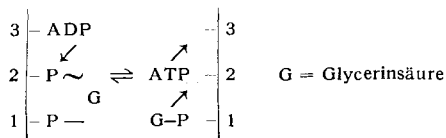


unter Mitwirkung vieler Freiheitsgrade möglich, der die energetische Grundlage der Elektronen-Übertragung gibt. Die Michaelis-Konstanten (Massenwirkungs-Konstante zwischen Fermentaktivität und Bindung) wurde für die verschiedenen Reaktionsteilnehmer der Phosphorylase ermittelt und der Energie-Gehalt der Bindung berechnet.

Phosphat-übertragendes Ferment p <sub>H</sub> 6,9; 25° C		
Reaktionspartner	Michaelis-Konstante (k <sub>M</sub> )	Energie ΔP <sup>0</sup> (Kal/Mol)
Magnesium-Ion .....	2,5 · 10 <sup>-4</sup>	4,9
Adenosin-diphosphorsäure ..	2,0 · 10 <sup>-4</sup>	5,0
Diphosphoglycerinsäure ....	1,7 · 10 <sup>-6</sup>	7,9
Adenosin-triphosphorsäure ..	1,1 · 10 <sup>-4</sup>	5,4
Phosphoglycerinsäure .....	2,0 · 10 <sup>-4</sup>	5,0

Es zeigt sich, daß das Ferment an die Substrate vermutlich durch Wasserstoff-Brücken (ΔP<sup>0</sup> 5 kal) gebunden ist, mit Ausnahme der Diphosphoglycerinsäure, deren Bindungsenergie der einer aktiven Phosphat-Bindung (8 kal) nahe kommt. Durch Verdrängungs-Versuche — unter der Annahme, daß Partner, die auseinander entstehen, um dieselbe Wirkstelle konkurrieren — ließ sich entnehmen, daß ADP und Phosphoglycerinsäure mit Diphosphoglycerinsäure konkurrieren. Es sind also für die vier Partner mindestens drei Haftstellen im Fermentprotein vorhanden, davon zwei für die Diphosphoglycerinsäure, etwa nach



Es ist damit zum ersten Mal experimentell bewiesen, daß Substrate an mehr als einer Wirkstelle des Ferments gebunden werden, eine Tatsache, die bei Substraten mit pseudoasymmetrischem Kohlenstoff-Atom, die interessante Erscheinung bedingt, daß biologisch zwischen den beiden Molekellhälften wohl unterschieden werden kann<sup>1</sup>). J. [VB 402]

## Hauptversammlung des Vereins der Textilchemiker und -Coloristen

vom 1. bis 4. Mai 1952, Bad Neuenahr\*)

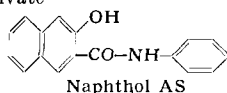
J. B. SPEAKMAN, Leeds: *Neue Fortschritte in der Chemie der Wolle.*

In den ersten Jahren der Wollforschung konzentrierte man sich auf die Schwankungen in der Zusammensetzung der Faser, besonders im Schwefel-Gehalt. Die Anwendung der Sangerschen Dinitrophenylierungsreaktion auf Wolle ergab jedoch eine erstaunliche Gleichmäßigkeit in der Art und Zahl der endständigen Amino-Gruppen bei Wolle und Menschenhaar. Es wurden Glycin, Alanin, Valin, Serin, Threonin, Asparaginsäure und Glutaminsäuren als endständige Aminosäure gefunden. Aus ihrer Summe von 15,4–16,9 Millimole/kg Faser kann man ein durchschnittliches Peptidkettengewicht von 65–59000 ableiten. Behandelt man Wolle mit 1,25 n ClO<sub>2</sub>-Lösung bei 22° fünf Tage und löst den Rückstand in Cupriäthylendiamin-Lösung auf, so findet man osmotisch Molekulargewichte zwischen 12600 und 14700. Die Fraktionierung ergibt Molgewichte bis 35800. Die Plastizität der einzelnen Wollhaare nimmt mit dem Alter der Haarwurzeln ab. Fasern von sekundären Haarwurzeln sind wesentlich plastischer als solche von primären Wurzeln.

Der chemische Mechanismus der Fixierung von gedehnten Wollfasern wurde mit Hilfe von Lysin-Bestimmungen mit 2,4-Dinitrofluorbenzol erneut untersucht und deren Beteiligung an der Querbrückenreaktion mit den Cystein-Gruppen gezeigt. Die formulierten —S—NH-Brücken werden bei der Protein-Hydrolyse zerlegt, wobei primäre Amino-Gruppen und Cystin gebildet werden.

