

sucht und auf diese Weise eine Methode zur Herstellung eiweiß-
armer Latices entwickelt. Die Verwendbarkeit von Oxalsäure haben
Schoon (INIRO) und *Zeehuizen* (CPV) für die Praxis der
Kautschukbereitung (speziell Crêpefabrikation) geprüft und
brauchbar gefunden. Die gleichen Bearbeiter finden, daß Natrium-
benzoat und ähnliche Salze zur fraktionierten Koagulation
der gelben Fraktion sehr geeignet sind.

Mit dem Koagulum selbst — also dem Hydrogel — beschäftigt
sich *Schoon* (INIRO). Er findet im Hydrogel ausgezeichnete
Wassergehalte, die er aus der Struktur des Koagulums zu
erklären versucht. Dabei setzt er kugelförmige Teilchen voraus,
die bestimmte Packungen einnehmen können. Diese verschiedenen
Kugelpackungen betrachtet er als kolloide Ordnungszustände.
Beim Trockenprozeß hält er Veränderung der Ordnungszustände
für wahrscheinlich. Falls diese Auffassung tatsächlich zu Recht
besteht, würde ein großer Teil der Variabilität in den mechanischen
Eigenschaften von Kautschuk zwanglos eine Erklärung finden.

Auf der Suche nach neuen Bereitungsmethoden für Roh-
kautschuk sind Versuche von *van Essen* und *van Gils* (INIRO),
mit dem Ziel, über Flockulation zu einer kontinuierlichen Bereitung
und damit zu einem mehr uniformen Rohkautschuk zu kommen,
interessant und vielversprechend. Als günstigstes Flockulations-
mittel wird Emulfoor O empfohlen.

Neuere Versuche, vom Räucherprozeß freizukommen und die
notwendige Konservierung auf chemischem Wege zu erreichen,
berichten *Schoon* (INIRO) und *Zeehuizen* (CPV). Sie verwenden
Natriumbenzoat oder Benzoesäure in Mengen bis zu 6 g auf das
Kilo trockenen Kautschuk, die bei der Koagulation zugefügt wer-
den. Das Verfahren hat den Vorteil gegenüber Kreosotbedampfung,
daß die verwendeten Konservierungsmittel nicht flüchtig sind.
Wieweit sich derartige Verfahren überhaupt durchsetzen können,
muß die Zukunft zeigen.

Ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Kautschuk, der
teilweise von Nichtkautschukbestandteilen, besonders Stickstoff-
haltigen Substanzen, befreit wird, stammt von *Schoon* (INIRO).
Dabei wird das Koagulum für 10–20 Tage in fließendem Wasser
der Einwirkung von Bakterien und einer Art Dialyse ausgesetzt.

Eine der empfindlichsten Stellen der Naturkautschukproduk-
tion sind die immer wieder — besonders bei minderen Qualitäten —
auftretenden groben Verunreinigungen. Von besonderem tech-
nischem Interesse erscheint darum die Untersuchung von *Heinisch*
(INIRO) über die Bestimmung der schädlichen Verunreinigungen
in Rohkautschuk und ihre statistische Verteilung. Von prakti-
scher Bedeutung erscheinen die von *Heinisch* skizzierten Mög-
lichkeiten, beim Remillingprozeß einen großen Teil der in den Slabs
enthaltenen Verunreinigungen durch Auswaschen mit kapillar-
aktiven Stoffen zu entfernen.

Die Studien von *Heinisch* (INIRO) über die Verformung von
Kautschukballen beim Versand fanden gleichfalls großes Interesse.
Heinisch schlägt vor, auf eine Ballenhöhe von 20 cm (die Hälfte
des üblichen) bei einer normalen Grundfläche von 47 cm × 60 cm
überzugehen und dabei Preßdruck und Preßzeit weitestmöglich
zu erhöhen.

Die Überprüfung einer von Firestone eingeführten Alterungs-
probe durch Bestrahlen mit Infrarotlampen durch *Heinisch*
(INIRO) ergab die eingeschränkte Verwendbarkeit dieser Me-
thode auch für wissenschaftliche Messungen durch Kombination
mit Messungen der Plastizität nach *Hoekstra*.

Ein großer Teil der Vorträge befaßte sich mit der auf Anregung
der IRCI eingeführten technischen Klassifizierung des Nat-
urkautschuks. Die bisherige Klassifizierung basiert auf der
Messung der physikalischen Eigenschaften eines mit dem zu be-
urteilenden Rohkautschuk hergestellten Prüfvulkanisats. Als
Maß für die Vulkanisationsgeschwindigkeit benutzt man meist
den Modulus bei 600 % Dehnung.

