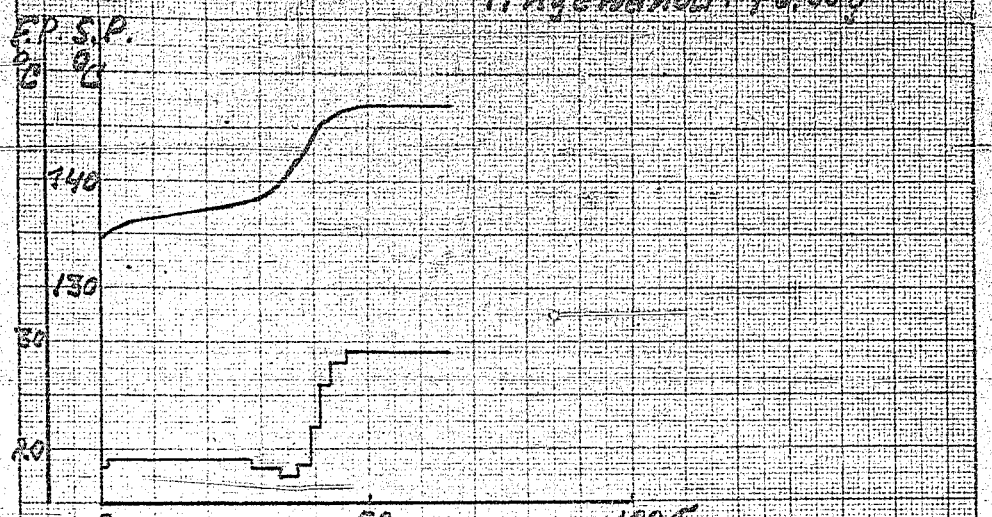
Destillation der Zwischenfraktionen

№ 884. C 16/18-Fraktion Dest. 881.

Druck: 7.2 mm

Angewandt: 70.5 g

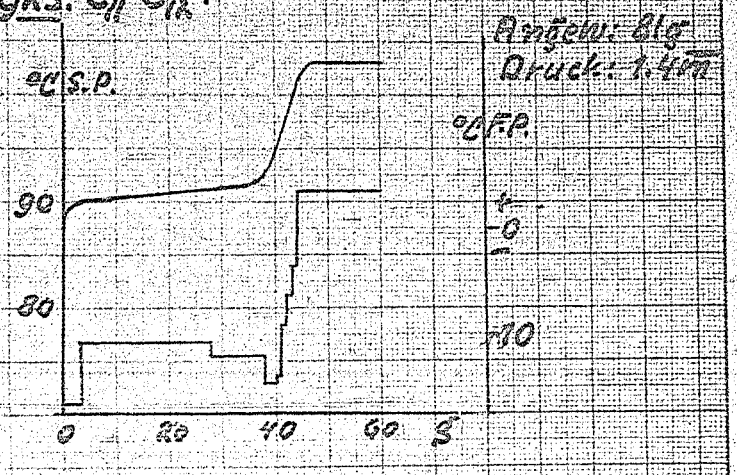


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rh.

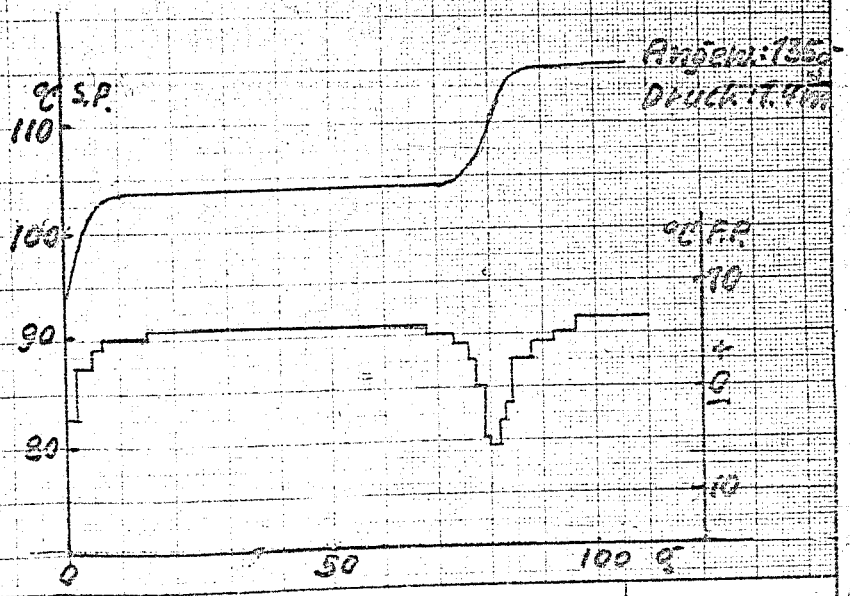
Blatt 8.

Destillation der Zwischenfraktionen C_{11}-C_{12}, C_{12}-C_{13} aus Riebeck-Paraffin.

Dest. Nr. 923. C_{11}-C_{12}.



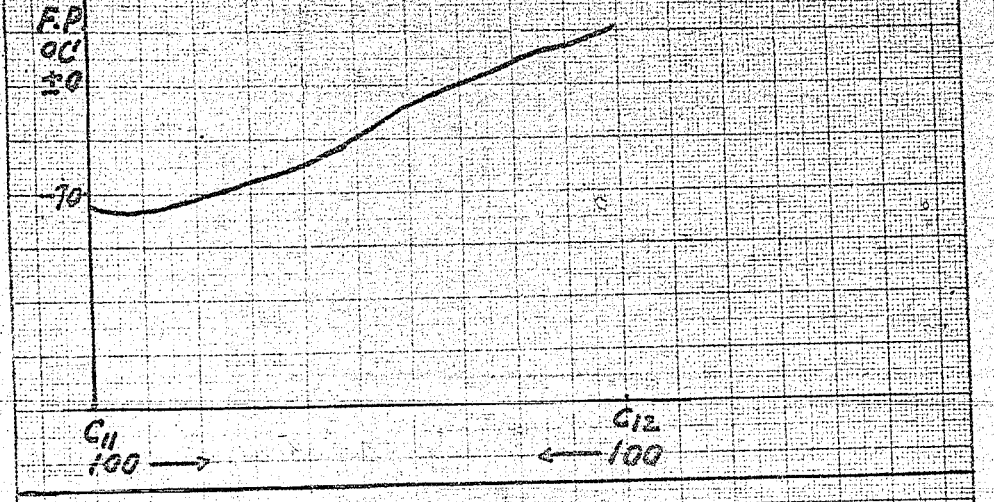
Dest. Nr. 924. C_{12}-C_{13}.



