

aber immer noch höher. Dabei ist zu beachten, daß die Faserstärke bei Duraflox (1,3 den.) geringer war als bei Flox (1,5 den.) und daß mit der Faserstärke auch der Widerstand gegen die Beanspruchung zunimmt<sup>8)</sup>.

Überraschend war die Feststellung, daß sich die hochfeste Zellwolle auch vorzüglich zur Herstellung von Nähgarnen eignet, für die man bisher nur die allerbeste Baumwolle verwendet hatte. Große Versuchsreihen zeigten, daß wohl auf allen Gebieten des Nähgarneinsatzes, mit wenigen Ausnahmen, hochfeste Zellwolle mit gutem Erfolg eingesetzt werden kann, sogar in der Konfektionsnäherie, die sehr starke Ansprüche stellt. Gebrauchsversuche, z. B. mit Sporthemden, Bettwäsche usw., in denen Duraflox-Nähgarn eingesetzt waren, haben bisher zu keiner Beanstandung geführt.

Tabelle 4.  
Körpergewebe in Kette und Schuß 37 und 24 Fäden/cm der Nm 34 und 27. Erste Prüfung am entschlichteten Gewebe, zweite Prüfung am 25mal gewaschenen Gewebe.

	Flox 38/15			Duraflox 38/13		
	entschl.	25mal gew.	% Abnahme	entschl.	25mal gew.	% Abnahme
Gewicht/m <sup>2</sup> .....	234,6	233,5	—	243,9	231,8	—
Waschbeständigkeit						
Borstreißlänge km <sup>*)</sup> .. { tr. 5,0 3,9 —22,0 6,2 5,9 —4,8						
Wölbböhe mm .....	2,4 1,9 —20,8 3,5 3,2 —8,6					
Dauerbiegezahl						
Kette .....	26,3 27,3 — 27,0 25,2 —					
Schluß .....	26,7 24,4 — 27,9 26,0 —					
Kette .....	17111 14688 — 61063 18101 —					
Schluß .....	15827 6963 — 73334 19634 —					

	entschl.	ge-scheuert	% Abnahme	entschl.	ge-scheuert	% Abnahme
Scheuerbeständigkeit <sup>**)</sup> ..						
Borstreißlänge km .... na. 2,4 1,9 —20,8 3,5 3,0 —14,3						
Wölbböhe mm ..... na. 26,7 24,9 — 27,9 26,0 —						

<sup>\*)</sup> Berstdruck und Wölbböhe werden nach Sommer für Vergleichszwecke in Borstreißlänge (R<sub>B</sub>) und Stoffdehnung nach folgender Formel errechnet:

$$R_B \text{ (km)} = p \cdot \frac{r^2 + h^2}{4h} \cdot \frac{100 + \delta}{Q}, \text{ wobei bedeutet}$$

p = Berstdruck in kg/cm<sup>2</sup>  
r = Radius der Prüffläche in cm  
h = Wölbböhe in cm  
Q = Quadratmetergewicht in g  
δ = Stoffdehnung in %

Die Stoffdehnung läßt sich aus folgender Formel berechnen:

$$\delta \text{ (%) } = \frac{r^2 + h^2}{h} \cdot \frac{\pi \cdot a}{180} - r$$

wobei tg a sich aus  $\frac{h}{r}$  ergibt.

<sup>\*\*) Prüfling *Schopper*. Es wird Gewebe gegen Gewebe gescheuert, jedes mit einer Militärtuchunterlage, von deren oberer in der Mitte ein kreisrundes Loch von 10 cm Dmr. ausgestanzt ist. Auswölbung bei der Einspannung 7 mm. Belastung beim Scheuern 2,5 kg. Nach je 200 Touren wird Drehungsrichtung gewechselt und mit einer weichen Bürste abgebläst; Gesamttourenzahl 2500.</sup>

Die Gewebe sind vorher in dest. Wasser + 1 g/l Nektal 15 min gut genetzt und ausgeschleudert. Während der Scheuerzeit wird das verdunstete Wasser allmählich durch Zugabe von 2,5 cm<sup>3</sup> Wasser aus einer Pipette auf das obere und untere Gewebe ersetzt. Beide werden nach der Scheuerung auf Berstdruck geprüft.

<sup>8)</sup> R. Stoll, *Melliand Textilber.* 22, 253 [1941] und eigene Erfahrungen.

