

des Vortr. ergaben eine gute Übereinstimmung mit den amerikanischen Untersuchungen; das zugesetzte Kaliumbromat wurde in ausreichender Menge wiedergefunden. — Nach gleichmäßigem Verteilen von 50 g Mehl in Zinksulfat-Lösung und Zugabe von Natronlauge wird filtriert. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure und Zugabe von Kaliumjodid, einem Tropfen Ammonmolybdat-Lösung als Reaktionsbeschleuniger und Natriumthiosulfat im Überschuß wird nach Zusatz von Stärkelösung mit Kaliumjodat aus einer Mikrobürette zurücktitriert. Der Titrationswert wird auf Kaliumbromat umgerechnet und mit dem getrennt ermittelten Recovery-Faktor — Quotient aus zugesetztem Bromat: wiedergefundenem Bromat — multipliziert.

A. BÄURLE, Karlsruhe: *Glutaminsäure in den Lebensmitteln und im Lebensmittelrecht.*

Glutaminsäure dient bei der Lebensmittelherstellung der geschmacklichen Verbesserung der Lebensmittel. Die Zusätze sind dementsprechend mit 0,05–0,3 % niedrig. Glutaminsäure — meist in Form des Mononatrium-Glutamates zugesetzt — rundet den Geschmack eines Lebensmittels ab oder verstärkt ihn. Es ist nicht möglich, einen beginnenden Verderb damit zu verdecken. Lebensmittel mit saurem oder säuerlichem Geschmack (Molkereiprodukte) vertragen einen Glutaminsäure-Zusatz geschmacklich nicht; Fette und Öle setzen die abrundende Wirkung der Glutaminsäure herab; sie ist somit z. B. ungeeignet für die Margarineherstellung.

Nach Ansicht des Vortr. sind lebensmittelrechtlich nur bedingt Einwendungen bei der Verwendung von Glutaminsäure zu machen. Wenn fremde Zusätze überhaupt verboten sind — z. B. nach

dem Milchgesetz — kann Glutaminsäure nicht angewendet werden. Schwierig wird die Frage bei dem Zusatz zu Wurst, da Glutaminsäure nach der Verordnung über unzulässige Zusätze vom 30. 10. 1940 als organische Säure nicht zugelassen und auch nicht als Ausnahme aufgeführt ist. Damals jedoch war Glutaminsäure in ihrer Wirkung bei Lebensmitteln auch noch nicht bekannt und andererseits sollte die Verordnung vor allem dem Zusatz von Konservierungsmitteln verhindern. Es wäre eine gesetzliche Änderung der Verordnung anzustreben; z. Zt. ist der Zusatz von Glutaminsäure zu Fleischwaren nur auf Grund einer Ausnahmegenehmigung möglich.

E. BENK, Reutlingen: *Bromierte Öle in Limonaden.*

Es konnte nachgewiesen werden, daß in der Trübung einer aus dem Ausland eingeführten Limonade mit Orangengeschmack bzw. in dem zugehörigen Grundstoff ein bromiertes, fettes Öl mit einem Brom-Gehalt von 3,31 % enthalten war. Nach Beobachtungen des Vortr. lassen sich zwar bromierte Öle mit einer Zuckerlösung gleichen spezifischen Gewichts so mischen, daß eine dauerhafte Trübung entsteht; in Limonadengrundstoffen ist dies dagegen auch mit Emulgiermaschinen nicht möglich, sondern nur mit Hilfe von Emulgatoren. Bromierte Öle werden nach Högl ätherischen Ölen zugesetzt, um diese schwerer zu machen und um ein „Aufrahmen“ in alkoholfreien Getränken zu verhindern; auf diese Weise entsteht eine künstliche Trübung. Im Ausland werden hierfür besonders arabisches Gummi, Tragant und Polyäthylenglykol-monostearat verwendet. Bromierte Öle sind als Arzneimittel bekannt. Bromierte Öle sind lebensmittelrechtlich in Deutschland als Fälschungsmittel anzusehen und sie sind ebenso wie die zugesetzten Emulgatoren verboten. [VB 932]

Hauptversammlung der Deutschen Keramischen Gesellschaft

am 1. Juni 1957 in Kassel

Aus den Vorträgen:

V. TOMÁNEK, Kladno (Tschechoslowakei): *Hochtonerdehaltige nordböhmische Schieferstone. Rohstoffe zur Erzeugung hochwertiger Schamotte.*

Beim Abbau der Kohlevorkommen in Nordböhmen stieß man auf Schieferstone eigenartiger mineralogischer Zusammensetzung. Auffällig ist der relativ hohe TiO_2 -Gehalt (5–7 %), der die Herstellung einer guten Schamotte verhindert. Der Schieferstone befindet sich im Liegenden des Kohlevorkommens, sieht hellgrau aus, enthält etwas Eisenhydroxyd, Siderit, Pyrit und besitzt einen muschelartigen Bruch. Ihn durchziehen einige sehr dünne Kohleschichten. DTA-Untersuchungen deuten auf Gehalte an Hydrargillit, Limonit und Kaolinit hin. Im Rahmen großtechnischer Versuche wurde er wie ein mittelböhmischer Schieferstone zu Schamotte verarbeitet. Beim Brennen im Drehofen dekrepitierte das Material sehr stark. Der Kegelfallpunkt nach Seger lag bei SK 34/35. Die Prüfung der Druckfeuerbeständigkeit ergab einen t_a -Punkt bei 1455 °C und einen t_b -Punkt bei 1640 °C, die Druckfestigkeit betrug dagegen nur 119 kg/cm². Die Eigenschaften des Fertigproduktes sollen im Rahmen einer Neuanlage verbessert werden. Aussprache:

An der Diskussion beteiligten sich Dietzel, Haase, Klasse, Zapp und Radczewski. Es wurden folgende Fragen geklärt: Der Alkaligehalt des nordböhmischen Schieferstones beträgt 0,5 bis 0,7 %. Das Titan liegt als Anatas gebunden vor. Die Brennatmosphäre hat einen großen Einfluß auf seine Wertigkeitsstufe und damit die weiteren Auswirkungen des Titan-Gehalts. Es ist förderlich, das Eisen in Fe_3O_4 überzuführen, damit es dann magnetisch abgetrennt werden kann. Der Eisengehalt kann bei Zutritt von CO und dessen Reduktion zu Kohlenstoff, der bekanntlich zersprengend wirkt, sehr stören. Vortr. erwiderte darauf, daß der selektive Abbau eisenarmer Tonschichten dieser Schwierigkeit aus dem Wege gehen könnte. Es wurde weiter darauf hingewiesen, daß hierbei noch die Porosität eine Rolle spielt, die für das Eindringen von CO in den Stein bestimmend ist.

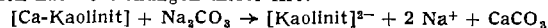
ULRICH HOFMANN, R. FAHN, E. SCHARRE und W. CZERCH, Darmstadt: *Untersuchungen über das thixotrope und plastische Verhalten und über die Verflüssigung von Kaolin.*

Vortr. und seine Mitarbeiter haben in den letzten 6 Jahren viele Methoden und Materialien geprüft, um einer Klärung der Plastizität näher zu kommen. Man hat vor allem nach den Methoden nach Zschokke-Rosenow-Linseis und Pfefferkorn gearbeitet. Deformationsdruck und Wassergehalt wurden zueinander in Beziehung gesetzt und dabei festgestellt, daß die Zerreißfestigkeit und der Deformationsdruck von grobem über mittleren und feinen Kaolin zum Ton bis zum Halloysit stetig ansteigen, gleicher Wassergehalt vorausgesetzt. — Das Austauschvermögen, die Raumerfüllung und Trockenbiegefestigkeit von grobem bis zu feinem Ton, Na-Glimmer von Sarospatak, Bentonit, Halloysit zeigen einen parallelen Kurvenverlauf mit einem Maximum bei Bentonit. — Die Prüfung der

Trockenbiegefestigkeit wurde an gezogenen Stäben vorgenommen, die Ergebnisse zeigten nur geringe Streuung.

Für Na-Kaolinit wurde auf Grund dieser Ergebnisse eine andere Anordnung der Teilchen zueinander angenommen als beim Ca-Kaolinit. Ersterer zeigt eine durchgängige parallele Lagerung aller Teilchen, in der zweiten besteht nur die äußere dünne Schicht aus parallel gelagerten Teilchen, im Inneren dagegen herrscht eine regellose Anordnung.