Man hat in allen kautschukproduzierenden Ländern versucht,
den Einfluß der Bereitungsverfahren auf die T. C. (*Technical
Classification*) festzulegen, weil es in Zukunft möglich sein soll,
nicht nur den schon produzierten Kautschuk zu klassifizieren,
wie es jetzt schon geschieht, sondern auch die Klasse vorher zu
bestimmen bzw. ändern zu können. *Liponsky* (IRCI) findet große
Unterschiede je nach Lage der Unternehmung und der Jahres-
zeit. Einflüsse der zur Koagulation verwendeten Säuren bestehen,
scheinen jedoch beherrschbar zu sein. Starke Säuren ergeben
niedrige Moduli, schwache Säuren höhere Werte. *Arentzen*
(INIRO) findet für Java und Sumatra eine relativ geringe Streu-
ung in den Eigenschaften von Standardqualitäten der Unter-
nehmungen. Auch *Zeehuizen* (CPV) kann für Westjava mit sehr
vielen kleinen Unternehmungen diesen Befund bestätigen, wie
auch *Vervloet* (AVROS) für Sumatra.

Compagnon und *Cretin* (IRCI) finden für höhere Stickstoffge-
halte der Latices auch höhere Moduli, für höhere Kautschukge-
halte jedoch niedrigere Vulkanisationsgeschwindigkeiten und also
auch geringere Moduli.

Den Einfluß verschiedener bei der normalen Bereitung ange-
wendeter Verfahren auf die T. C. hat *de Neef* (INIRO) untersucht
und *Wood* (RRIM) die Einflüsse verschieden scharfer Trocknung.
Übereinstimmend wird gefunden, daß die *Mooney*-Plastizität kein
zuverlässiges Maß für die Verarbeitungseigenschaften auf der
Walze ist und daher für die Klassifikation wenig Bedeutung hat.

Insgesamt wurde der Eindruck bestätigt, daß auch die Natur-
kautschukproduzenten bereits zur Zeit in der Lage sind, ihren
Rohstoff in technisch uniformen Mengen an den Verbraucher zu
liefern.

Selbstverständlich kann im Rahmen dieses kurzen Berichtes
nicht einmal alles Wertvolle genügend gewürdigt werden. Auch
im Rahmen der landwirtschaftlichen Vorträge, die hier gar nicht
berücksichtigt werden konnten, sind eine Fülle von Anregungen
und Unterlagen für den Chemiker zusammengetragen worden.

[VB 432]

Verein für Gerbereichemie und -technik

Jahreshauptversammlung 11. - 14. September 1952 in Konstanz

An der vom Präsidenten des Vereins, *Ludwig C. Freiherr von
Heyl jr.*, geleiteten Tagung nahmen etwa 450 Personen teil, davon
ungefähr 50 aus dem Ausland.

Anläßlich des 80. Geburtstages von Prof. Dr. *Edmund Stiasny*
am 30. September 1952 gedachte Prof. Dr. A. *Küntzel*, Darmstadt,
in einer Festansprache der bahnbrechenden Verdienste des Ju-
bilars auf dem Gebiete der Gerbereichemie.

Weiterhin wurde auf der diesjährigen Tagung zum ersten Male
der vom Verein für hervorragende Arbeiten auf dem Gebiete der
Gerbereichemie und -technik gestiftete Preis an Prof. Dr. A.
Küntzel, Dr. H. *Erdmann* und Dipl.-Chem. H. *Spahrkäs* für ihre
Untersuchungen über die Entstehung einfacher maskierter Chrom-
Komplexe verliehen¹⁾.

W. GRASSMANN, Regensburg: *Elektronenmikroskopische
Untersuchungen an Kollagen*.

Vortr. berichtete über gemeinsam mit U. *Hofmann* und Th.
Nemelschek ausgeführte Untersuchungen. Die Querstreifung der
Kollagenfibrille konnte in 10 Einzelstreifen aufgelöst werden. Die
Aufnahmen ließen Einzelheiten in der Größenordnung von 15 Å
einwandfrei erkennen. Mit einem Photometer konnte die Lage
der einzelnen Querstreifen genauer festgelegt werden. Die mög-
liche Deutung der Querstreifung als Merkmal periodisch innerhalb
der Kollagenmolekel wiederkehrender Aminosäuren wurde dis-
kutiert. Der Einfluß gerbender Agentien ist auf Grund der bisher
vorliegenden Ergebnisse noch nicht klar. Untersuchung im Elek-
tronenmikroskop behandelter Präparate zeigte, daß ein Abbau
des Kollagens in seine Aminosäure-Komponenten eintritt, die mit
Hilfe einer eigens für diesen Zweck entwickelten mikropapier-
chromatographischen Methode identifiziert werden konnten.