Ein Vergleich zwischen Baumwollnähgarn des Handels und Duraflox-Nähgarn einer Versuchsreihe ergab folgende Zahlen:

	Nähgarn aus	
	Baumwolle	Duraflox
Nm .....	85/2/2	85/2/2
Rkm .....	20,6	17,0
Dehnung % .....	6,4	15,4
Elastische Dehnung bei 1/5 der Bruchdehnung .....	3,02	2,48

Nähversuche mit diesem Duraflox-Nähgarn wurden auf einer Konfektionsnähmaschine mit 2600 Stichen in der Minute an einem Militärtuch durchgeführt, das 2- bis 4fache Lagen enthielt. Es traten dabei keine Fadenbrüche und keine Näh-schwierigkeiten auf. Der Unterschied in der oben ausgewiesenen Reißfestigkeit zwischen beiden Garnen ist deshalb für die Praxis ohne Bedeutung und wird ausgeglichen durch die höhere Dehnung des Durafloxxgarnes, die die Gefahr eines Bruches vermindert.

Es ist verständlich, daß die hochfeste Zellwolle zunächst in das technische Gebiet eingesetzt wird, u. zw. überall da, wo besonders hohe Anforderungen gestellt werden. Hier hat sie sich z. B. für Antriebsbänder und Schnüre an Spinnmaschinen ebenso gut bewährt wie Baumwolle<sup>9)</sup>. Die Erfahrungen beim Einsatz für Treibriemen und Förderbänder sind sehr günstige<sup>10)</sup> bis auf bestimmte Fälle, in denen die hohe Quelfähigkeit der Zellwolle beim Naßwerden störend wirkt.

Trotz dieser nicht abstreitbaren Erfolge bleiben noch erhebliche Wünsche offen. Auch sie müssen zur richtigen Beurteilung des Standes der Entwicklung unserer künstlichen Spinnfasern besprochen werden. Für diesen Zweck ist in Tab. 3 eine Durchschnittsbauwolle mit aufgeführt worden<sup>11)</sup>. Vergleicht man die Zahlen, so findet man, daß auch die hochfeste Zellwolle in wichtigen Gebrauchseigenschaften gegenüber der Baumwolle noch wesentlich zurücksteht; es sind die folgenden:

1. Naßfestigkeit, 2. Schlingenfestigkeit, 3. Dauerbiegezahl, 4. Quelfähigkeit.

Dazu kommt für viele Fälle, wie z. B. für Berufskleidung, der standfestere Griff der Baumwollware, der auch nach der Wäsche erhalten bleibt. Teilweise Erfolge bringen Nachbehandlungsverfahren, wie z. B. Formaldehydbehandlung oder Harzeinlagerungen aus Harnstoff oder Formaldehyd<sup>12)</sup>, doch erreicht man mit ihnen nicht die Gefügestärke der Baumwollfaser, die erstrebt werden muß.

Zusammenfassend kann man sagen, daß auf dem Wege der Faserentwicklung die hochfeste Zellwolle einen sehr beachtlichen Schritt vorwärts darstellt. Die Hersteller sind sich dabei aber bewußt, daß noch wesentliche Aufgaben der Lösung harren.

Eingeg. 6. September 1941. [A. 81.]

<sup>9)</sup> Versuchserfahrungen der Zellwoll-Lehrspinnerei in Denkerlof und eigene.

<sup>10)</sup> Becker, *Melliand Textilber.* 21, 12 [1940].

<sup>11)</sup> Sehr zu beachten ist in diesem Zusammenhang, daß es auch bei Baumwolle sehr viele Sorten gibt mit z. T. sehr stark unterschiedlichen Werten ihrer Länge, Feinheit und Festigkeit, und daß nach diesen Eigenschaften das Einsatzgebiet ausgewählt wird.

<sup>12)</sup> H. Rath, *Kleptags Text.-Z.* 44, 18 [1941]; H. Sommer u. O. Viertel, ebenda, S. 637; G. Ziersch, ebenda, S. 651.

## Zur Beurteilung der Flüchtigkeit organischer Substanzen

Von Prof. Dr. L. KOFLER und H. DOSER.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