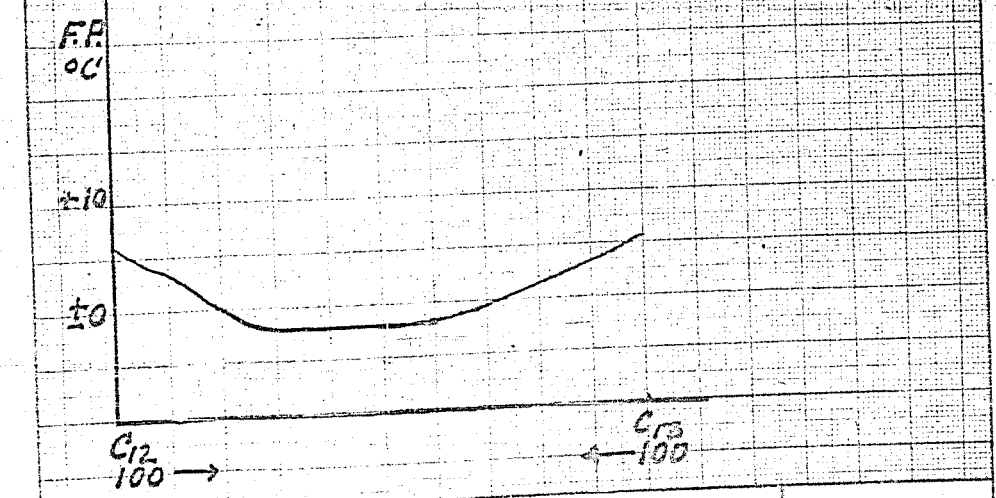
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

Blatt 9.

Mischschmelzpunktskurve des Undecan- und Laurinsäure-methylesters.



Mischschmelzpunktskurve des Laurin- und Tridecansäure-methylesters.



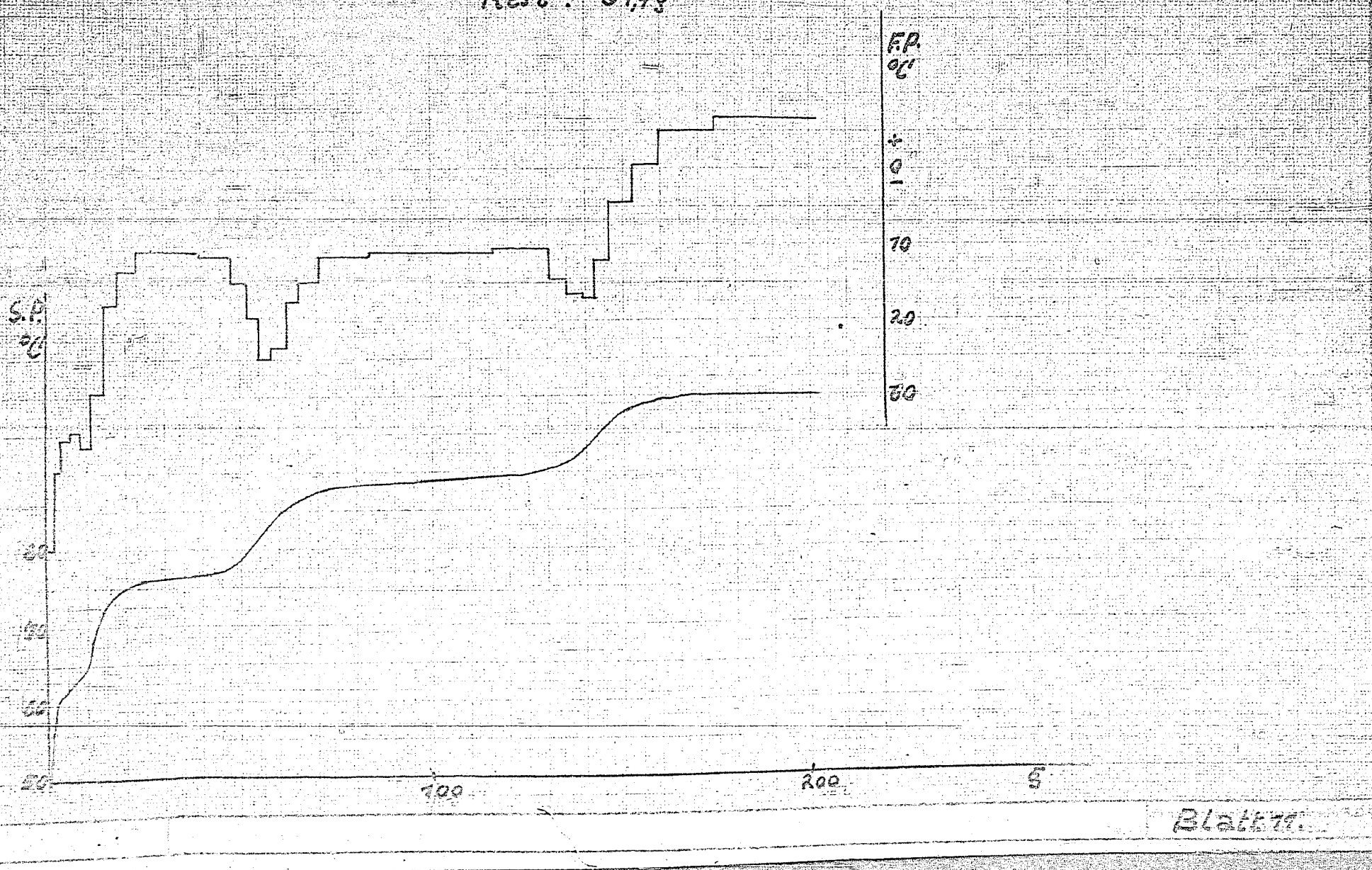
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

Blatt 10.

6560

Destillation der Seifenfettsäuremethylester aus Fischer-Gatsch.