R. LÖWENFELD, Offenbach: *Über Salzbildung und Luftbeständigkeit von Naphthol AS-Produkten.*

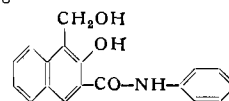
Um die noch nicht entschiedene Frage der Salzbildung der Naphthol AS-Derivate



<sup>1</sup>) Ogston, Nature [London] 162, 963 [1948].

\*) Vgl. diese Ztschr. 64, 370 [1952].

zu klären, wurden potentiometrische Titrations im System Naphthol AS-Natronlauge ausgeführt und gezeigt, daß die folgenden Naphthole: AS, AS-E, AS-RL, AS-VL, AS-TR, AS-LT mit verdünnter Natronlauge Mononatriumsalze bilden. Fügt man Formaldehyd zu, wobei sich nach Neber die folgende Methylol-Verbindung bildet:



so entsteht das Dinatriumsalz in Lösung. Dieser Befund wird auf eine Enol-Umlagerung der Carbonamid-Gruppe zurückgeführt. Durch den Übergang in die zweibasische Form der Naphthol AS-Derivate wird die ursprünglich luftunbeständige Naphthol AS-Grundierung luftbeständig. Für Naphthole wie AS-OL, AS-BI, ASITR, AS-BG, AS-BO, AS-BS, die auch ohne Formaldehyd relativ luftbeständige Grundierungen liefern, wurde gezeigt, daß sie auch ohne die Methylol-Gruppe in der Molekel zweibasisch reagieren. Arylide von heterocyclischen Oxy-carbonsäuren wie AS-LB, AS-BT, AS-SG sind mit wie ohne Formaldehyd nur einbasisch und geben dementsprechend Grundierungen, die mit und ohne Formaldehyd dieselbe Luftbeständigkeit zeigen. Es werden theoretische Möglichkeiten zur Deutung diskutiert, darunter eine Wasserstoff-Brückenbildung zwischen dem phenolischen Hydroxyl- und der Carbonyl-Gruppe.

H. ZAHN, Heidelberg: *Feinbau und Chemie der Naturseide.*

Die Reaktion von Seidenfibrin mit 2,4-Dinitrofluorbenzol führt zu quantitativem Umsatz der Tyrosinphenol-Gruppen, während nur etwa 80 % der Lysin-Reste an der ε-ständigen Amino-Gruppe reagieren<sup>1</sup>). o-Dinitrophenyl-tyrosin wurde aus dinitrophenylierter Seide isoliert. Dieser Dinitrophenyläther wird bei Einwirkung von primären und sekundären Aminen sowie Aminosäuren gespalten<sup>2</sup>). Behandelt man z. B. mit Glycin in bicarbonatalkalischer Lösung (End-pH 9,2) bei 87°, so lassen sich 78 % der Theorie an Dinitrophenylglycin isolieren.

Die bei dinitrophenylierter Seide gefundene Abnahme der Wasserdampfaufnahme und Löslichkeit in Säuren führte zum Studium entsprechender Reaktionen an Wolle. Dinitrophenylierte und mit „Eulan neu“ eulanisierte Wolle erwiesen sich im Eingrübungsversuch in aktiver Gartenerde als wesentlich widerstandsfähiger gegen Bakterienbefall als unbehandelte Wolle<sup>3</sup>). Unter den bisher studierten Reaktionen mit bifunktionellen Verbindungen wurde besonders die Umsetzung mit 1,3-Bischlormethyl-4,6-dimethylbenzol<sup>4</sup>) hervorgehoben, da diese nicht nur die Bakterienbeständigkeit, sondern auch die Alkaliresistenz der Wolle erhöht. Das Prinzip dieses Faserschutzes gegen mikrobiologischen Angriff besteht in der chemischen Modifizierung der Wollproteine (Substitution an Seitenketten-Gruppen durch mono-, bi- oder polyfunktionelle Verbindungen). Z. [VB 392]

## Holztagung

Salzburg, 16.—21. Juni 1952

An dem der Holzchemie vorbehaltenen vorletzten Tag der Versammlung wurden folgende Vorträge gehalten:

K. FREUDENBERG, Heidelberg: *Die Entstehung des Lignins in der Pflanze<sup>5</sup>).*

A. WACEK, Graz: *Faserverfäulung und Faserverklebung.*

Während für Papierblätter nur die Festigkeit in Längs- und Querrichtung eine Rolle spielt, ist für Faserplatten auch die Festigkeit senkrecht zur Blatt-Ebene wichtig. In dieser Richtung wirken nur klebende Kräfte, die um eine Zehnerpotenz schwächer sind als die verfilzenden Kräfte in der Blattebene. Bei der Verfilzung handelt es sich sowohl um die makroskopische Verfilzung der Fasern, wie um die mikroskopische Verfilzung der Fibrillen. Die Verklebung kann als submikroskopische Verfilzung angesehen werden. Von wesentlichem Einfluß sind das Lignin und die Hemicellulosen. Werden letztere entfernt, so ergeben sich schlechtere Festigkeiten. Werden sie nach der Lösung durch Säure wieder ausgefällt, so ergeben sich festere Platten als aus unbehandeltem Holzschliff. Das Lignin wirkt infolge seiner Thermoplastizität nach der Erkaltung stabilisierend auf die Platte. Aus Holzschliff, der von Hemicellulosen und Lignin befreit ist, lassen sich keine Faserplatten mehr herstellen.

<sup>1</sup>) H. Zahn u. A. Würz, Biochem. Z. 322, 327 [1952].

<sup>2</sup>) Versuche mit R. Kockläuner.

<sup>3</sup>) Versuche mit H. Wilhelm.

<sup>4</sup>) W. Kirst, Melliand-Textilber. 28, 169 [1947].

<sup>5</sup>) S. diese Ztschr. 64, 353 [1952].

**TH. KLEINERT**, Lenzing: *Neue Wege der Sulfitablaugen-verwertung.*

Die bekannte Ausfällung des Lignins aus Sulfit-Ablauge mit Kalk läßt sich gegenüber der bis jetzt bekannten Arbeitsweise vorteilhafter gestalten, wenn bei 140–150° gearbeitet wird. 60–70 % werden so in 1 h in leicht filtrierbarer Form gewonnen.  $\frac{2}{3}$  des Schwefels fallen als  $\text{CaSO}_3$  aus. Der apparative Aufwand ist wesentlich geringer als bei der Ablaugen-Eindampfung. Der Wärmeeinwand ist gleichfalls nicht hoch, da die Ablauge mit ca. 100° anfällt und die hineingesteckte Wärme wiedergewonnen und zur Spritdestillation verwendet werden kann. Die Fällungsprodukte sind als wertvolles organisches Düngemittel verwendbar. Sie wirken als basenaustauschende Kolloide, wenn sie vorher mit Säuren aktiviert werden, wobei  $\text{SO}_2$  gewonnen werden kann. Vorteilhaft wird dazu Salpetersäure verwandt. Das entstehende  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  kann zusammen mit den organischen Kalksalzen verwendet werden.

**G. JAYME** und **G. WÖRNER**, Darmstadt: *Neues alkalisches Aufschlußverfahren von Pflanzenstoffen* (vorgetr. von G. Wörner).

Durch alkalischen Aufschluß von Buchenholz unter Zusatz von Natriumhypodisulfit ließen sich in hoher Ausbeute sehr feste und dabei helle und leicht bleichbare Zellstoffe gewinnen. Die lignin-frei gedachte Ausbeute und der Weißgehalt der Zellstoffe stieg mit steigendem Zusatz an Hypodisulfit. Im Gegensatz zu den normalen Sulfitzellstoffen lassen sich diese Zellstoffe ohne Chlordioxyd oder andere Spezialbleichmittel auf sehr hohe Weißgrade bleichen. Die Festigkeiten sind wesentlich höher, als sie sich bisher mit anderen Aufschlußverfahren bei Buchenzellstoffen erreichen ließen.

Aussprache:

**Freudenberg**, Heidelberg: Für die fragliche Verbindung sollte der in die offizielle Nomenklatur eingeführte Namen Dithionit verwendet werden. Bei den verwendeten Aufschlußtemperaturen von 180° in alkalischem Medium dürfte diese Verbindung nicht beständig sein. **Vortr.:** Nach amerikanischen Arbeiten ist das Dithionit in wäßrigem Medium bei 180° beständig. **Klauditz**, Braunschweig: Offenbar tritt nur eine Lignin-Auflösung und kein Hemicellulose-Abbau ein, ebenso wie bei der Behandlung mit Natriumchlorit. **Reiff**, Mannheim: Es ist interessant, daß ein Reduktionsmittel die gleiche Wirkung hat wie das oxydierende Chlorit. **Klauditz**, Braunschweig: Man muß annehmen, daß durch Sulfidierung des Lignins eine Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit eintritt.