G. H. W. HUMPHREYS, Harpenden (England): *Azidität:
Der Hauptunterschied zwischen modernen englischen und deutschen
Sohlledergerbmethode*.

Die Hauptfunktionen des Sohlleders sind: möglichst lange
Haltbarkeit und möglichst große Wasserwiderstandsfähigkeit.
Diese Ziele werden in Deutschland und England auf verschiedenen
Wegen erreicht. Der Hauptunterschied liegt in der Azidität der
Gerbrührungen, der in den Endbrührungen besonders augenfällig ist. Die
Gerbung wird in England in sog. „hot pits“ beendet, Gerbrührungen
von erhöhter Temperatur, die überwiegend aus Mimosa oder Ex-
traktmischungen mit Mimosanteilen bestehen. Der pH-Wert
dieser Gerblösungen beträgt 3,0–3,3. Dieses Endstadium der
Gerbung wurde vom Vortr. in einer Reihe von Gerbversuchen
untersucht, und der Einfluß der Azidität auf die Gerbstoff-Fi-
xierung gezeigt. Angesäuert wurde mit einer Reihe von handels-
üblichen Säuren. Die Temperatur beeinflusst weitgehend den er-
zielten Gerbeffekt. Es wurde weiterhin der Einfluß der verwen-
deten Säure auf die Gerbstoff-Fixierung beschrieben und eine
Methode zur Bestimmung der erforderlichen Säuremenge ange-
geben. Weitere Versuche ergeben eine Abhängigkeit der Gleich-
gewichtseinstellung von Säure in der Gerblösung und Säure im
Leder von der Art der verwendeten Säure.

G. MAUTHE, Leverkusen: *Über eine neue Gerbstoffgruppe*.

In neueren Arbeiten ist es gelungen, einen Typ Sulfogruppen-
freier künstlicher organischer Gerbstoffe von amphoterem Cha-
rakter zu entwickeln. Diese Stoffe, die aus phenolischen
Komponenten (Polyphenole usw.) und basischen Aromaten
durch Kondensation mit Formaldehyd oder anderen aliphatischen
Aldehyden gebildet werden, zeigen in ihrem Verhalten gegenüber
Säure und Alkali gewisse Ähnlichkeiten mit Chromsalzen. Genau
wie diese sind sie im sauren Gebiet auf Grund ihrer basischen

¹⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 64, 500 [1952].

Gruppen wasserlöslich, werden im Bereiche des Neutralpunktes analog dem Chromhydroxyd unlöslich, um dann im alkalischen Gebiet durch Dissoziation der phenolischen Gruppen wieder löslich zu werden. Die gerberische Wirkung ist durch ihre phenolischen Gruppen, die eine koordinative Bindung an die Hautsubstanz eingehen können, bedingt. Die gerbstoffanalytischen Untersuchungen ergaben eine Erhöhung der Aufnahme durch Hautpulver mit steigendem pH -Wert bis zum Neutralpunkt, anschließend zeigte sich wieder abfallende Tendenz. Probegebungen ergaben ein Leder von guter Fülle und sonstigen guten Eigenschaften.

O. GERNGROSS, Ankara (Türkei): *Über Karaman-Valoneen.*

Die in der Literatur angegebenen Gerbstoffwerte für die teilweise ihrer Schuppen beraubten Handelsvalonea-Becher schwanken zwischen 14 und 36 %. Die Bemühungen, die Ursachen der Streuung in der Verschiedenheit der Sorten zu finden, waren erfolglos. Es konnten sieben deutlich voneinander verschiedene Varietäten festgestellt werden, die jedoch einen kaum unterschiedlichen durchschnittlichen Gerbstoffgehalt aufwiesen. Abweichungen zeigte lediglich eine in der Nähe der Stadt Karaman gefundene Valoneenart (durchschnittlicher Gerbstoffgehalt 10 bis 20 %), die gewisse Ähnlichkeit mit Varietäten der *Quercus aegilops ithaburensis* (Tabor-Eiche) aufweist. Die Nichtgerbstoffreaktion mit Eisensalzen ergibt bei diesen Valoneenarten eine grüne (nicht wie üblich bei Valonea blaue) Färbung.