Die Schrifttumsangaben über die Sublimierbarkeit organischer Substanzen zeigen mancherlei Unstimmigkeiten und Ungenauigkeiten. Die Ursache liegt u. a. darin, daß in zusammenfassenden Werken und Handbüchern häufig einfach eine Sublimationstemperatur genannt ist, ohne Angabe, wie sie festgestellt wurde. Nun ist aber die Sublimationstemperatur weitgehend von den Versuchsbedingungen abhängig. Theoretisch sind alle festen Stoffe schon bei Zimmertemperatur sublimierbar, bei den meisten Körpern ist jedoch bei dieser Temperatur die Sublimationsgeschwindigkeit so gering, daß die Sublimation nicht wahrnehmbar ist. In der Praxis spricht man daher nur dann von Sublimierbarkeit eines Stoffes, wenn sich unterhalb des Schmelzpunktes in abschbarer Zeit wahrnehmbare Mengen verflüchtigen. Die wahrnehmbare Menge ist dabei ein sehr dehnbarer Begriff. In manchen Fällen versteht man darunter wägbare, bei der Mikrosublimation mikroskopisch sichtbare Mengen. Unter den Versuchsbedingungen spielen u. a. Temperatur, Druck, Zeit, Sublimationsabstand, Oberfläche des Sublimationsgutes und Temperaturdifferenz zwischen Sublimationsgut und Vorlage eine Rolle<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> R. Kempf in: *Methoden d. organischen Chemie*. Herausgegeben v. Houben 1925, S. 661.

Aber selbst dort, wo in den Handbüchern und Sammelwerken genauere Angaben über die Versuchsbedingungen zu finden sind, besteht trotzdem in der Regel nicht die Möglichkeit, verschiedene Substanzen bezüglich ihrer Flüchtigkeit miteinander zu vergleichen. Denn die Angaben beziehen sich teils auf normalen, teils auf verminderten Druck und auf die verschiedensten Versuchsbedingungen. In manchen Fällen handelt es sich um Mikrosublimation, also um das erste Auftreten mikroskopisch sichtbarer Sublimat, in anderen Fällen um das Auftreten wägbarer Mengen. Vergleichbar sind naturgemäß nur Werte, die unter den gleichen Versuchsbedingungen gewonnen wurden.

Vergleichende Untersuchungen einer größeren Zahl von Substanzen wurden für mikrochemische Zwecke durchgeführt. Z. B. verglich Eder<sup>2)</sup> die Alkaloide bei Vakuummikrosublimation, R. Fischer bestimmte die Sublimationstemperaturen von Schlafmitteln<sup>3)</sup> und Konservierungsmitteln<sup>4)</sup>. Die größte Zahl von Substanzen nach ein und derselben Methode wurde von

<sup>2)</sup> Über die Mikrosublimation von Alkaloiden im luftverdünnten Raum, Diss. Zürich 1912.

<sup>3)</sup> Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 277, 306 [1939].

<sup>4)</sup> Z. Unters. Lebensmittel 67, 161 [1933].

Mayrhofer<sup>5)</sup> untersucht, der die gebräuchlichsten Arzneimittel und wichtigsten Gifte der Mikrosublimation unterwarf und diese Methode zum Nachweis und zur Unterscheidung heranzog.

Bei der Schmelzpunktmikrobestimmung kann man mühelos die Temperatur beobachten, bei der die Substanzen zu sublimieren beginnen. Wir haben in unseren Schmelzpunkt-tabellen bei jeder Substanz unter „Besondere Kennzeichen“ auch die Sublimationstemperaturen eingetragen. Die bisher veröffentlichten Tabellen umfassen 260 Substanzen<sup>6)</sup>. Die Liste wird fortlaufend erweitert und soll auf möglichst viele Substanzen ausgedehnt werden. Eine Erweiterung auf etwa 700 Substanzen wird in Kürze veröffentlicht. Der Hauptzweck dieser Tabellen ist die Feststellung und der Vergleich mehrerer physikalischer Eigenschaften der Substanzen, nämlich Schmelzpunkt, eutektische Temperaturen mit bestimmten Mischsubstanzen und Lichtbrechung. Die Beobachtung der Sublimation ist ein Nebenfund, der sich ohne Zeitverlust erheben läßt. Auf Grund unserer Tabellen besteht nun die Möglichkeit, die Sublimierbarkeit einer größeren Zahl von organischen Substanzen zu vergleichen. Das setzt voraus, daß die Bestimmung des Schmelzpunktes und damit auch die der Sublimationstemperatur stets unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wird.

Wir gehen in folgender Weise vor<sup>6)</sup>. Die zu untersuchende Substanz wird auf einen Objektträger gebracht und mit einem Deckglas bedeckt. Größere Kristalle und Partikelchen werden vorher zerkleinert. In der Regel verwenden wir für ein mikroskopisches Präparat etwa 0,1 mg Substanz. Das Präparat wird auf die Heizplatte des Mikro-Schmelzpunktapparates aufgelegt und dabei eine Stelle ins mikroskopische Gesichtsfeld gebracht, wo die Substanz ungefähr so verteilt ist, daß die davon bedeckte Fläche insgesamt ungefähr die Hälfte des Gesichtsfeldes ausmacht. Eine vollständige Bedeckung des Gesichtsfeldes ist für die Beobachtung der Sublimationsvorgänge ungeeignet. Am besten sieht man das Entstehen der Sublimat an substanzfreien Höfen, in deren Umgebung sich größere Mengen von Substanz befinden.

