einfluß der Größe des Verzuges beim Spinnen von Viscosefäden gleichen (Anwendung von Düsen gleicher Lochzahl, aber verschiedener Lochweite) und verschiedenen Titers in ein Müllerbad und in verschiedene andere Fällbadtypen auf die mechanischen Eigenschaften der Faser ergaben, daß sich ein Verzug < 1 bei der üblich nachfolgenden Verstreckung zwischen 2 Galetten wesentlich vorteilhafter auswirkt, als ein solcher darüber, und zwar insofern, als die mit steigender Verstreckung zwischen Düse und 1. Galette verbundene Festigkeitszunahme nicht auf Kosten der Dehnung erfolgt, sondern vielmehr mit einer Dehnungszunahme verbunden ist. Die Frage, ob diese gleichzeitige Verbesserung dieser textilen Daten allein in der Natur des Verzuges oder in den feineren Düsenbohrungen zu suchen ist, kann noch nicht entschieden werden.

Prof. E. Waldschmidt-Leitz, Prag: Enzymatische Analyse der Eiweißstruktur.

Die beobachteten ganzzahligen Verhältnisse, gemessen an der Bildung freier Amino- oder Carboxylgruppen, für den Wirkungsbereich der einzelnen proteolytischen Enzyme deuten darauf hin, daß in den langen Peptidketten der Proteine von 50 oder 100 oder mehr Aminosäureresten die verschiedenen Aminosäuren nach bestimmten, periodisch wiederkehrenden Prinzipien angeordnet sind. Die Trennung des beim Abbau eines Clupeinabkömlings, des sog. Clupeans, durch Trypsin erhaltenen Peptidgemisches mit nahezu quantitativer Ausbeute in 4 Fraktionen mit verschiedenem Gehalt an Amino-N gelang durch wiederholte chromatographische Adsorption unter Verwendung der Bleicherde Filtral-Neutrol, bei der die Adsorption der Peptide an einer Aufhellung der Erde erkennbar ist. Das bei erschöpfernder Einwirkung von Trypsin auf Clupein erhaltene Gemisch von Spaltprodukten konnte schon durch einmalige Adsorptionsvorläufe mit 99%iger Ausbeute in 3 durch Adsorption nicht mehr weiter zerlegbare Fraktionen mit verschiedenem und konstantem Gehalt an Amino-N und den Quotienten N:NH₂ wie etwa 17,9 bzw. 5 bei in dieser Reihenfolge abnehmender Adsorbierbarkeit getrennt werden. Die 3 Fraktionen aus Clupein finden sich, wenn auch in veränderter Ausbeute, auch im Abbaugemisch des Clupeans; letzteres liefert aber noch eine weitere Fraktion mit dem Quotienten N:NH₂ = etwa 13. Für die Höhe des Quotienten in den einzelnen Fraktionen ist offenbar der Arginin gehalt maßgebend, und die Aufteilung der Peptide erfolgt nach dem Argininhalt, d. h. für die Adsorbierbarkeit ist die Häufung basischer Reste bestimmend, wie auch Modellsversuche von Turba an Arginin, Lysin und Histidin bestätigen, die entsprechend ihrer in dieser Reihenfolge abgestuften Basizität auch eine abgestufte Adsorbierbarkeit an Bleicherden und Eluierbarkeit aus den Adsorbaten aufweisen. Hierauf läßt sich ein rasches und quantitatives Verfahren zur Trennung und Bestimmung dieser 3 Aminosäuren gründen. Unter Verwendung einer bestimmten Tonerdesorte als Adsorbens gelang es Turba ferner, auch das Gemisch von Monoaminoäuren und von Dicarbonsäuren durch chromatographische Adsorption quantitativ voneinander zu trennen, und zwar nicht nur die Dicarbonsäuren einerseits, Asparaginsäure und Glutaminsäure, von den Monoaminoäuren andererseits, sondern auch die einzelnen Vertreter beider Körperfamilien untereinander. — Auf Anregung von Franz wurde die neue Adsorptionstechnik verbunden mit der Methode des enzymatischen Abbaus zur Klärung der Frage nach der Bindungsart des Formaldehyds und anderer vernetzender Agentien in gehärteten Caseinfasern herangezogen, und es wurden in der Hitze oder in der Kälte mit Formaldehyd behandelte Caseinfasern, ferner Caseinfasern, bei denen der Formaldehyd teilweise wieder abgespalten war, sowie mit Chinon behandelte Caseinfasern untersucht. Die heiß mit Formaldehyd gehärtete Faser wird durch Trypsin-Erypsin gar nicht angegriffen. Die Spaltung der übrigen formaldehydgehärteten Fasern ließ sich bis zum nämlichen Spaltungsgrad durchführen; die der Chinonfaser ging dagegen beträchtlich darüber hinaus, blieb jedoch auch unvollständig. Aufarbeitung der anfallenden Endprodukte der tryptisch-eryptischen Spaltung der spaltbaren Formaldehydfasern durch Adsorption an Filtral-Neutrol führt zu der Vorstellung, daß der Aldehyd die Vernetzung der Ketten ausschließlich durch Reaktion mit dem Wasserstoff von Peptidbindungen herbeiführt, und zwar scheint nur jede zweite Peptidbindung in den Ketten mit dem Aldehyd zu reagieren. Bei der heiß gehärteten, durch Trypsin nicht spaltbaren Caseinfaser sind dagegen wahrscheinlich auch die Diaminoäuren, entweder mit ihren freien basischen Gruppen oder aber mit dem Peptid-Wasser-

¹⁾ Vgl. Correns, diese Ztschr. 54, 363 [1941].