**R. RUNKEL**, Hamburg-Reinbek: *Chemische Vorgänge bei der Erhitzung von Holz unter den Verkohlungspunkt.*

Für die bei der Erhitzung von Holz eintretenden chemischen Veränderungen ist sein Wassergehalt ausschlaggebend. Erhitzt man das Holz unter Druck ohne Substanzverlust in einer neu entwickelten Apparatur auf Temperaturen von 140–180°, so tritt unter dem Einfluß des im Holz enthaltenen Wassers zuerst eine Hydrolyse der Holzpolyosen, dann eine Kondensation ein (Thermodyn-Verfahren von **Runkel** und **Jost** DBP. 841 055). Unter Abnahme des Kohlenhydrat-Gehaltes bilden sich kunststoffartige Körper. Das Sorptions-Gleichgewicht der so erhaltenen Stoffe liegt günstiger als bei allen anderen Holzprodukten und entspricht etwa dem der Holzkohle. Alle Festigkeitswerte einschließlich des Elastizitätsmoduls steigen. Für die Plastizierung sind die Polyuronide wichtiger als das Lignin. Demgemäß werden mit Buchenholz bessere Werte erreicht als mit Fichtenholz.

**K. KRATZL**, Wien: *Thermische Behandlung des Holzes mit Wasser.*

In wäßrigem Extrakt von Fichtenholz konnte, im Gegensatz zu früheren Befunden von **Schütz** und **Sarten**, ohne zusätzliche saure oder alkalische Behandlung aromatisches Lignin gefunden werden. Der Nachweis gelang durch Oxydation zu Vanillin und durch Auswertung der Ultrarotspektren. Der Vergleich des Spektrums von schwinggemahlenem Holz mit den Spektren von Polyfuranen einerseits und aromatisch substituierter Cellulose andererseits, ergab das Vorliegen von aromatisch substituierten Kohlenhydraten im Holz. Wird das Holz mit Wasser 20 h auf 150–200° erhitzt, so nimmt das eigentliche, zu Vanillin oxydierbare Lignin stark ab, während gleichzeitig ein methoxyl-haltiges polymeres Phenol-Produkt in erheblich größerer Menge auftritt, als dem Lignin-Gehalt des unbehandelten Holzes entspricht. Es handelt sich dabei um kondensiertes Lignin. Bei der Trockenerhitzung von isoliertem Lignin und von Holz tritt gleichfalls kondensiertes Lignin auf, aus ersterem in wesentlich größerer Menge, als aus dem Holz — ein Zeichen, daß die Kohlenhydrate das kondensationsfähige Lignin schützen.

Aussprache zu den beiden letzten Vorträgen:

**Runkel**, Hamburg: Diese Befunde geben eine Erklärung dafür, warum vorhydrolysiertes Holz nach dem Sulfitverfahren nicht mehr aufschließbar ist. **Sadler**, Wien: Welche Behandlungsverluste treten

bei dem Thermodyn-Verfahren ein? **Runkel**, Hamburg: Bei 180° Behandlungstemperatur beträgt die Ausbeute 95 %. **Klauditz**, Braunschweig: Wie hoch ist der Durchschnittspolymerisationsgrad der Cellulose in dem thermoplastisch behandelten Holz? Durch Zusatz von hydrolysierenden Mitteln könnte der Prozeß gesteuert werden. **Runkel**, Hamburg: Die DP-Bestimmungen sind noch in Arbeit. Bis jetzt wurden absichtlich nur die organischen Säuren im Holz zur Hydrolyse verwendet. Doch kann man auch mit Oxalsäure ausgezeichnete Effekte erreichen.

H. H. [VB 404]

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

Garmisch-Partenkirchen 24.—27. Juni 1952

Auf der wieder außerordentlich zahlreich besuchten Versammlung wurden u. a. folgende Vorträge gehalten<sup>1)</sup>:

**E. HÄGGLUND**, Stockholm: *Sulfitkochen mit Ablaugen-zurückführung.*

Für die Wirtschaftlichkeit der Sulfitablaugen-Eindampfung ist die Konzentration der Ablauge ausschlaggebend. Eine Erhöhung der Konzentration durch Rückführung eines Teils der Ablauge ist nur möglich, wenn die Kochtemperatur auf 115° gesenkt wird. Eine Verlängerung der Kochzeit gegenüber Kochungen mit den üblichen Höchsttemperaturen tritt nicht ein, wenn der  $\text{SO}_2$ -Gehalt erhöht wird (z. B. auf 9,5 %). Gleichzeitig kann wegen der Pufferkapazität der Kalksalze der Ablaugen der  $\text{CaO}$ -Gehalt der Kochsäure erniedrigt werden. Arbeitet man bei den üblichen Kochtemperaturen (ca. 135°), so werden die Kochsäuren bei Rückführung eines Teils der Ablaugen instabil infolge Anreicherung der während der Kochung gebildeten Ameisensäure, die mit schwelliger Säure unter Thiosulfat-Bildung reagiert, das sich seinerseits in Schwefel und Schwefelsäure umsetzt.