Der Regulierwiderstand wird so eingestellt, daß der Temperaturanstieg des Heiztisches im Bereich des Schmelzpunktes ungefähr 4° je Minute beträgt. Wenn man z. B. einen Schmelzpunkt bei 100° zu bestimmen hat, stellt man den Widerstand auf die entsprechende Marke ein und verändert die Einstellung des Widerstandes im Laufe dieses Versuches nicht mehr. Dabei erfolgt nach Einschalten des Stromes der Temperaturanstieg anfangs ziemlich rasch, verlangsamt sich dann aber allmählich und beträgt bei 100° ungefähr 4° je Minute. Alle Angaben unserer Tabellen über das erste Auftreten von Sublimaten beziehen sich auf diese Art des Temperaturanstiegs.

Während des Erhitzens wird das mikroskopische Präparat ständig beobachtet, wobei wir bei der Schmelzpunktbestimmung nicht nur die Sublimation, sondern gegebenenfalls auch das Entweichen von Kristallflüssigkeit, Zersetzung und andere Erscheinungen verfolgen. Die ursprüngliche Substanz, die wir der Kürze halber im folgenden als „Ursubstanz“ bezeichnen wollen, liegt auf dem Objektträger, die Sublimat bilden sich an der Unterseite des Deckglases. Am einfachsten wäre es nun, das Mikroskop scharf auf die Unterseite des Deckglases einzustellen und abzuwarten, bis man Sublimat entstehen sieht. Eine Scharfeinstellung auf die Unterseite des Deckglases ist dann leicht zu bewerkstelligen, wenn sich dort irgendwelche Verunreinigungen, z. B. ein Fingerabdruck, ein Stäubchen, eine Stofffaser usw. befinden. Ist das Deckglas hingegen vollständig rein und bietet keine Anhaltspunkte für die Scharfeinstellung, dann hilft man sich in folgender Weise: Man stellt auf die Ursubstanz ein und hebt nun den Tubus langsam so weit, bis man sicher ist, über die Unterseite des Deckglases hinaus zu sein. Diesen Vorgang wiederholt man in kurzen Abständen, wobei man sein Augenmerk möglichst auf das ganze Gesichtsfeld richtet. Plötzlich wird man dann irgendwo einen Kristall entdecken und gleich darauf einen zweiten und dritten und viele andere. An Stelle von Kristallen oder neben ihnen treten in den Sublimaten oft auch Tröpfchen auf. Es sind meist sehr zahlreiche kleine Tröpfchen, die mit Vorliebe kurz vor dem Schmelzpunkt, aber nicht selten schon viel früher an der Unterseite des Deckglases erscheinen. Man bezeichnet sie oft als Sublimationströpfchen, besser aber als Kondensationströpfchen. Zuweilen kann man beobachten, wie kleinere oder größere Partien von Tröpfchen von selbst oder durch Berührung mit einem Kristall zum Erstarren gebracht werden. Wenn vor den Kristallen oder überhaupt nur Kondensationströpfchen erscheinen, so wird ihr erstes Auftreten als Beginn der Sublimation gewertet.

Die Werte, die wir auf diese Weise ermitteln, sind nicht die niedrigsten Temperaturen, bei denen überhaupt eine Sublimation möglich ist. Niedrigere Werte erhält man bei langer Versuchsdauer (Kempff<sup>7)</sup>) unter vermindertem Druck, wozu

sich u. a. die Mikrovakuumglocke von Kofler u. Dernbach<sup>8)</sup> eignet, oder durch langsameren Temperaturanstieg. Nun ist aber bei der Bearbeitung der Substanzen für unsere Tabellen die Beobachtung der Sublimation, wie erwähnt, nur ein Nebenfund, wobei wir uns bemühen, möglichst gut reproduzierbare Versuchsbedingungen zu verwenden. Das erreichen wir durch die oben geschilderte Art der Herstellung und Beobachtung der mikroskopischen Präparate und insbes. durch die angegebene Art des Temperaturanstiegs. Man kann auf diese Weise die Versuchsbedingungen gleichmäßiger gestalten als bei vielen anderen Sublimationseinrichtungen. Trotzdem sind die „Sublimationstemperaturen“ nicht als physikalische Konstanten zu werten und können nicht etwa den Schmelzpunkten an die Seite gestellt werden. Wir geben sie daher in unseren Tabellen auf 5° zu 5° gekürzt an und betonen immer wieder, daß die Werte nur für unsere Versuchsbedingungen gelten.