²⁾ Vgl. ebenda S. 364.

³⁾ Vgl. dazu den demnächst in Chem. Tech. erscheinenden Aufsatz von P. Schorning.

stoff, an der Bindung des Formaldehyds beteiligt. Diese Beteiligung der Diaminosäurereste an der Vernetzung der heiß gehärteten Faser hebt also offenbar die Spaltbarkeit durch Trypsin auf; dagegen wird die heiß gehärtete Faser durch Papain glatt gespalten. — Im Gegensatz zu den tryptischen Spaltprodukten der Formaldehydfaser finden sich unter denjenigen der Chinonfaser solche mit ausgesprochen saurem Charakter, die an Tonerde leicht adsorbierbar sind. Wahrscheinlich erfolgt die Bindung des Chinons an Casein nur über die freien Aminogruppen.

Dr. E. Franz, Dr. K. Riederle, Dr. F. Fleischmann und Dr. W. Winkler, Zellwolle- und Kunstseide-King Schwarz-Berlin: Zur Gewinnung synthetischer Fasern aus Proteinen und proteinähnlichen Körpern. I. Einbau von Brücken in Eiweißfasern.

Unter Berücksichtigung des gegenwärtigen Standes der Technik ergeben sich für die Weiterentwicklung der synthetischen Eiweißfasern folgende Problemstellungen: 1. Zweckmäßige Wahl des Ausgangsmaterials unter Prüfung der Voraussetzungen, die eine Eiweißgattung zur Fasersynthese besonders geeignet erscheinen lassen; 2. systematische Untersuchungen über die Auswirkung chemisch veränderten Eiweißes auf die Spinnlösung, die Spinnbedingungen und die Nachbehandlung; 3. Beseitigung der Nachbehandlung der Eiweißfaser mit Formalin bei 70° und damit Überführung der an sich diskontinuierlichen Arbeitsweise in eine kontinuierliche; 4. Ersatz des Formalins durch andere chemische Verbindungen, die dem Eiweißmolekül erhöhte Stabilität zu verleihen vermögen. — Was die Wahl des Ausgangsmaterials anbetrifft, so wurde in der Erwägung, daß mit steigendem Molekulargewicht des Ausgangsproteins eine Verbesserung der technologischen Daten der Kunstfaser zu erwarten ist, von Leinhos und Knapp ein Verfahren ausgearbeitet, um an Stelle des nach Ferretti hergestellten Textilcaseins Labcasein zu verwenden, das etwa das doppelte Molekulargewicht besitzt und auch ein gegenüber dem Textilcasein verändertes kolloidchemisches Verhalten und wesentlich gesteigertes Reaktionsvermögen aufweist. — Als erster Versuch, durch chemische Reaktion des Proteins in der Spinnlösung auf die textile-technologischen Eigenschaften der Kunstfaser einzutreten, ist die von Knapp und Leinhos entwickelte Thiozellfaser anzusehen. Wahrscheinlich spielt sich die durch Zugabe von CS₂ zur alkalischen Spinnlösung herbeigeführte Reaktion unter Einbau von S in das Proteinmolekül nur an den freien Aminogruppen des Arginins und Lysins ab; weitere Reaktionen ähnlich der Einwirkung des Formaldehyds auf den Peptid-N unter Bildung von Methylenverbindungen scheinen dagegen nicht aufzutreten. Als Folge des Einbaus einer NH-CS-NH-Brücke zwischen den wenig oder gar nicht orientierten Peptidketten des Caseins ist eine Verfestigung des Strukturgefüges und damit ein günstiger Einfluß auf die textile-technologischen Werte der Faser zu erwarten, und tatsächlich zeigt die geschwefelte Labcaseinfaser gegenüber normal versponnenen Fasern aus Lab- oder Textilcasein eine deutliche Steigerung der Trocken- und Naßfestigkeit. Die durch das Einbringen von CS₂ geschaffene NH-CS-NH-Brücke ist jedoch nicht kochbeständig. — Im Verlauf der mit Fleischmann und Winkler durchgeföhrten Untersuchungen wurde jedoch eine Anzahl von Verbindungen aufgefunden, die ebenfalls nur mit den freien NH₂-Gruppen des Arginins und Lysins reagieren, wobei in den meisten Fällen sogar eine erhöhte Beständigkeit der eingetretenen Bindung gegen Hydrolyse festgestellt wurde. So werden durch Zusatz von 1% Benzochinon zu einer alkalischen Spinnlösung sowohl die Eigenschaften der Lösung als auch der daraus gesponnenen Fäden erheblich verändert. Insbesondere sind die herabgesetzte Quellung der noch nicht mit Formalin in Berührung gekommenen Fäden, die starke Zunahme der Elastizität des Fadens sowie die bemerkenswerte Verfestigung des Spinnkabels und seine erhöhten Verstreckungsmöglichkeiten von wesentlicher technischer Bedeutung. Das Chinon ist dabei wahrscheinlich mit dem Eiweiß nach Art des Dianilidochinons verknüpft, wobei die Reaktion wieder auf die freien primären Aminogruppen beschränkt ist. Bei gleichzeitigem Zusatz von Oxydationsmitteln (K₂Cr₂O₇), die den bei der Reaktion abgespaltenen Wasserstoff unschädlich machen, kann an Chinon gespart und der durch reine Chinonbehandlung erzielte Effekt noch erheblich übertroffen werden. Die unter Zusatz von 1% Chinon gesponnenen Fasern zeigen im trocknen und nassen Zustand wesentlich höhere Festigkeitswerte, und das Verhalten der Bruchdehnung gleicht weitgehend demjenigen der Wolle. Durch bloßes Einspinnen von Chinon wird allerdings noch keine absolute Kochfestigkeit erreicht. Wird jedoch eine mit Formalin bei 30° vorgehärtete Faser in Gegenwart von Chinon und geeigneten Oxydationsmitteln 15 min auf 100° erhitzt, so wird ein Material erhalten, das neben verbesserten textile-technologischen Eigenschaften praktisch eine 100%ige Kochbeständigkeit aufweist. — Nach Versuchen mit Fleischmann ist eine aus alkalischer Labaseinlösung unter Zusatz von 0,5—1% Naphthol AS gesponnene und nur im Schneidbad gehärtete Faser kochfest und somit einem bei 70° mit Formalin nachgehärteten Material gleichwertig. Durch Verwendung mit Naphthol AS versetzter Spinnlösungen ist es also möglich, die diskontinuierliche Formalinhärtung bei 30° und 70° zu einem Prozeß zusammenzufassen. Durch gleichzeitige oder ausschließende Einwirkung von diazotierten Farbstoffen läßt sich ferner eine gefärbte Faser mit gesteigerten Festigkeitseigenschaften erhalten. Die durch den Einbau von Naphthol AS bewirkte Koch-