Die weiteren Ausführungen befaßten sich mit der Verflüssigung. Für die Thixotropie wurde das Winklersche Maß als Kriterium angesetzt. Die Ursache für die Verflüssigung sind die Reaktionen nach Gleichungen dieser Art:



Ca-beladene Kaolinite sind nicht so plastisch wie Na-beladene. Das wird dadurch erklärt, daß sich beim Ersteren eine Anzahl zweibindiger Ca-Ionen zwischen zwei Kaolinitplättchen legen und diese gewissermaßen „vernähen“.

Ergebnisse: 1. Das Linseis-Gerät ist zur Messung der Plastizität geeignet. — 2. Die Trockenbiegefestigkeit geht mit dem Volumen an Feststoff parallel. — 3. Die Umwandlung von Ca-Kaolinit ist die Grundreaktion der Verflüssigung.

O. W. FLÖRKE, Würzburg: *Das Ausdehnungsverhalten von Cristobalit und seine Bedeutung für die quantitative Röntgenanalyse der Kieselsäureminerale.*

Vortr. besprach die Röntgenuntersuchungen und das Ausdehnungsverhalten von Cristobalit und teilte neue Ergebnisse mit. Das Auftreten der Hysteresisschleife bei der Messung der Ausdehnung bei der Hoch-Tief-Umwandlung wurde als Keimbildungsphänomen erklärt. Je besser der Ordnungsgrad ist, umso breiter ist auch die Hysteresisschleife. Die quantitative Röntgenanalyse wurde auf eine bessere Basis gestellt: Es wurden Cristobalite mit definiertem Unordnungsgrad hergestellt. Durch die Messung der Ausdehnung gelangte man zu einer zuverlässigen Abschätzung des Ordnungszustandes und damit zu einer neuen sicheren Grundlage für die Ausführung von quantitativen Röntgenanalysen des Cristobalit-Anteils der Minerale als es bisher möglich war. Aussprache:

Dietzel wies in der Diskussion auf die Bedeutung der Arbeit für die Bestimmung des Mineralgehaltes von Silikasteinen hin. Haase fragte, wo die Glasphase bei der Röntgenanalyse gefunden wurde. — Flörke und Dietzel antworteten, daß keine Glasphase gefunden wurde. Die früher gefundene Glasphase + Cristobalit sind in Wirklichkeit nur fehlgeordneter Cristobalit.

G. ZIEGLER, Aachen: *Thermochemische Untersuchungen über die Montmorillonit-Dehydratation.*

Untersuchungen über die Dehydratation des Montmorillonits führen nur durch Direktkalorimetrie bzw. dynamische Differenzkalorimetrie zu quantitativen energetischen Aussagen. Während die

Direktkalorimetrie summarische Reaktionsgrundwerte liefert, können mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie die entsprechenden Einzelwerte für die Hochtemperaturreaktionen erhalten werden, die für einen Vergleich mit denen der Direktkalorimetrie in die Reaktionsgrundwerte umgerechnet werden müssen. Dies war nur bei genauer Kenntnis der spezifischen Wärmen aller an den Reaktionen beteiligten Partner möglich. Nach Ermittlung der Wärmeinhalte eines Na-Montmorillonits von Wyoming (USA) und eines Ca-Montmorillonits von Mississippi (USA) sowie ihrer Dehydratations-Endprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur ergaben sich folgende Reaktionsgrundwerte in cal/g, bezogen auf reines Tonmineral:

	Na-Montm.	Ca-Montm.
Dehydratationsreaktion zwischen 550 und 700 °C	62,5	40,9 a
zweite endotherme Reaktion zwischen 800 und 880 °C	10,9	7,2 b
exotherme Reaktion zwischen 900 und 920 °C	14,4	11,0 c

Die Reaktionsgrundwerte b und c sind jeweils identisch mit den Hochtemperaturreaktionswärmen, da die Wärmeinhalte der an der zweiten endothermen Reaktion, sowie an der exothermen

Reaktion beteiligten Partner sich nur innerhalb der Meßfehlergrenze unterscheiden. Zur Berechnung von Dehydratationswärmen sind die entbundenen Wassermengen exakt aufzugliedern in kontinuierlich vor der eigentlichen Reaktion abgegebenes H₂O und spez. Reaktionswasser.

