

sucht und auf diese Weise eine Methode zur Herstellung eiweißärmer 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 Natriumbenzoat 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 zwangsläufig eine Erklärung finden.

Auf der Suche nach neuen Bereitungsmethoden für Rohkautschuk 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 Flockulationsmittel wird Emulfor 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 zugesetzt werden. Das Verfahren hat den Vorteil gegenüber Kreosotbedämpfung, 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 Stickstoffhaltigen Substanzen, befreit wird, stammt von *Schön* (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 Naturkautschukproduktion sind die immer wieder — besonders bei minderen Qualitäten — auftretenden groben Verunreinigungen. Von besonderem technischem Interesse erscheint darum die Untersuchung von *Heinisch* (INIRO) über die Bestimmung der schädlichen Verunreinigungen in Rohkautschuk und ihre statistische Verteilung. Von praktischer Bedeutung erscheinen die von *Heinisch* skizzierten Möglichkeiten, beim Remillingprozeß einen großen Teil der in den Slabs enthaltenen Verunreinigungen durch Auswaschen mit kapillaraktiven 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 Alterungsprobe durch Bestrahlung mit Infrarotlampen durch *Heinisch* (INIRO) ergab die eingeschränkte Verwendbarkeit dieser Methode auch für wissenschaftliche Messungen durch Kombination mit Messungen der Plastizität nach *Hoekstra*.

Ein großer Teil der Vorträge befaßte sich mit der auf Anregung der IRCl eingeführten technischen Klassifizierung des Naturkautschuks. Die bisherige Klassifizierung basiert auf der Messung der physikalischen Eigenschaften einer mit dem zu 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. *Lipovsky* (IRCl) findet große Unterschiede je nach Lage der Unternehmung und der Jahreszeit. Einfluß 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 Streuung in den Eigenschaften von Standardqualitäten der Unternehmungen. Auch *Zeehuizen* (CPV) kann für Westjava mit sehr vielen kleinen Unternehmungen diesen Befund bestätigen, wie auch *Vervloet* (AVROS) für Sumatra.

Compagnon und *Cretin* (IRCl) finden für höhere Stickstoffgehalte der Latices auch höhere Moduli, für höhere Kautschukgehalte jedoch niedrigere Vulkanisationsgeschwindigkeiten und also auch geringere Moduli.

Den Einfluß verschiedener bei der normalen Bereitung angewandter 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 Naturkautschukproduzenten 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 Jubilaris auf dem Gebiete der Gerbereichemie.

Weiterhin wurde auf der diesjährigen Tagung zum ersten Male 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. *Nemetschek* 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 mögliche Deutung der Querstreifung als Merkmal periodisch innerhalb der Kollagenmoleköl wiederkehrender Aminosäuren wurde diskutiert. Der Einfluß gebender Agentien ist auf Grund der bisher vorliegenden Ergebnisse noch nicht klar. Untersuchung im Elektronenmikroskop 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 Sohledergermethoden*.

Die Hauptfunktionen des Sohleders 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 Gerbbrühen, der in den Endbrühen besonders augenfällig ist. Die Gerbung wird in England in sog. „hot pits“ beendet, Gerbbrühen von erhöhter Temperatur, die überwiegend aus Mimosa oder Extraktmischungen mit Mimosaanteilen 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-Fixierung gezeigt. Angesäuert wurde mit einer Reihe von handelsüblichen Säuren. Die Temperatur beeinflußt weitgehend den erzielten Gerbeffekt. Es wurde weiterhin der Einfluß der verwendeten Säure auf die Gerbstoff-Fixierung beschrieben und eine Methode zur Bestimmung der erforderlichen Säuremenge angegeben. Weitere Versuche ergeben eine Abhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung von Säure in der Gerblösung und Säure im Leder von der Art der verwendeten Säure.

G. M. A U T H E, Leverkusen: *Über eine neue Gerbstoffgruppe*.

In neueren Arbeiten ist es gelungen, einen Typ Sulfogruppen-freier künstlicher organischer Gerbstoffe von amphoterem Charakter 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 Bereich 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. Probegerbungen ergeben 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 ihaburensis* (Tabor-Eiche) aufweist. Die Nichtgerbstoffreaktion mit Eisensalzen ergibt bei diesen Valoneenarten eine grüne (nicht wie üblich bei Valonea bläue) Färbung.

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

Vortr. hat in verschiedenen Gerbereien Vachelerde in Altgrubengerbung (12 Monate), in beschleunigter Grubengerbung ohne Fuß (6 Monate) und in reiner Brühengerbung (5 Wochen) hergestellt. Außerdem wurden Leder in reiner Brühengerbung mit Fußnachgerbung 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-Moleküle die Oberfläche (Narbenmembran) der Haut angraben und in der Fläche fixieren. Die kleinteiligen Säuremoleküle 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 (Fuß). In diesem Falle wird die Haut vielfach geknickt und die Narbenmembran faltig gestaucht. Wird in diesem Zustand angegerbt, so resultiert ebenfalls ein ausgesprochener Narbenzug.

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

Ähnlichkeiten genannter Verbindungen mit den Verbindungen des dreiwertigen Chroms und des Aluminiums, bes. ihre Substanzität 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 Tantals, Molybdäns und Wolframs zu Komplexverbindungen um. Diese enthalten ausnahmslos die Metallzentralatome in trimerer Form.

O. 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 einer Molekel farbbgebende bzw. farbvertiefende Gruppen eingeführt, so entstehen in den Systemen konjugierter Doppelbindungen zahlreiche Dipole

und bewegliche H-Atome, die koordinative; neovalentige 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 Färberversuche 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 Superpolyamidfaser 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 anfärbten und dadurch sichtbar machen. Je nach Konzentration der Gerbstofflösung ergeben sich Unterschiede in der Farbintensität, die mit Hilfe eines einfachen lichtelektrischen Kolorimeters ausgewertet werden können. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wurde durch Kontrolle eines Betriebsfarbanganges 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 Derminole 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 Schimmelbefall. Sie sind in jedem Verhältnis mit anderen Naturfetten mischbar. Aus Mepasin wird durch Umsatz mit Schwefeldicxyd und Chlor Mepasin-sulfochlorid erhalten, das mit Ammoniak Mepasinulfamid ergibt. Dieses geht mit Chloressigsäure in Mepasin-sulfamidoessigsäure, den Grundstoff für den Derminolicker, 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 Derminolicker war, um so feinteiliger und beständiger zeigte sich die Emulsion.

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

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 Besprüfung 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 Xylo in ihrer desinfizierenden Wirkung auf definierte Bakterienstämme sowie gegenüber der Gesamtflora von Salz- und Trockenfellweichen untersucht. Von allen untersuchten Verbindungen zeigten die zweifach chlorierten Produkte ein Wirkungsmaximum 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]