Beständigkeit einer kalt fixierten Faser läßt sich mit einer Salzbildung nur schwer erklären, dürfte vielmehr ebenso wie das Verhalten der geschwefelten oder mit Chinon behandelten Faser auf Brückenbildung zwischen benachbarten Peptidketten zurückzuführen sein. Vortr. erörtert ein Schema, bei dem die Brückenbildung einerseits durch die in 2-Stellung des Naphthalinkerns befindliche OH-Gruppe unter Salzbildung mit einer freien NH-Gruppe des Arginins erfolgt und andererseits durch Reaktion der in 3-Stellung befindlichen CONHC₆H₅-Gruppe mit einer der freien NH₂-Gruppen der Diamino-säure eingeleitet wird; ob im letzteren Fall ebenfalls nur eine Salzbildung oder doch eine Kondensation unter Abspaltung von Anilin eintritt, konnte noch nicht entschieden werden. — Im Hinblick auf die Möglichkeiten eines Ersatzes der Formalinbehandlung bei 70° durch neue Nachbehandlungsmethoden erörtert Vortr. die bei der Formalinhärtung der Caseinfasern bei 30° und 70° bei verschiedenem pH ablaufenden Vorgänge. Der Härtung bei 30° liegt wahrscheinlich eher eine Blockierung der freien wasserlösend wirkenden NH₂-Gruppen der Diamino-säuren unter Bildung von Methylenverbindungen bzw. Schiffsscher Basen als eine Brückebindung zugrunde, die erst bei 70° auftritt. Die Tatsache, daß die alleinige Formalinbehandlung bei 70° keine befriedigende Härtung ergibt, wäre dann darauf zurückzuführen, daß bei erhöhter Temperatur ohne vorhergehende Blockierung der freien NH₂-Gruppen der Diamino-säuren diese ebenfalls unter Bildung von Methylenbrücken reagieren und damit zu einer übermäßigen Vernetzung des Eiweißmoleküls führen. Gestützt wird die Vorstellung über die Erzielung der Kochfestigkeit unter Bildung von Methylenbrücken bei 70° durch das Verhalten „kalt fixierter“ Caseinfasern gegen Diazoniumverbindungen. Werden in einem Formalinbad 12 h bei 30° vorgehärtete Caseinfasern unter den normalen Bedingungen der Reaktion Phenol-Diazonium-Verbindungen der Einwirkung von tetrazotiertem Benzidin ausgesetzt, so wird nach Beobachtungen gemeinsam mit Winkler das Fasermaterial analog einer Formalinbehandlung bei 70° kochfest und weist außerdem eine erhebliche Verbesserung seiner technologisch-mechanischen Konstanten auf. Offenbar reagiert das tetrazotierte Benzidin sowohl mit Tyrosin als auch mit Histidin unter Bildung von Azokörpern, und je nachdem, ob die Reaktion im sauren oder alkalischen Medium vor sich geht, wird mit Mono- oder Diazoverbindungen des Histidins zu rechnen sein. Für die Auffassung, daß hierbei nicht nur kupplungsfähige Stellen derselben Aminosäurekette, sondern mindestens teilweise auch die Histidin- und Tyrosinmoleküle benachbarter Peptidketten unter Bildung von Querverbindungen in Reaktion treten, spricht das Verhalten diazotierter Körper, die nur einseitig zu kuppln vermögen. So bleibt bei Verwendung von diazotiertem Anilin der bei tetrazotiertem Benzidin beobachtete Effekt der Kochbeständigkeit und des Anstiegs der textile-technologischen Daten aus. Die dem Benzochinon strukturell nahe verwandten Verbindungen aus der Klasse der Chinon- und Ketofarbstoffe, wie Alizarinschwarz R, Naphthomelan SB, Alizarindunkelgrün, Chromotropsäure und Alizarin, machen gleichfalls die im Schneidbad vorgehärtete Caseinfaser unter geeigneten Bedingungen ohne vorhergehende Formalinbehandlung bei 70° kochfest. Für die Technik des Färbens synthetischer Eiweißfasern ergibt sich daraus die Möglichkeit, das Färben bei Auswahl geeigneter Farbstoffe direkt im Anschluß an das Schneidbad, d.h. ohne Formalinbehandlung bei 70°, vorzunehmen und dabei gleichzeitig eine wesentliche Verbesserung der Qualität des gefärbten Fasermaterials zu erzielen. Die zum Färben kalt fixierter Caseinfasern geeigneten Farbstoffe umfassen dabei nicht nur Verbindungen, deren chinoides System durch die in 1,6 befindlichen CO-Gruppen gebildet wird, sondern ein analoger Effekt tritt auch bei Verbindungen ein, deren chinoides System durch die Gegenwart von —NH- bzw. —NOII-Gruppen hervorgerufen wird, ferner Nitrosofarbstoffe, Säurefarbstoffe der Anthrachinonreihe und die durch Oxydation von primären aromatischen Mono- und Diaminen gebildeten Farbstoffe. Schließlich geben auch ganz einfache Ketoverbindungen, wie o-Diacetyl-benzol, Acetylacetone, Oxalylchlorid und Phenylglyoxal, die durch Formalinbehandlung bei 70° erzielte Kochbeständigkeit ebenfalls. Die Mehrzahl der für den Einbau von Brücken geeigneten Verbindungen verleiht allerdings dem Fasergut durch die Anwesenheit reaktionsfähiger ungesättigter Atomgruppierungen mehr oder weniger stark gefärbten Charakter. Nach orientierenden Versuchen in anderer Richtung ist jedoch anzunehmen, daß in absehbarer Zeit auch für die Erzeugung ungefärbten Fasermaterials Wege gefunden werden, die die Mängel der bisherigen Arbeitsweise beseitigen und dem Fasergut einen gesteigerten Gebrauchswert verleihen. Unter bestimmten Voraussetzungen ist es z. B. Leinhos gelungen, Eiweißfasern bei 55° in Gegenwart von Ameisensäure, im Schneidbad behandelt, kochfest zu erhalten, wobei Reißlängen von trocken gekocht 9,3 Rkm und naß gekocht von 4,5 Rkm erzielt wurden.