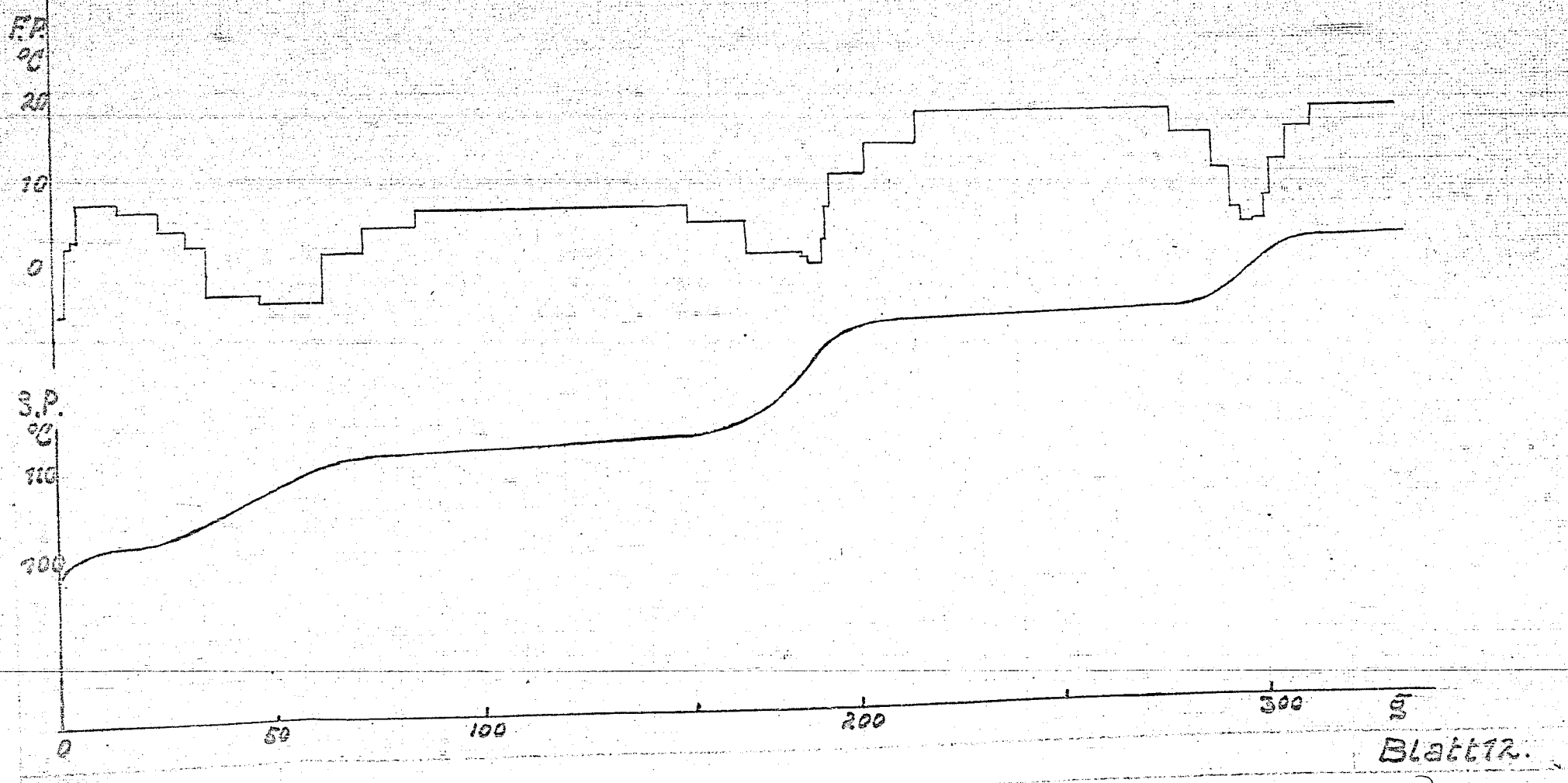
Fraktion I a (48 -100°)
Druck: 1.1 mm
Angewandt: 237 g
Rest: 34,7 g



6551

Destillation der Seifenfettsäuremethylester aus Fischer-Gatsch.

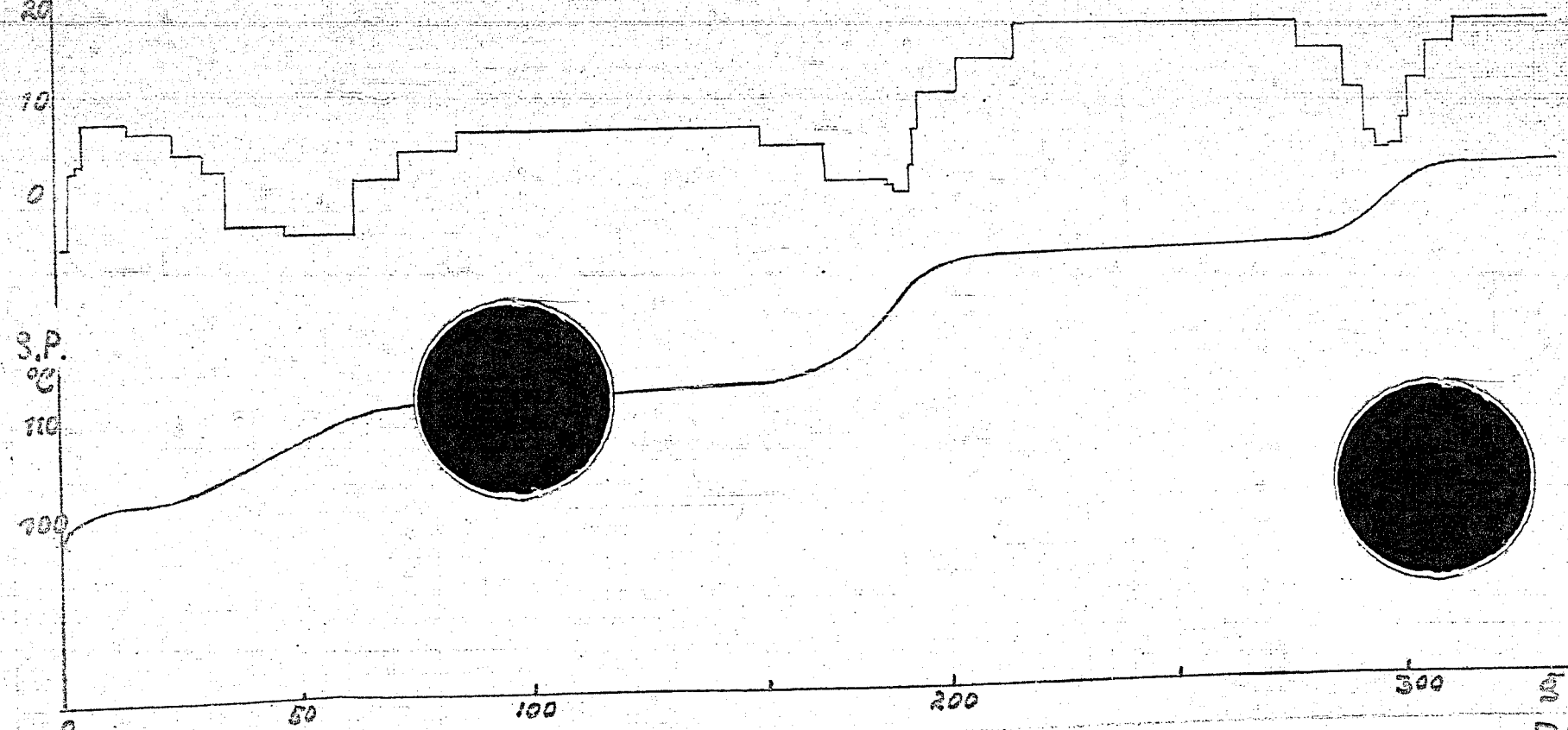
Fraktion IIa (98 – 136°)
Druck: 1.1 mm
Angewandt: 350,67 g
Rest: 27,69 g