J. A. SAGOSCHEN, Wien: *Zur Qualitätsbestimmung von Vache- und Schledern.*

Vortr. hat in verschiedenen Gerbereien Vacheleder in Altgrubengerbung (12 Monate), in beschleunigter Grubengerbung ohne Faß (6 Monate) und in reiner Brühengerbung (5 Wochen) hergestellt. Außerdem wurden Leder in reiner Brühengerbung mit Faßnachgerbung angefertigt und Leder, die mit besonders konz. Gerbstofflösung imprägniert wurden, sog. Supervache. Diese Leder wurden in Trageversuchen geprüft und die Ergebnisse der Trageversuche mit den chemischen und physikalischen Kennzahlen der Leder verglichen. Es zeigten sich erhebliche Differenzen zwischen diesen Zahlen und den Trageversuchen, woraus die Forderung abgeleitet wurde, bei der Qualitätsbeurteilung von Leder außer der chemischen Analyse auch dem subjektiven Befund entsprechende Bedeutung einzuräumen.

E. QUENDT, Darmstadt: *Über die Entstehung von gezogenem Narben bei vegetabilisch gegerbtem Leder.*

An Modellversuchen wurden die Ursachen des bei vegetabilischer Gerbung häufig auftretenden Narbenzuges analysiert. Es wurde dabei grundsätzlich zwischen chemischer und mechanischer Ursache unterschieden. Die erstere besteht darin, daß bei der Angerbung tierischer Haut in stark sauren Brühen die großteiligen Gerbstoff-Molekeln die Oberfläche (Narbenmembran) der Haut angerben und in der Fläche fixieren. Die kleinteiligen Säuremolekeln dringen tiefer in die Hautmittelschicht ein und rufen eine Säurequellung dieser Schicht unter Kontraktion der Kollagenfasern hervor. Dadurch wellt sich die fixierte Oberflächenschicht zwangsläufig und wird in diesem Zustand festgegerbt. Der gleiche Effekt kann durch Gerbstofflösungen hervorgerufen werden, die größere Mengen von hydrotrop wirkenden Substanzen enthalten (phenolische Komponenten usw.). Die mechanische Ursache ist die Bewegung der Haut in der Gerblösung (Faß). In diesem Falle wird die Haut vielfach geknickt und die Narbenmembran faltig gestaucht. Wird in diesem Zustand angerberbt, so resultiert ebenfalls ein ausgesprochener Narbenzug.

K. LINDNER, Berlin: *Über einige Verbindungen des zweiwertigen Tantal, Molybdäns und Wolframs und ihre Affinität zur tierischen Faser.*

Ähnlichkeiten genannter Verbindungen mit den Verbindungen des dreiwertigen Chroms und des Aluminiums, bes. ihre Substantivität zur tierischen Faser, lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß ihre gerberische Verwendung möglich ist. In alkoholischen, wäßrig sauren und alkalischen Lösungen lagern sich die Chloride und Bromide des zweiwertigen Tantal, Molybdäns und Wolframs zu Komplexverbindungen um. Diese enthalten ausnahmslos die Metallzentralatome in trimerer Form.

G. OTTO, Ludwigshafen: *Über die Grundeigenschaften färben der Stoffe.*

Durch neuere Arbeiten konnte gezeigt werden, daß die Ursache für die Farbigkeit und die Faseraffinität die gleiche ist. Es handelt sich hierbei um durch eine gelockerte Elektronenkonfiguration gekennzeichnete Systeme, von Doppelbindungen und substituierten aromatischen Ringen. Werden in eine Molekel farbgebende bzw. farbvertiefende Gruppen eingeführt, so entstehen in den Systemen konjugierter Doppelbindungen zahlreiche Dipole

und bewegliche H-Atome, die koordinative; nebenvalentige Bindungen an die Eiweißfaser ermöglichen können. Durch Vergleichsversuche mit Hautsubstanz und Polyamid-Fasern konnte Vortr. zeigen, daß solche schwachpolaren Kräfte die eigentliche Ursache der Faseraffinität sind. Bisher nahm man salzartige ionogene Hauptvalenzbindungen als Ursache an. Es wurden Färbversuche einerseits mit nicht ionogenen, also Sulfogruppenfreien Monoazofarbstoffen und andererseits mit Monoazofarbstoffen, die steigende Mengen von Sulfo-Gruppen enthielten, vorgenommen. Beide Faserarten zeigten hierbei übereinstimmend abnehmende Affinität mit steigender Möglichkeit der Hauptvalenzbindung. Die Superspinnpolyamidfaser kann nur in wesentlich schwächerem Maße salzartig reagieren als die Hautfaser. Wird sie mit Farbstoffen, die gehäuft Sulfo-Gruppen in der Molekel enthalten, behandelt, so zeigt sich, daß die schwach polaren koordinativen Kräfte durch Abschirmung unwirksam gemacht werden.