Doz. Dr. A. Schöberl und Dr. F. Krumey, Würzburg: Über die Einwirkung von Ketonen auf Casein.

Die schonende Ketensierung der Wirkstoffe liefert einen wesentlichen Beitrag zur Klärung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Wirksamkeit und chemischer Konstitution. Da bei allen Proteinen das Gesamtverhalten durch die Anwesenheit und die Zahl freier funktioneller Gruppen, insbesondere von NH₂, OH-, COOH- und SH-Gruppen, zumindest mitbedingt wird, wurde die Ketensi-

sierung der reinen Eiweißstoffe auf breiter Grundlage untersucht. Vortr. berichtet über Ergebnisse bei Casein. Bis jetzt konnten maximal 4,7% Acetyl eingeführt werden, wonit aber der aus der Summe substituierbarer Gruppen zu errechnende Höchstwert noch nicht erreicht sein dürfte. Die Casein-Acetylierung erfolgt am besten in alkalischer Lösung. Unter Zugrundelegung eines Molekulargewichts von 35 000 ergibt sich, daß sich im pH-Bereich 6,6—11,5 Acetylcaseine mit 12—39 Acetyl-Resten im Molekül darstellen lassen, und zwar treten bei pH 11,5 rund 19 N-Acetyl-Reste ein, wobei die freien NH₂-Gruppen praktisch völlig verschwinden. Neben N-Acetyl enthielten die Produkte stets auch O-Acetyl, und zwar war immer etwa die gleiche Zahl von an NH₂ und OH sitzenden Acetylgruppen anwesend. Wahrscheinlich sind nicht nur phenolische OH-Gruppen durch Keten acetylierbar. Die O-Acetyle werden leicht wieder abgespalten, dagegen zeichnet sich die N-Acetyl-Bindung durch eine außerordentliche Festigkeit aus. Die durch die NH₂-Acetylierung eingeführte Peptidbindung ist gegenüber Natronlauge stabiler als ein Teil der nativen Peptidbindungen des Caseins. Modellversuche über die Hydrolyse von N-Acetyl-glutaminsäure, O,N-Diacetyltyrosin und Acetyl-milchsäure bestätigen die bei Casein gemachten Feststellungen. Die hohe Festigkeit der N-Acetyl-Bindung des Acetyl-caseins dürfte dies Material für Untersuchungen, die mit der Frage der Eiweißfaserherstellung im Zusammenhang stehen, geeignet machen. Die Änderungen der Eigenschaften von Acetylcasein gegenüber dem Ausgangsmaterial sind bisher noch nicht systematisch bearbeitet worden. Es lassen sich aus Acetylcasein in üblicher Weise Fasern spinnen. Die Produkte mit dem höchsten Acetyl-Gehalt erfordern jedoch, wahrscheinlich infolge des stark erhöhten sauren Charakters, zur Auflösung etwa das Doppelte der sonst bei der Caseinfaserherstellung verwendeten NaOH-Mengen; Acetylcaseine mit geringerem Acetyl-Gehalt sind in Natronlauge nicht löslich, sondern nur mehr oder minder quellbar.