Blatt 12.

Destillation der Seifenfettsäuremethylester aus Fischer-Gatsch.

Fraktion IIa (98–136°)
Druck: 1.1 mm
Angewandt: 350,67 g
Rest : 27,69 g

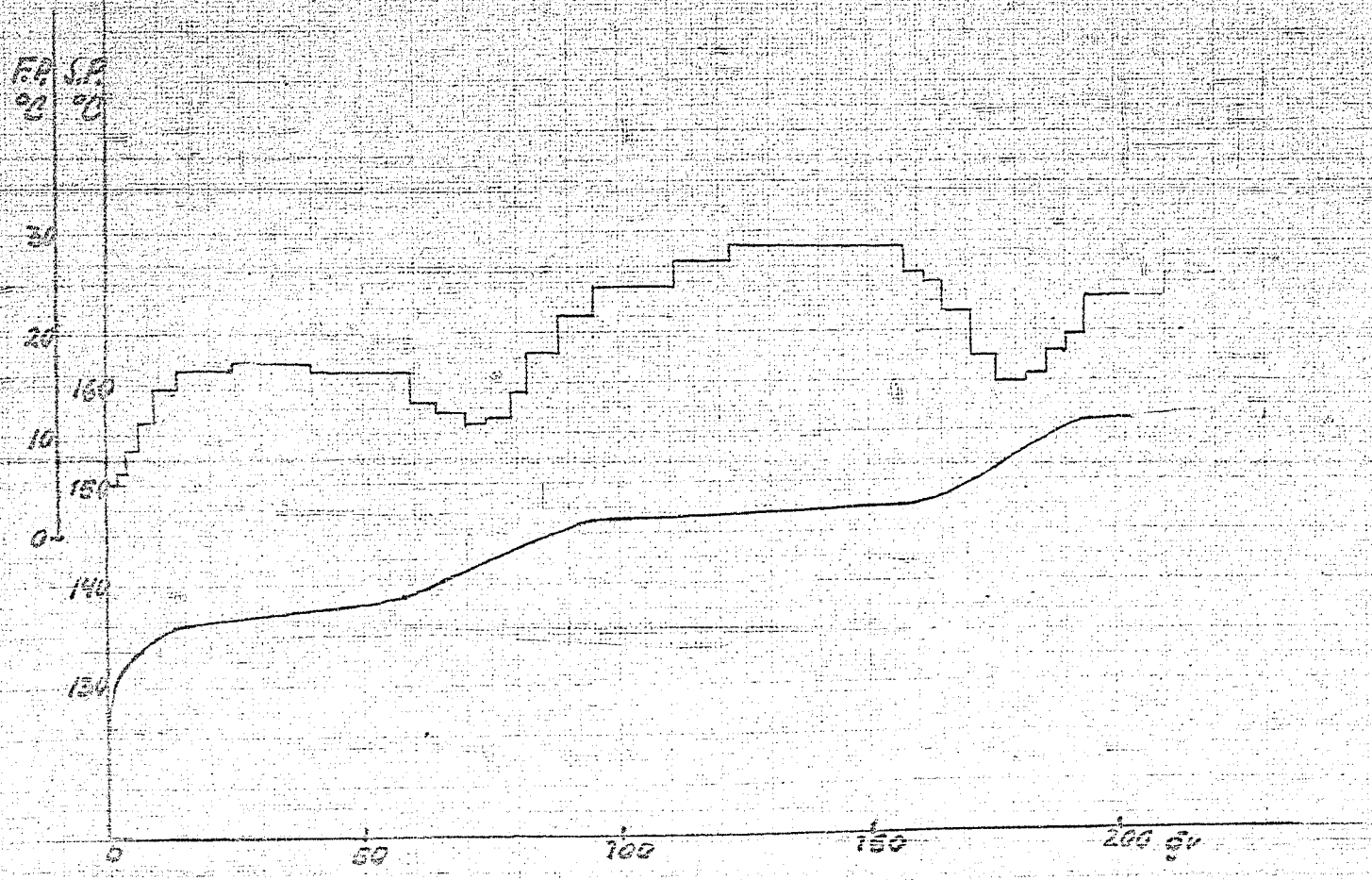


Blatt 12.

6562

Destillation der Seifenfettsäuremethylester aus Fischer-Gatsch.