HANS LEHMANN, Clausthal: *Kombination von Dilatometer und Differentialthermoanalyse.*

Vortr. beschrieb eine neuentwickelte Apparatur, die es gestattet, in einem Untersuchungsgang sowohl den Schwindungs-Dehnungsverlauf, als auch endo- und exotherme Effekte bei der thermischen Behandlung von Roh- und Werkstoffen der Steine und Erden-Industrie gleichzeitig zu messen.

Als Grundlage für die Entwicklung dieser Apparatur diente das Stegersche Dilatometer. Meßergebnisse an Rohstoffen und Massen, die zeigten, daß die kombinierte Messung einen besseren Einblick in den Mineralgehalt und die Mineralneubildung im Gegensatz zu den bisher lediglich mit Hilfe der DTA gefundenen Ergebnissen bringt, wurden mitgeteilt. Bei den Untersuchungen ergab sich weiterhin, daß die Ergebnisse eine Vorausberechnung für den in Industrieöfen einzuhaltenden Temperaturverlauf gestatten. [VB 937]

Verein der Textilchemiker und Coloristen

2. bis 4. Mai 1957 in Baden-Baden

Als Anerkennung für ihre Verdienste auf dem Gebiete der Textilchemie wurden Prof. I. B. Speakman, Leeds (England) und Dr. P. Schlack, Frankfurt/Main-Höchst die goldene Medaille des Vereins verliehen. — Den Festvortrag hielt Dir. Dr. v. Klenck, Höchst, über Chemie und Anwendung der Kunststoffe.

J. B. SPEAKMAN, Leeds (England): *Wolle und synthetische Fasern. — Belebung durch Konkurrenz.*

Waschbeständige Plisse-Effekte konnten bisher nur durch Zumischen von hydrophoben, thermofixierbaren Fasern zur Wolle erreicht werden, z. B. mit Polyesterfasern. Durch praktische Ausnutzung des an sich lange bekannten Effektes, des permanent set (permanente Fixierung von Wolle) kann man heute auch reine Wolle waschfest plissieren. Die Cystin-Brücken der Wolle werden durch schwach alkalisches oder reduktives Dämpfen geöffnet und durch längeres neutrales Dämpfen unter Fixierung der neuen Form wieder geschlossen. Die Faserschädigung wird in minimalen Grenzen gehalten, wenn als Alkali Ammoniumcarbonat benutzt wird, dessen Alkali flüchtig ist. Auch Hydrazin-hydrat gibt einen guten Effekt.

Dinitrophenylierte Wolle zeigt dann den Effekt des permanent set, wenn zur Aufspaltung der Schwefel-Brücken Natriumbisulfid benutzt wird.

Gedämpft mit Zusatz von	% permanent set	
	nicht behandelte Wolle	Dinitrophenylierte Wolle
Natriumbisulfid	21	24,3
Borax	26	11,9

Polyesterfasern können aus Reißwolle durch Behandeln mit heißem Hydrazin in Alkohol entfernt werden. 5% Hydrazinhydrat vom Materialgewicht zerstören in 15 min bei Kochtemperatur alles vorhandene Polyesteranmaterial.

Wolle kann schonend bei 60 °C in 30 min in der gleichen Qualität gefärbt werden, wenn dem Färbepfad bestimmte organische Lösungsmittel zugesetzt werden, z. B. Butanol, Benzylalkohol oder Amyllaetat. Es sind auch Agenzien wirksam, die den Farbstoff nicht lösen. Es handelt sich also nicht um Carrierwirkung, bei der das Lösungsmittel als Vehikel für den Farbstoff dient.

Eine wirtschaftliche Lösung des Problems der Tieftemperaturfärbung wäre erst dann gegeben, wenn das benutzte Lösungsmittel gleichzeitig als Schmelze bei der weiteren Verarbeitung dienen könnte.