Aussprache zu den Vorträgen Waldschmidt-Leitz, Niederle und Schöberl: Prof. Skita fragt, ob die Arbeitsrichtung von Prof. Waldschmidt-Leitz eine andere Einwirkung des Formaldehyds auf die NH₂-Gruppe in Betracht zieht. — Prof. Waldschmidt-Leitz: Einwirkung des Formaldehyds auf die NH₂-Gruppe ist nicht nachzuweisen. — Dr. Franz: Während bisher nicht die geringsten Untersuchungen über die Veränderung textiler Eigenschaften von Wollfasern beim Färben von den in- und ausländischen Farbenfabriken gemacht wurden, haben wir gezeigt, daß zwischen Faser und Farbstoff bzw. Gerbstoff Reaktionen auftreten, die die technologischen Eigenschaften des zu behandelnden Gutes recht merkbar beeinflussen. Bei dem Einbau von Brücken ist die Länge der Brücke maßgeblich, z. B. für die Quellung. Infolgedessen finden sich Unterschiede zwischen einem Chromleder und einem Formaldehydleder und einer Buchenlohebehandlung. Ähnliches gilt für die unterschiedliche Gebrauchsfertigkeit von chromierter und küpfengefärbter Wolle. — Prof. Weygand weist auf die Anfärbarkeit von Mikroschnitten hin. Mit den üblichen Farbstoffen erfaßt man das Eiweiß nicht ganz. Mit Ninhydrin erhält man dagegen eine Blaufärbung, die zu ihrer Bildung Aminogruppen braucht. Die Formel des entstehenden Farbstoffs ist niedermolekular. Das Ninhydrin hat die Eigenschaft, formaldehydgehärtete Schnitte, allerdings in der Wärme, noch anzufärben. Nach den Ausführungen von Waldschmidt-Leitz läßt offenbar Formaldehyd Aminogruppen frei, an die das Ninhydrin heran kann. Im Gegensatz dazu werden die mit Formaldehyd gehärteten Schnitte vom Orthodiacetylbenzol nicht mehr angefärbt. Es könnte sein, daß die Formaldehydhärtung nicht vergleichbar ist mit der Härtung von Mikroschnitten. — Prof. Künzler: Es fällt sehr schwer anzuschauen, daß die freien Aminogruppen nicht reagieren. In eigenen Versuchen wurde immer wieder gefunden, daß nach der Einwirkung von salpetriger Säure das Formaldehydbindungsvermögen abnimmt. — Dr. Franz: Casein konnte im großtechnischen Verfahren teilweise desaminiert und dabei Fasern von günstigen Eigenschaften erhalten werden, jedoch erst, nachdem durch Formaldehyd die entsprechenden Querverbindungen geschaffen sind. — Prof. Schöpf hat festgestellt, daß Aminogruppen im neutralen Medium, ebenso im pH-Bereich nahe sauer, also schwach sauer, ganz sicher aber bei pH 4—7 augenblicklich mit Formaldehyd reagieren, und zwar nur bis zur Stufe NHCH₂OH eine äußerst lockere Bindung eingeht. Eine Wasserspaltung zur Schiffsschen Base tritt nur mit Überschuß an Formaldehyd ein, ebenso ist von Schiffsscher Base aus Einlagerung zur Methyolverbindung möglich. Wenn Vortr. keine Formaldehydgruppe an freien NH₂-Gruppen gefunden hat, so muß man schließen, daß die eingetretene Formaldehydreste wieder abgespalten sind, was durch kalte Wäsche möglich erscheint. So ist es wohl zu erklären, daß die hier untersuchten Fasern an den basischen Aminogruppen keinen Formaldehyd haben, während die CONH-Gruppen interessanterweise irreversibel zu reagieren scheinen, so daß sie erst beim Kochen mit Säure abgespalten werden können. — Prof. Skita: Die Hauptmenge von Formaldehyd geht wahrscheinlich an Aminogruppen, gibt aber labile Bindungen von geringerer Stabilität. — Dr. Franz: Es ist sicher, daß man bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen pH-Werten verschiedene Reaktionen erhält. Wegen dieses Einflusses von pH kann man nicht unbedingt alle Anschauungen, die man bei der Formaldehyd-Gerbung gewonnen hat, auf die Härtung der Caseinfaser übertragen. — Kratky:

Es lassen sich noch zwei Hinweise dafür geben, daß in den Eiweißstoffen die Aufeinanderfolge der Aminosäure keine statistische, sondern — im Sinne der vom Vortr. vertretenen Auffassung — eine gesetzmäßige, regelmäßige ist: 1. die von Svedberg festgestellte einheitliche Molekülgroße vieler löslicher Eiweißkörper; 2. die Auffindung von „Überperioden“ bei faserförmigen, gewachsenen Eiweißstoffen, z. B. gewisse Schnen. Außer den Reflexen, die einem kleinen, nur wenige Aminosäurereste enthaltenden Elementarkörper entsprechen, haben amerikanische Forscher Reflexe festgestellt, die einer Periode in der Größenordnung von 500 Å in Richtung der Faserachse (= Richtung der Polypeptidkette) entsprechen. Dies bedeutet, daß sich eine bestimmte Gruppierung von Aminosäuren nach 500 Å wiederholt, entsprechend etwa 100 oder 150 Aminosäureresten. Ob der hauptvalenzmäßige Zusammenhang nach 500 Å unterbrochen ist und ein neues „Molekül“ mit gleicher Anordnung der Aminosäuren beginnt, oder ob in einem sehr viel größeren Molekül eine gesetzmäßige Aufeinanderfolge von der Periodenlänge etwa 500 Å vorliegt, läßt sich dabei zunächst nicht entscheiden.

Zu diesen Themen wurde von Doz. Dr. Schöberl, Würzburg, auf Anregung von Dr. Franz eine Arbeit durchgeführt, die zwar nicht vorgetragen wurde, jedoch im Beiheft ausführlich wiedergegeben, und daher kurz referiert wird:

Doz. Dr. A. Schöberl u. Dr. H. Wolff, Würzburg: Über Paracasein, seine Darstellung aus Labcasein und seine Verwertbarkeit zur Erzeugung von Proteinfasern.