Fraktion III a (125–156°)
Druck: 1,1 mm
Angewandt: 228 g
Rest: 25,3 g



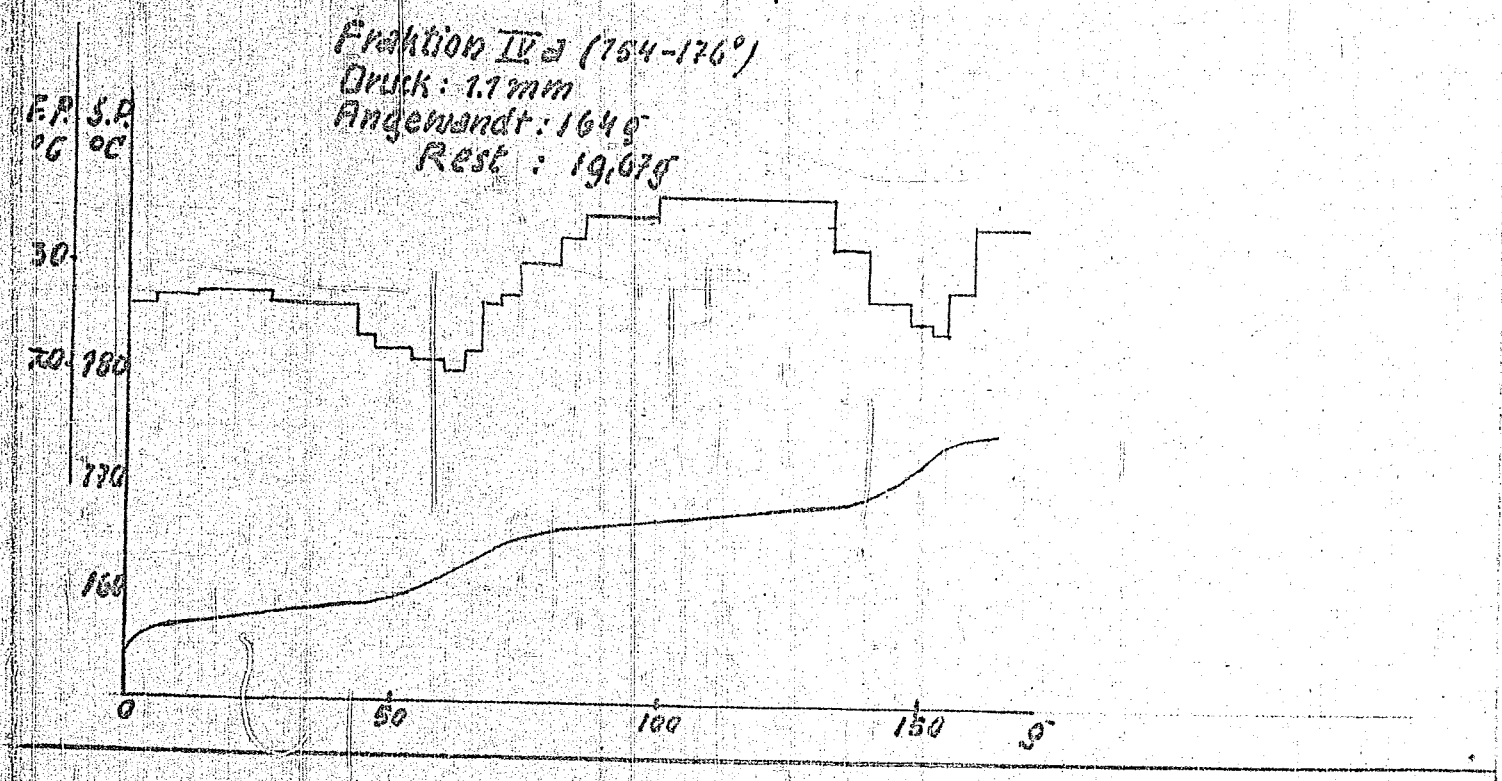
Blatt 13.

6563

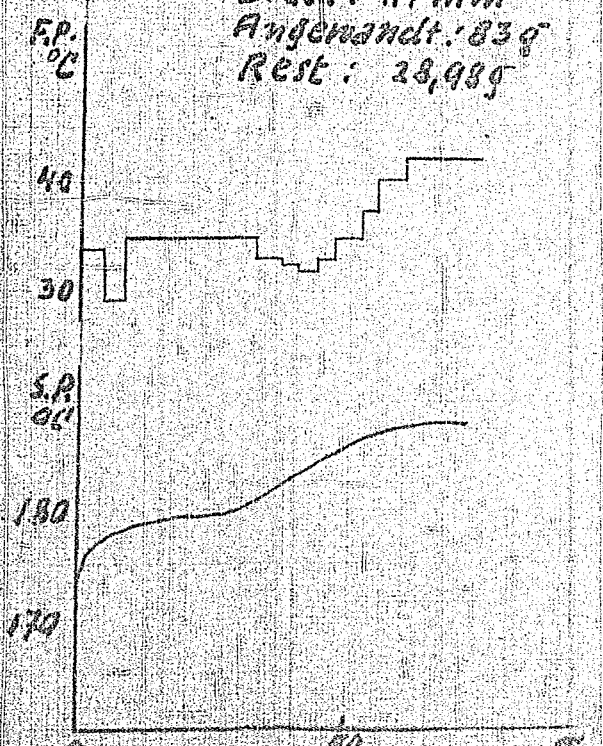
6563

Destillation der Seifenfettsäuremethylester aus Fischer-Gatsch.

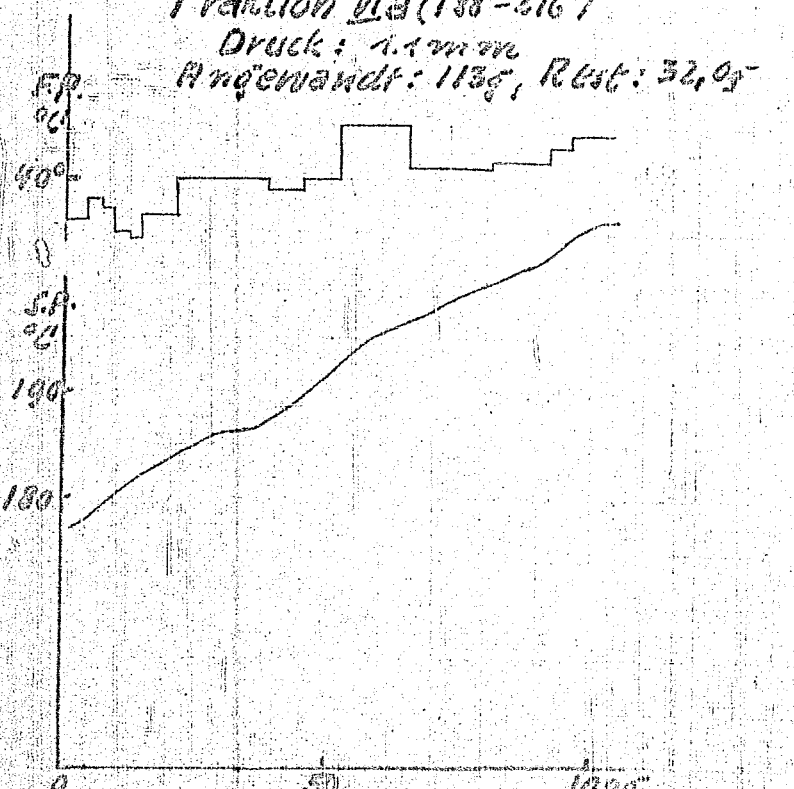
Fraktion IV a (154-176°)
Druck: 1.1 mm
Angewandt: 164 g
Rest: 19,67 g