Maleinsäureanhydrid verringert das Vergilben von Wolle bei der Hitzebehandlung. Die entsprechende gesättigte Verbindung (Bernsteinsäureanhydrid) wirkt nicht in dieser Weise.

P. KASSENBECK, Paris: *Neue präparative Methoden der Elektronenmikroskopie und ihre Ergebnisse auf dem Gebiet der Faserforschung.*

Durch eine neue Einbettungsmethode in Polymethacrylarz sind Ultradünnschnitte möglich, bei denen das theoretische Auflösungsvorgängen des Elektronenmikroskopes nahezu ausgenutzt wird. Durch kombinierte Kohle- und Platin-Bedampfung wird

eine Kontrastschicht aufgebracht, die praktisch keine Eigenstruktur aufweist. Mit Hilfe dieser Methode konnten neue Einblicke in den Kern- und Mantelschichtaufbau von Fasern gewonnen werden. Unter der Mantelschicht von Viskose-Fasern soll sich eine Zone mit Vakuolen befinden.

An Abdrucken von Viskose-Fasern konnte gezeigt werden, wie die Verstreckung der Faser die Oberflächenorientierung der Mantelschicht beeinflusst. Mit zunehmender Verstreckung durchläuft die Orientierung zunächst ein Minimum um dann stark anzusteigen. Es wird vermutet, daß bei diesem Verfahren bereits die Orientierung der einzelnen Fibrillen sichtbar geworden ist.

H. RATH, Tübingen: *Über Alkylierungen in der Textilveredlung.*

Es wurde besonders auf die Alkylierung mit Hilfe von Onium-Verbindungen eingegangen. Um ein wirksames Alkylierungsmittel zu sein, muß dem tert. Amin eine möglichst schwache Base zugrunde liegen und einer der Onium-Liganden mesomeriefähig sein, wie z. B. das Dimethylbenzyl-ammoniumchlorid, das bekannte Leukotop O, das zur Alkylierung reduzierter Küpenfarbstoffe beim Ätzdruck Verwendung findet. Für die Verwendbarkeit in der textilen Praxis ist es ferner notwendig, daß der Onium-Komplex bei normalen Temperaturen in wäßriger Lösung beständig ist und erst bei höheren Temperaturen (z. B. beim Dämpfen) die C-N-Bindung unter Alkylierung geöffnet wird.

Der bifunktionelle Komplex aus Dimethylanilin und 1,4-Dichlor-buten kann für Vernetzungen, etwa des Wollkeratins, herangezogen werden. Durch Alkylierungen der Mercaptan-Gruppen in Schwefel-Farbstoffen oder von Amino- und Hydroxyl-Gruppen in substantiven Farbstoffen lassen sich deren Naßechtheiten verbessern.

R. WALTER, Frankfurt/Main-Feehenheim: *Das Bedrucken und Klotzen von Geweben aus Polyesterfasern.*

Es wurde gezeigt, daß man eine große Zahl ausgewählter Indanthren-Farbstoffe im unverküpften Zustand durch trockene Hitze bei 200 °C in 1 min echt fixieren kann, wenn das Farbstoffpulver fein genug verteilt ist. Basische Farbstoffe aus der Reihe der Astrazone lassen sich in gleicher Weise auf die Faser drucken oder färben, wenn sie gemeinsam mit Zinn(II)-chlorid oder Zinkchlorid aufgebracht werden.

Unlösliche Azofarbstoffe entstehen bei der Hitzebehandlung aus Rapidecht- oder Rapidogen-Farbstoffen zunächst außerhalb der Faser und werden nachträglich als Pigment gewissermaßen eingeschmolzen.

H. EIBEL, Leverkusen: *Über den Chemismus der Phthalogenfarbstoffe.*

Neu¹⁾ ist die Beobachtung, daß man komplexe Phthalocyanine aus 5-6-Isoindolenin-Resten auf mit Tannin-Brechweinstein gebeiztes Garn aufziehen lassen kann. Nachträglich kann man durch Behandeln mit Säure die Beize wieder abziehen, ohne daß die Echtheit des aufgezogenen Farbstoffes leidet.

¹⁾ Über den Chemismus vgl. diese Ztschr. 68, 133 [1956].