Paracasein entsteht aus Casein durch Einwirkung des Labferments und ist durch ein schwer lösliches Calciumsalz, das Labcasein, ausgezeichnet. Zur Darstellung dürfte für praktische Zwecke die Essigsäurebehandlung von Labcasein am zweckmäßigsten sein. Die Säureeinwirkung kann durch Aschebestimmungen leicht überprüft werden, die Reinigung erfolgt durch Umfällung aus neutraler oder schwach alkalischer Lösung mittels Säure. Die Spinnversuche wurden nach Erfahrungen bei Verwendung von Säurecasein durchgeführt; sie ergaben, daß auch das Paracasein zur Herstellung von Fasern geeignet ist. Sie sind nach der Kochprobe vorerst noch hart und brüchig; doch liegen ja auch noch keine systematischen Untersuchungen vor, um die Eigenschaften dieser Fasern zu verbessern.

Prof. Schiebold, Leipzig: Struktur-Modell für Eiweiß⁷⁾.
(Referat fehlt.)

Ing. Theissen, Spinnstoffwerk Glauchau: Herstellung rauher synthetischer Fasern.

Vortr. berichtet über die in Glauchau unternommenen Versuche, Fasern mit rauher, schuppenähnlicher Oberflächenstruktur ohne Beeinträchtigung der textilen Werte herzustellen. Das ausgearbeitete Verfahren besteht darin, die Fasern unmittelbar nach dem Spinnprozeß, während sie sich noch in hochgequollenem Zustand befinden, mit einer Lösung zu behandeln, die gleichzeitig Cellulose und zur Gasbildung befähigte Stoffe enthält, und dann in einem weiteren Bade die Abscheidung der Cellulose bei gleichzeitiger Gasentwicklung zu bewirken. Die Cellulose scheidet sich dabei in Form einzelner schuppenartiger Erhöhungen oder eines durch zahllose eingeschlossene Gasblasen zwischen ursprünglichem Faden und Filmhaut aufgebauten Häutchen ab, und der fertige Faden weist wegen der schuppenartigen Ansätze auf der Oberfläche und wegen des Luftgehalts zwischen Grundfaser und Überzug hohe Spinn-, Filz- und Walkfähigkeit und gute Wärmehaltung auf. Größe und Zahl der „Schuppen“ und der eingeschlossenen Gasblasen können je nach dem Verwendungsgebiet in weiten Grenzen variiert werden. Ferner ist es möglich, mit der Cellulose zusammen Proteine, Kondensationsprodukte, Mattierungsmittel und Farbstoffe festhaftend niederzuschlagen.

Aussprache: Dr. Franz: Die festgestellte Gebrauchswertverhöhung beruht auf einer gleichmäßigen Durchmischung von Fasern verschiedener Titer. Normalerweise tritt Entmischung bei Zellwolle mit Wolle ein. Hier haben die Untersuchungen eine gleichmäßige Durchmischung ergeben, so daß ein guter Filz erhalten wird. — Auf eine Frage von Prof. Weygand erwidert Vortr., daß der Überzug beim Waschen festhaftet. Die Filze, die hergestellt sind, haben noch dieselbe Oberflächenstruktur wie die vorherige Faser. — Prof. Weltzien: Wenn sich festsitzende Filme um die Faser bilden, dann verbindet sich möglicherweise dieser Film mit der Nachbarfaser, es findet also eine Verklebung statt. — Dr. Franz: Die Verklebung der Finzelfasern ist eine Frage der Konzentration der die Oberflächenschicht bildenden Viscose. — Vortr.: Bei der Reaktion entsteht eine starke Gasbildung, die überall die Fäden auseinanderführt und Verklebungen verhindert. — Dr. Voigt: Die Avivage muß der veränderten Oberfläche angepaßt sein. Ist nicht eine Erhöhung der Romaine eingetreten? — Vortr.: Die Romaine liegt vollkommen normal, desgl. der Käunlingsanteil. — Dr. Voigt fragt, ob die hergestellte Faser matter ist. — Vortr.: Die Faser besitzt infolge der Oberflächenstruktur $\frac{1}{4}$ -matten Ton. Selbstverständlich kann man auch der Viscose Mattierungsmittel zusetzen. — Posselt: Hier liegt also ein Verfahren vor, bei dem hervorstehende Schuppen oder Hautteilchen Mattierung erzeugen. Die Einspinnung von Mattierungs-

⁷⁾ Nicht im Beiheft enthalten.

pigmenten bringt immer Festigkeitsverlust. Öl einspinnungen führen jedoch oft zu einer Blasenbildung an der Faseroberfläche.

Dr. Franz: Festigkeitsrückgang ist nicht feststellbar bei Einspinnung geringer Konzentrationen. Es wurde immer festgestellt, daß bei Überschreitung geringer Konzentrationen eine Verringerung der textiltechnologischen Eigenschaften eintritt.

Dr. habil. F. Horst Müller, Leipzig, und Dr. Wallner, Berlin-Zehlendorf (vorgegr. von Dr. Wallner): Vergleichende Untersuchungen an Faserstrukturen mit Hilfe mikroskopischer Abquetschpräparate.

Es wurden mikroskopische Bilder von Fasern gezeigt, die dadurch gewonnen wurden, daß Fasern nach Anquellung in einem geeigneten Quellungsmittel mit Hilfe einer besonderen Presse zwischen Glasplättchen abgequetscht wurden. Derartige Präparate zeigen in Abhängigkeit von der Faserart charakteristische Strukturen. Bei den Naturfasern auf Cellulosebasis findet sich sehr klar der spirale Bau. Die entsprechenden Kunstfasern geben in Abhängigkeit von der Verstreckung strangförmige Aufspaltung mit mehr oder weniger guter Orientierung. Auch der Polymerisationsgrad, die Fällungsbedingungen sowie eine etwaige Härtung der Faser sind im Bild erkennbar. Caseinfasern, in gleicher Weise behandelt, zeigen ebenfalls typische Unterschiede, während vollsynthetische Fasern sich mehr wie eine plastische Masse breitquetschen. Die Versuche wurden in der Zwischenzeit durch polarisationsoptische Bilder ergänzt.