Fraktion V a (172-188°)
Druck: 1.1 mm
Angewandt: 83 g
Rest: 28,98 g



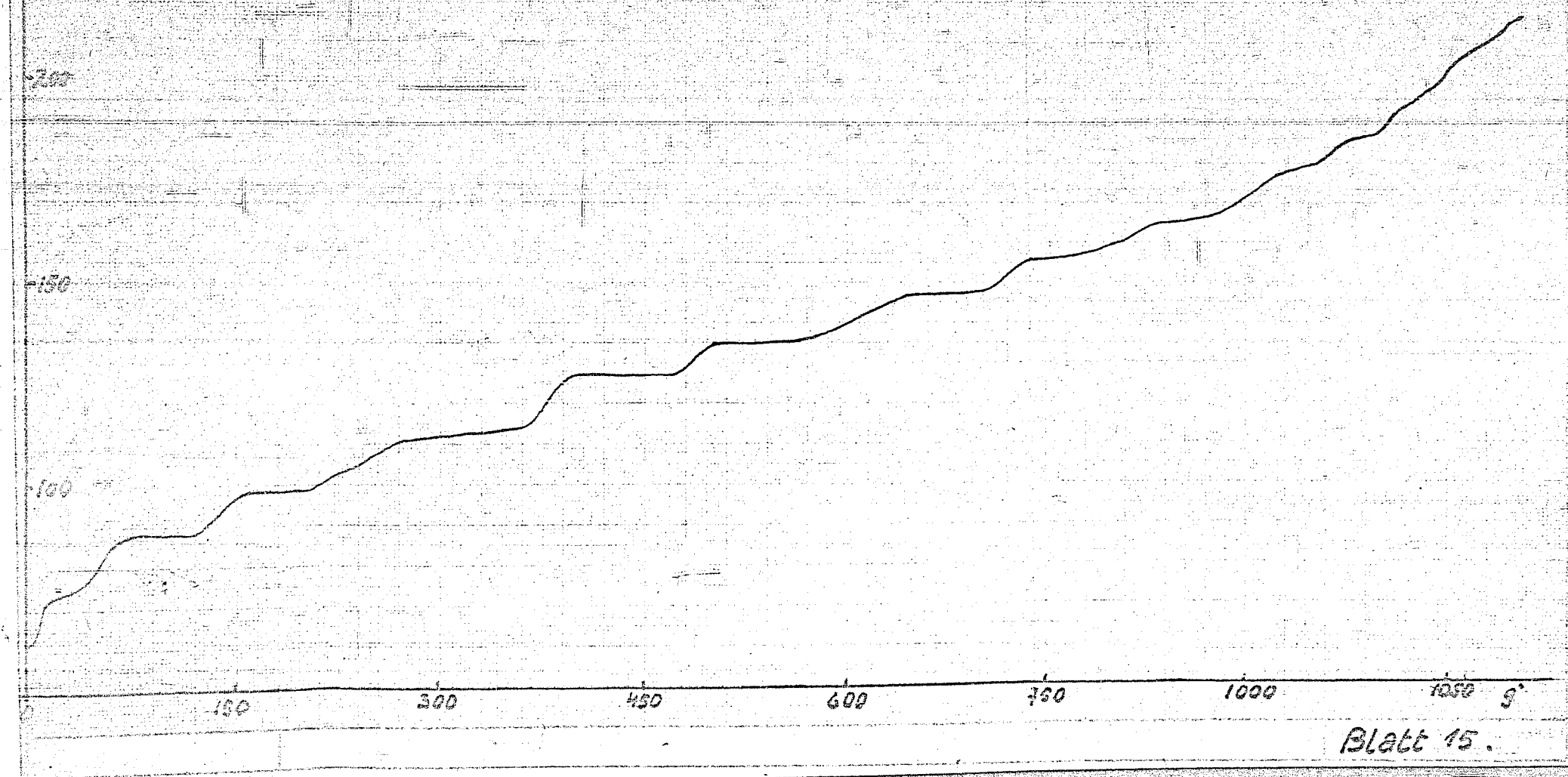
Fraktion VI a (188-216°)
Druck: 1.1 mm
Angewandt: 113 g, Rest: 32,0 g



6564

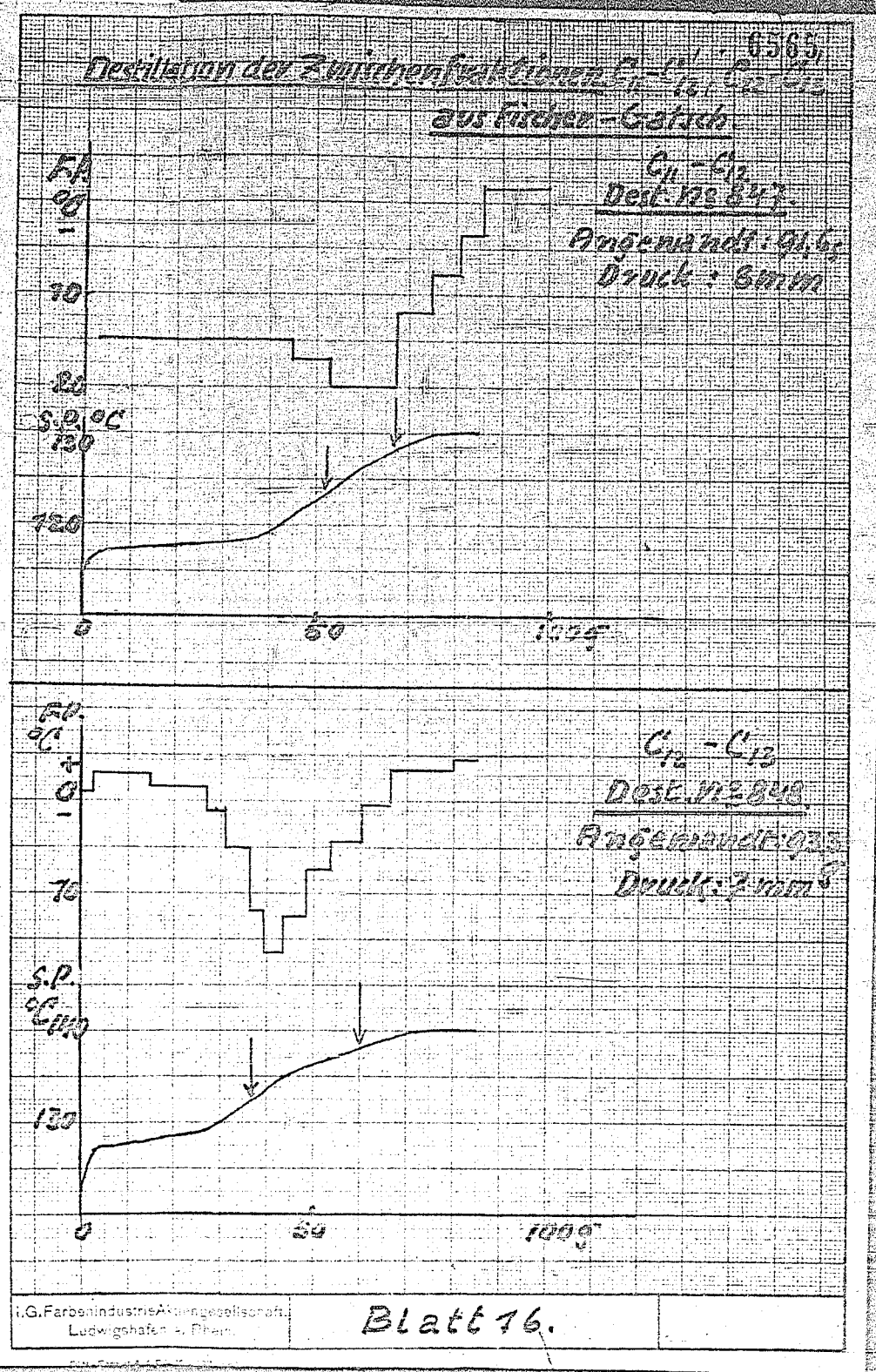
Destillationskurve der Fischer-Gatsch-Seifenfettsäuremethylester.