**G. JAYME** und **W. LICHT**, Darmstadt: *Einfluß der Sulfidität beim alkalischen Aufschluß von Buchenholz* (vorgetr. von W. Licht).

Der Natriumsulfid-Gehalt der Koehlaugen ist für die beim Sulfit-Aufschluß auftretenden unangenehmen Gerüche verantwortlich, bedingt aber andererseits eine Qualitätssteigerung der Zellstoffe gegenüber der reinen Natronkochen. Beim Aufschluß von Buchenholz ergeben sich bei 20 % Sulfidität die optimale Reißlänge, bei 17 % die optimalen Berstdruckwerte und bereits bei 5 % die optimale Forttreißfestigkeit. Bei dieser Konzentration kann bereits die maximale, lignin-frei gedachte Ausbeute erreicht werden und nahezu der maximale Weißgehalt. Ist auf Geruchsbelästigung Rücksicht zu nehmen, kann man sich demnach auf eine Sulfidität von 5 % beschränken.

**H. LEUGERING**, Mannheim-Waldhof: *Zur Kenntnis der Heißveredelung von Zellstoffen.*

Im Gegensatz zur Kaltveredelung, die im wesentlichen eine Lösungs-Operation ist, treten bei der Heißveredelung chemische Reaktionen ein, die vor allem an den Carbonyl-Gruppen angreifen. Die Erhöhung der  $\alpha$ -Zahl ist bei gegebener Stoffdichte, Cu-Zahl und Behandlungstemperatur, eine Funktion der Alkalikonzentration und der Einwirkungszeit. Diese Zusammenhänge können formelmäßig dargestellt werden. Unter allen Behandlungsbedingungen beträgt der Stoffverlust das Dreifache der  $\alpha$ -Zahl-Erhöhung. Dies hat wahrscheinlich morphologische Gründe.

Aussprache:

**Klauditz**, Braunschweig: Die konventionelle  $\alpha$ -Zahl-Bestimmungsmethode erscheint zur Charakterisierung dieser Reaktionen weniger geeignet als die Bestimmung definierter Reaktionsprodukte, z. B. der gebildeten Saccharinsäuren. **F. Reiff**, Mannheim-Waldhof: Bei 80° dürften sich Saccharinsäuren nur in sehr geringer Menge bilden. **Vortr.:** Exakte kinetische Messungen sind wegen des unklaren Reaktionsverlaufs und der morphologischen Faktoren nicht möglich. **Ogait**, Aschaffenburg: Welche Ausbeuten an Edzellstoffen werden erreicht? **Vortr.:** 38–40 % bez. auf Holz. **Ogait**, Aschaffenburg: Wenn man von Zellstoffen mit höherem Polymerisationsgrad ausgeht, müßten auch höhere Ausbeuten zu erreichen sein. **Wurz**, Hinterberg: Auch bei der Celluloseäther-Gewinnung spielen morphologische Faktoren eine Rolle. Bei hochviscosen Linters sind besondere Methoden notwendig, um eine gleichmäßige Alkalisierung zu erreichen.

**R. BARTUNEK**, Oberbruch: *Über Umsetzung, Quellung und Lösung von Cellulose in Elektrolyt-Lösungen.*

Für das Verhalten der Cellulose in Elektrolytlösungen ist deren Struktur, wie sie sich z. B. in der Hydratbildung ausdrückt, sehr wesentlich. So tritt bei einer  $\text{NaOH}$ -Konzentration von 24 %, die dem höchsten bekannten Hydrat (7  $\text{H}_2\text{O}$ ) entspricht, d. h. mit dem Verschwinden freien Wassers, ein Wechsel im Reaktionsmechanismus des Systems Cellulose-Natronlauge-Schwefelkohlenstoff

<sup>1)</sup> Referate weiterer Vorträge s. Chem.-Ing.-Technik 24, 516 [1952].