Dr. Eisenhut, Berlin: Übermikroskopische Untersuchungen an Fasern, Schädigung von Fasern).

Im ersten Teil zeigte Vortr. mikroskopische und übermikroskopische Aufnahmen von den verschiedensten Natur- und Kunstfasern. Die Präparation erfolgte nach einer ähnlichen Abquetschmethode wie die der im Vortrag Wallner gezeigten Mikroaufnahmen, nur daß statt Natronlauge Cuoxan-Lösung als Quellungsmittel verwendet wurde. Die Fasern werden hierdurch stark angelöst und lassen sich sehr gut auseinanderquetschen, so daß leicht ausreichend geringe Präparatdicken für übermikroskopische Untersuchungen erreicht werden können. Auch bei diesen Aufnahmen ist deutlich die komplexe Struktur der Naturfasern im Verhältnis zu der wenig oder gar nicht ausgebildeten Struktur von Kunstfasern zu erkennen. Die übermikroskopischen Aufnahmen führen zum gleichen Schluß. Bei den Kunstfasern werden Abhängigkeit der Zerteilungsart von Polymerisationsgrad, Koagulationsbedingungen und Verstreckung kuiz gestreift. Bei Naturfasern wird aus den Aufnahmen auf das Vorhandensein einer Kitsubstanz geschlossen, die die Fibrillen zusammenhält. Schließlich wird noch die Quellung von Fasern in Glyeerin übermikroskopisch in Ergänzung bekannter Röntgenuntersuchungen beobachtet.

Weiterhin wurde die Schädigung von Fasern durch Bleiche oder Wäsche behandelt. Die Schädigung wird durch Messung des Polymerisationsgrades bestimmt, jedoch als Schädigungsfaktor eine bestimmte Funktion des Polymerisationsgradabbaues gewählt. Erst hierdurch wird es möglich, die Schädigung von Fasern mit verschiedenem Anfangspolymerisationsgrad zu vergleichen. Es folgen einige Zahlenangaben für gewisse bei verschiedenen Bleich- und Waschmitteln gemessene Schädigungswerte. Schließlich wurde der Einfluß des Quellungs- bzw. Entquellungszustandes auf die Schädigung diskutiert und darauf hingewiesen, daß reproduzierbare Ergebnisse nur erhalten werden können, wenn die Fasern einer bestimmten gleichmäßigen Vorbehandlung unterworfen worden sind.

RUNDSCHEIN

Die Einwirkung elementaren Fluors auf Benzol in der Dampfphase haben N. Fukuhara u. L. A. Bigelow untersucht, wobei ein Gemisch aus F_2 , C_6H_6 und N_2 , meist im Vol.-Verhältnis 4:1:2, über Kupfergaze (bei ~90°) geleitet wurde. Nachstehende Verbindungen konnten durch fraktionierte Destillation isoliert werden: CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} , C_5F_{10} , C_6F_{12} (beste Ausbeute), C_6HF_{11} und $C_{12}F_{22}$ (F : 19°–21°, Kp. 90:90%). Die vier letzten genannten sind vermutlich Decafluorocyclopentan, Dodeca- und Undecafluorocyclohexan, sowie Di-undecafluoro-cyclohexyl. Aromatische Fluorverbindungen entstanden nicht. — (J. Amer. chem. Soc. 63, 2792 [1941].) (11)

Die Darstellung sekundärer und tertiärer Lithiumalkylverbindungen gelingt nach H. Gilman, F. W. Moore u. O. Baine durch Umsetzung der Alkyhalogenide, besonders der Chloride mit Li in niedrigsiedendem, von ungesättigten Verbindungen freiem Petroläther (Kp. 28–38°). Die Ausbeute an Isopropyllithium, die in ätherischer Lösung etwa 20% beträgt, wird dadurch auf 75% gesteigert. Die Bereitung von tert. Butyl-Li und anderen sek. und tert. Li-Verbindungen ist in Äther überhaupt nicht möglich, da er von diesen rasch gespalten wird. — (J. Amer. chem. Soc. 63, 2479 [1941].) (12)

Zur Identifizierung carbonylhältiger Verbindungen empfehlen C. F. H. Allen u. J. W. Gates jr. (N-Methyl-β-carbohydrazidopyridinium)-p-toluol-sulfonat, das aus Nicotinsäureäthylester, p-Toluol-sulfosäuremethylester und Hydrazinhydrat leicht darstellbar ist. Die Derivate, erhältlich durch Kochen der Komponenten in

Dr. A. Marschall, Spinnstofffabrik Zehlendorf: Filtrationsuntersuchungen an Viscosen.