Druck: 1.1mm
Angewandt: 1220g



Blatt 15.

Destillation der Zwischenfraktionen C_{11}-C_{12}, C_{12}-C_{13} aus Fischer-Gatsch



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

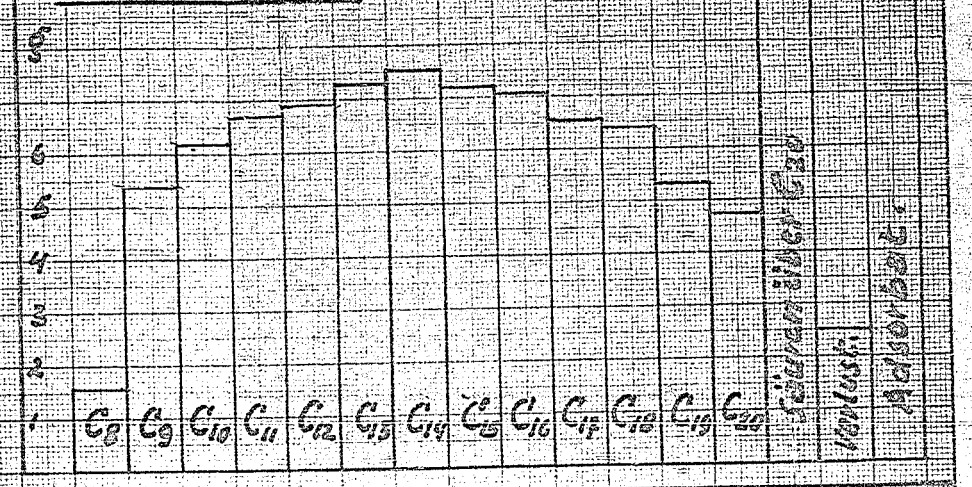
Blatt 16.

6564

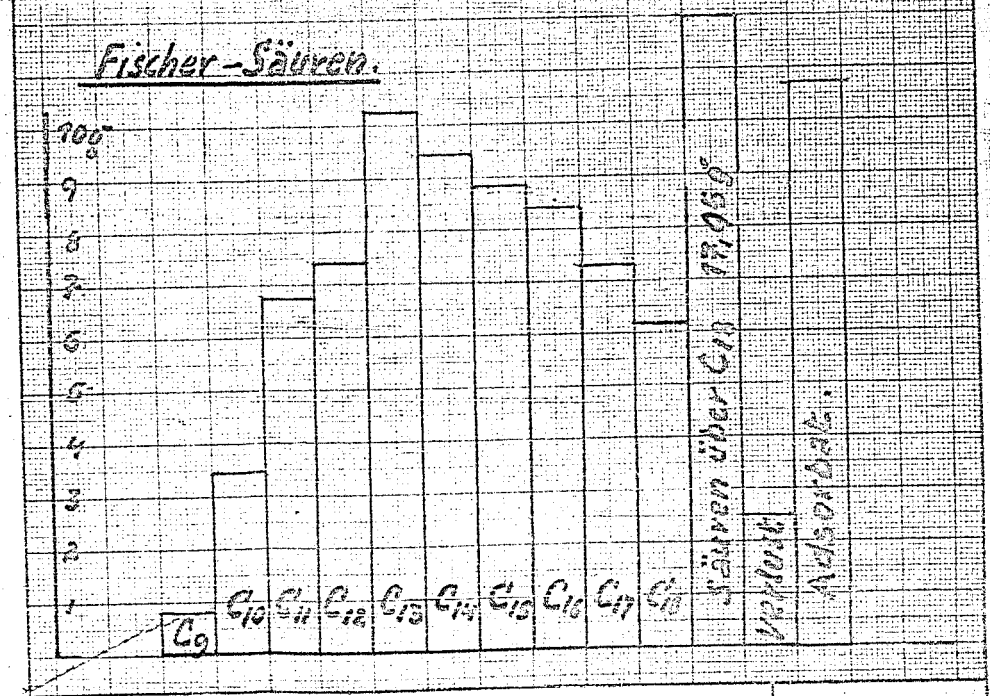
Zusammensetzung der Fettsäuren.

100 g Fettsäure bestehen aus:

Riebeck-Säuren.



Fischer-Säuren.



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

Blatt 17.

6567

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor.-Bericht [redacted] Nr. 1062

12. April 1940 Fe.

Kein Sperrblatt z. K. 25.7.40 - 30.10.40

Dr. Rud. Seidler

Kracken von Ganöl mit langlebigen Katalysatoren.