W. GRASSMANN, Regensburg: *Verfahren zur Schnellbestimmung von Gerbstoffen* (nach Versuchen mit E. Zeschitz).

Vortr. versucht natürliche pflanzliche und synthetische Gerbstoffe dadurch quantitativ zu bestimmen, daß er den Reingerbstoff an Folien aus umgefällter Cellulose (z. B. Cellophan) adsorbiert. Mit basischen Farbstoffen oder Eisen(II)-Salzen läßt sich der Gerbstoff auf den Folien anfärben und dadurch sichtbar machen. Je nach Konzentration der Gerbstofflösung ergeben sich Unterschiede in der Farbtintensität, die mit Hilfe eines einfachen lichtelektrischen Kolorimeters ausgewertet werden können. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wurde durch Kontrolle eines Betriebsfarbenganges im Vergleich mit der Hautpulvermethode bestätigt. Es wurden nach beiden Verfahren gut übereinstimmende Werte gefunden.

R. GUTENSOHN, Frankfurt-Höchst: *Aufbau und Eigenschaften synthetischer Fettungsmittel.*

Die schwierige Lage auf dem Fettgebiet während des letzten Krieges zwang zur Entwicklung von Fettungsmitteln für die Lederindustrie aus in jeder Menge zugänglichen Produkten. Es wurden daher aus dem bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallenden Kogasin II durch Behandlung mit Chlor je nach Chlor-Menge die wasserunlöslichen Derminolöle bzw. Derminolnarbenöle gewonnen. Durch Hydrierung entsteht hieraus das feste Mepasin, das zur Fettung von Fahlledern dienen kann. Diese Fettungsmittel sind licht- und oxydationsbeständig und resistent gegenüber Schimmelfall. Sie sind in jedem Verhältnis mit anderen Naturfetten mischbar. Aus Mepasin wird durch Umsatz mit Schwefeldioxyd und Chlor Mepasin-sulfochlorid erhalten, das mit Ammoniak Mepasinsulfamid ergibt. Dieses geht mit Chloressigsäure in Mepasin-sulfamidoessigsäure, den Grundstoff für den Derminollicker, über. Auch diese Stoffe sind mit sulfitierten Ölen jeder Art in jedem Verhältnis mischbar. An Lichtbildern wurden verschiedene Kombinationsmöglichkeiten und die Beständigkeit der Emulsionen gezeigt. Je größer der Anteil an Derminollicker war, um so feinteiliger und beständiger zeigte sich die Emulsion.

R. KÜHL, Altstetten (Allgäu): *Der Stand der Dasselliegenbekämpfung.*

Zu den ärgsten Rohhautschädlingen gehört die Dasselfliege. An chemischen Bekämpfungsmitteln haben sich Derrispräparate mit mindestens 8 % Rotenon-Gehalt bewährt. Produkte auf der Basis von γ -Hexachlorcyclohexan zeigten nur bei der Bekämpfung einzelner Larven Erfolg. Als vorbeugender Schutz wird eine wöchentliche Besprühung sämtlicher Tiere mit einer Emulsion von γ -Hexachlorcyclohexan empfohlen. Emulsionen mit DDT-Produkten zeigen wesentlich geringere Wirksamkeit und sind bei milchgebenden Tieren aus hygienischen Gründen abzulehnen.

W. HAUSAM, Ludwigshafen: *Über Konservierungsfragen.*

In Versuchsreihen wurden die Chlorierungsprodukte von Phenol, Toluol und Xylol in ihrer desinfizierenden Wirkung auf definierte Bakterienstämme sowie gegenüber der Gesamtfloora von Salz- und Trockenfellweichen untersucht. Von allen untersuchten Verbindungen zeigten die zweifach chlorierten Produkte ein Wirkungsoptimum gegenüber Bakterien. Die para-Stellung der Chloratome erwies sich von diesen Produkten wiederum als die günstigste. Mit zunehmender Methylierung des Benzolkerns nahm die Wirkung ab. Gegenüber Schimmelpilzen zeigten Tri- und Pentachlorphenole die beste Wirkung. Mischprodukte wiesen starke Abweichungen von den Eigenschaften der Einzelkomponenten auf. Ihre Abtötungs- und Hemmungswirkung ist zum Teil je nach Mischungsverhältnis wesentlich größer, als sich aus der Summe der Einzeleigenschaften erwarten läßt. —Q. [VB 416]