Der Vorteil unserer Tabellen liegt vor allem darin, daß sie eine einfache Möglichkeit zum Vergleich der Flüchtigkeit organischer Substanzen bieten. Zunächst lassen sich die 700 bisher bearbeiteten Substanzen untereinander vergleichen. Man kann daraus aber auch einen allgemein verwendbaren Maßstab ableiten.

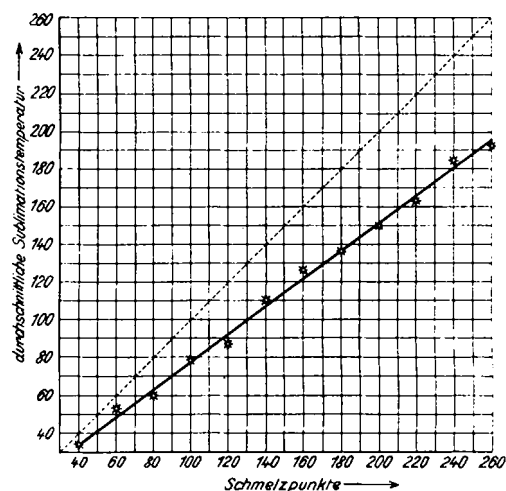


Abb. 1. Durchschnittliche Sublimationstemperatur.

Zu diesem Zweck haben wir aus unseren Tabellen für die Schmelzpunktsbereiche von 20° zu 20° die Durchschnittswerte der Sublimationstemperaturen berechnet und in ein Diagramm eingetragen. Die Schmelztemperaturen werden auf der Abszisse, die Sublimationstemperaturen auf der Ordinate eingetragen. Die Resultierende ergibt eine Gerade, deren Winkel mit der Abszisse kleiner ist als 45°. Die Differenz zwischen Schmelz- und Sublimationstemperatur läßt sich leichter erkennen durch Eintragen der Diagonale in das Diagramm. Sie entspricht den Grenzfällen, bei denen vor dem Schmelzen keine Sublimation zu beobachten ist. Aus dem Diagramm ersieht man, daß mit steigendem Schmelzpunkt der Abstand zwischen Schmelzpunkt und Sublimationstemperatur ständig zunimmt. Z. B. liegt für Substanzen

mit Schmelzpunkten von .....	50°, 100°, 150°, 200°
der Sublimationsbeginn durch-	
schnittlich bei .....	41°, 78°, 115°, 152°
die Abstände betragen also .....	9°, 22°, 35°, 48°

Wir lassen die Linie der durchschnittlichen Flüchtigkeit vorläufig bei 260° endigen, weil in unseren Tabellen die Zahl der höher schmelzenden Substanzen noch zu klein ist, um einen genügend zuverlässigen Durchschnittswert errechnen zu können.

Um den Grad der Flüchtigkeit einer Substanz auf Grund unserer Versuche und Darlegungen zum Ausdruck zu bringen, bestehen zwei Möglichkeiten. Entweder gibt man die Temperatur des Sublimationsbeginns an und ersieht dann aus dem Diagramm, ob und wie weit die Flüchtigkeit vom Durchschnittswert abweicht. Oder man begnügt sich damit, die Flüchtigkeit auf Grund des Vergleichs mit dem Durchschnittswert des Diagramms durch Abstufungen zum Ausdruck zu bringen und z. B. von sehr leichter, leichter, mittlerer (dem Durchschnittswert entsprechender), schwerer oder sehr schwerer Sublimierbarkeit zu sprechen. Dadurch wäre eine bessere Kennzeichnung der Flüchtigkeit erreicht, als durch die derzeit im Schrifttum herrschende Unordnung.

Eingeg. 10. Oktober 1941. [A. 88.]

<sup>5)</sup> Mikrochemie der Arzneimittel und Gifte 1923 u. 1928.

<sup>6)</sup> L. Kofler, Mikroskopische Methoden zur Identifizierung organischer Substanzen, Beiheft zur Zeitschr. des VDCh 36 [1940], Auszug diese Zeitschr. 53, 187 [1940].

<sup>7)</sup> Z. analyt. Chem. 82, 284 [1923].

<sup>8)</sup> Mikrochemie 9, 346 [1931].