Durch Filterwertbestimmung, d. h. Ermittlung der Verstopfungskonstante, wurde der Einfluß folgender Faktoren auf die Filtration von Viscose untersucht: Art des Zellstoffes, Temperatur und Konzentration der Tauchlauge, Zerkleinerung der Alkalicellulose, Einfluß der Hemicellulosen in der Tauchlauge und in der Lösrlauge, Art der Auflösung des Xanthogenats, Schwefelkohlenstoffmenge bei der Sulfidierung, Zusammensetzung der Viscose. Als Filtrierapparat wurde ein etwas handlicherer Apparat als der von der Fachgruppe vorgeschlagene verwendet; ferner wurde durch einen Standard-Barchent filtriert, da die Standardisierung eines solchen Filters erheblich einfacher ist als bei der Verwendung eines 3fachen Filterbelages Nessel-Watte-Batist. Bei letzterer Filterkombination sind jedoch die Unterschiede zwischen dem besten und schlechtesten Filterwert wesentlich stärker als beim einfachen Filter-Barchent. Zur Beurteilung genügte im Gegensatz zur Fachgruppenmethode eine Filtrierzeit von 30 min. Bei der Untersuchung des Einflusses des Zellstoffes auf die Filtrierbarkeit der Viscose ist ferner die Herstellung einer Standardviscose mit hemicellulosehaltiger Lauge der Herstellung nach der Fachgruppenmethode vorzuziehen, weil das Arbeiten mit absolut reiner Lauge eine „Nivellierung“ der Filterwerte ergibt; der Filterbelag Nessel-Watte-Batist hat hier sozusagen eine „innere Reserve“ für bestimmte Viscosen, so daß dabei Unterschiede verwischt werden, die in einem Betrieb auftreten können, dessen Filtration anders geführt wird. Gegen den Hemicellulosegehalt der Tauchlauge ist ein Zellstoff im allgemeinen um so empfindlicher, je schlechter seine Filtration schon bei reiner Tauchlauge ist. Bei Verarbeitung von Zellstoffgemischen (Borregaard-Cellulose und Waldhof-Zellstoff) liefern die Filterwerte den Mischungsverhältnissen parallel. Für einen Zusammenhang zwischen Filtration und Zellstoffanalyse dürften bisher nur wenige Anhaltspunkte gefunden sein. Die Filtration ist eben nicht abhängig von irgendwelchen chemischen Daten, sondern eine Frage des physikalisch-chemischen Zustandes der Cellulose. Ein eindeutiger Zusammenhang konnte bisher nur bezüglich des Aschegehalts ermittelt werden. Daß schon sehr geringe Mengen durch das Filter zurückgehaltener Mineralstoffe eine erhebliche Filtrationsverschlechterung herbeiführen können, wurde durch Versuche an Viscose mit Zusatz kleiner Mengen Kieselgur bestätigt. Der Hauptsache nach sind es aber wohl die nicht vollkommen gelösten Cellulosepartikel, die die Filtration stören. Man kann aber annehmen, daß diese Beeinflussungen durch minimalste Verunreinigungen kommen müssen, da ja für die Filtrationsverschlechterung nicht die Cellulose als solche zu betrachten ist, sondern in ihrem gequollenen Zustande.

Aussprache: Dr. Brennecke: Die Bestimmung des Filterwertes ist weitgehend von der Viscosität abhängig. Eine besondere Bedeutung erhält die Frage dadurch, daß der Betrieb eine eindeutige Angabe über die Filtrierbarkeit der Viscosen erhält, vor allen Dingen dann, wenn es sich um die Feststellung der Wirkung irgendwelcher Zusätze zur Viscose handelt. — Dr. Marschall: Bei der Berechnung des Filterwertes wird in gewisser Hinsicht die Viscosität berücksichtigt. Wenn wir die Tabellen durchsehen, finden wir selbst bei einer Viscosität von z. B. 80' und 40' bei Verwendung von gleichen Zellstoffen einen ungefähr gleichen Filterwert.

Berichtigung.

In dem Vortragsreferat von Fricke, Stuttgart, diese Ztschr. 54, 395 [1941], ist der Vorname falsch angegeben. Statt O. lies R.

absol.-alkohol. Lösung, haben wesentlich höhere Schmelzpunkte als die Dinitrophenylhydrazone. Auch für halogenhaltige Ketone eignet sich das Reagens, weniger für α,β -ungesättigte. Kurze Säurehydrolyse liefert die Carbonylverbindung zurück. Sie kann, ohne isoliert zu werden, in das Dinitrophenylhydrazon übergeführt werden, das zur weiteren Charakterisierung dient. — (J. org. Chemistry 6, 596 [1941].) (37)

Eine neue Methode zur Veresterung gewisser sterisch gehinderter Säuren hat M. S. Newman angewandt. Man löst die Säure in etwa 100%iger H_2SO_4 und gießt die Lösung in den betreffenden Alkohol. Nach wenigen Minuten ist die Veresterung beendet. In ausgezeichneter Ausbeute wurden die Methyl-, Äthyl- und Isopropylester der 2,4,6-Trimethyl-benzoësäure sowie die Methylester der 2,4,6-Triäthyl- und 2,4,6-Triisopropyl-benzoësäure erhalten. Benzoësäure wird auf diese Weise nur in geringem Grad verestert. — (J. Amer. chem. Soc. 63, 2431 [1941].) (13)

Auf der Bildung stabiler Ca- und Cu-Komplexsalze von Trilon A und B (Na-Salze der Nitritotriessigsäure bzw. Äthylenbis-iminodisägsäure) beruht die Wasserenthärtung und Gewebeentkupferung durch Trilon A und B; das wurde schon vermutet und wird jetzt von Pfeiffer u. Offermann bewiesen. Erstmalig hergestellt und untersucht wurden: Die Cu-Komplexsalze von ininoessigsäurem Na, von Trilon A (I), von Trilon B (II), in dem das Cu noch fester gebunden ist als in I (insbes. polarographische Messungen), weil es wegen der Äthylenbrücke in drei Nebenvalenzringen verankert ist, und die I und II entsprechenden, Na-freien