Zurück an Stickstoffabteilung Gp.

St 40 ER-1264 Stoff 1064

6568

Ammoniaklaboratorium Oppau

12. April 1940.
Re.

Kracken von Gasöl mit langlebigen Katalysatoren.

Übersicht!

In Auftrag von Herrn Dir. Dr. Müller Cunr. wurden im Februar 1939 in der Gruppe Dr. Klein die Arbeiten über die katalytische Krackung von badischem Gasöl aufgenommen. Nach Laboratoriumsversuchen von Herrn Dr. Klein und Herrn Dr. Seidler ist es möglich, die bei Verwendung hochaktiver, engporiger Kieselgelkatalysatoren übliche Krackperiode von 30-60 Minuten auf 100 und mehr Stunden zu erhöhen, wenn man bei einem etwas geringeren Aufspaltungsgrad mit Katalysatoren auf der Grundlage von weitporigem Kieselgel arbeitet, besonders nach der Herstellungsweise von O.Z. 11 579. Zur Sicherstellung der Laboratoriumsversuche wurden die Versuche im Technikummaßstab wiederholt. Ein solcher Technikumsversuch ist im vorliegenden Bericht beschrieben.

6569

Die Arbeit über katalytisches Kracken wurde von uns im Frühjahr 1939 begonnen mit dem Ziele, aus einer Fraktion von badischem Erdöl ein gutes Benzin und ein Dieselöl von niedrigem Stockpunkt herzustellen. Wir strebten dabei von Anfang an danach, langlebige Katalysatoren zu finden, die erst nach 100 oder mehr Stunden regeneriert zu werden brauchen. Die auf die amerikanischen Verfahren aufgebaute Arbeitsrichtung mit hochaktiven Katalysatoren hat den Nachteil, daß das häufige Regenerieren ebensoviel oder mehr Zeit beansprucht, als die eigentliche Krackperiode von 30-60 Minuten. Für eine langdauernde Krackperiode sind die hochaktiven, insbesondere die mit engporigem Kieselgel hergestellten Katalysatoren ungeeignet. Dagegen zeigte es sich, daß weniger aktive Kontakte, z.B. weitporiges Kieselgel eine brauchbare Basis für die angestrebte Arbeitsrichtung bilden. Die größte Zahl der Versuche wurde mit einem Al_2O_3 - haltigen Kieselgel, im folgenden mit "Al 5" bezeichnet, ausgeführt, so auch bei dem hier näher beschriebenen Versuch.

Der Zweck dieser vorläufigen Mitteilung ist es, den derzeitigen Stand unserer Arbeiten an Hand eines typischen Beispieles zu erläutern und mit den bei kurzlebigen Katalysatoren erhaltenen Ergebnissen zu vergleichen. Es sei vorausgeschickt, daß die Ausbeuten an Benzin bei weitporigen Katalysatoren wohl geringer sind als bei engporigen, daß dagegen die Krackperiode ganz erheblich verlängert werden kann. Zugleich verringert sich die Koksbildung auf einen äußerst geringen Betrag, sodaß die Verluste an Trockengas + Koks bei unserer Arbeitsweise so niedrig sind wie bei den schonendsten Typen der engporigen Katalysatoren, die erst in neuester Zeit bekannt wurden.

Apparatur.

Ein Sichromalrohr von 60 mm lichter Weite und 2 m Länge wird durch 2 elektrische Öfen geheizt. Im Bereich des Vorofens (40 cm lang) liegen Quarzscherben. Dieser Teil des Ofens dient der Verdampfung des von oben mit einer mechanischen Zutropfvorrichtung eingeführten Öles. Im Bereich des Hauptofens (60 cm lang) sind 800 ccm Katalysator so angeordnet, daß die Temperaturverteilung in diesem Gebiet möglichst gleichmäßig ist. Die übrigen Teile des Rohres sind ebenfalls mit Quarzscherben ausgefüllt, soweit die elektrischen Öfen reichen. Das untere Ende des Rohres wird mit Wasser gekühlt und endet in einer Vorlage, die das benzinhaltige Krackö1 auffängt. Die Reaktionsgase werden durch eine auf - 80° gekühlte Vorlage

geleitet, und von da geht der nicht kondensierbare Teil des Krackgases durch eine Gasuhr über Dach.

Die Reaktionsbedingungen.

Der verwendete Katalysator "Al 5" hat in den ersten Stunden der Krackperiode eine wesentlich höhere Aktivität als später. Durch geeignete Einstellung des Durchsatzverhältnisses und der Temperatur läßt es sich aber erreichen, daß die in der Anfangszeit erzielte Ausbeute an Benzin über die ganze Periode von mehreren hundert Stunden ungefähr auf demselben Stand gehalten wird. In der Figur 1 ist angegeben, wie im vorliegenden Falle die Temperatur und das Durchsatzverhältnis geändert wurden, um den gewünschten Spaltgrad einzustellen. Es ist daraus ersichtlich, daß in den ersten 10 Stunden die Temperatur sehr schnell erhöht werden muß, während später nur eine allmähliche Steigerung der Temperatur nötig ist. Mit anderen Worten heißt das, daß die Wirkung des Katalysators im Verlaufe der Krackperiode stabiler wird. Das Durchsatzverhältnis (Vol.Öl:Vol. Katalysator pro Stde.) war in den ersten 10 Stunden etwa 0,7 und wurde dann bei 0.5 gehalten.

Die Reaktionsprodukte.

In der Figur 2 sind die Ausbeuten an Benzin, Restöl, Flüssiggas und Trockengas in Gewichtsprozent vom eingesetzten Öl zusammengestellt. Die eingetragenen Punkte geben den Mittelwert für die dem zugehörigen Zeitpunkt vorangehenden 4 Stunden an.

Die Benzinausbeute wurde bis zur 100. Stunde im Durchschnitt bei 28 % gehalten und von da ab auf 29-30 % gesteigert.

Die Kurve 2 gibt die Menge des Krackôles an, wie es in der Hauptvorlage aufgefangen wird. Die Kurve zeigt einen leichten Abfall im Verlauf der Krackdauer. Im Durchschnitt wurden 90 % des eingesetzten Öles als Restöl und Benzin ohne Gasbenzin erhalten.

Die Menge des Flüssiggases ist in Kurve 3 angegeben. Sie hält sich über die ganze Krackdauer zwischen 4 und 5 % vom eingesetzten Öl und liegt nur gegen Ende der Periode über 5 %.

Dagegen zeigt die Kurve 4, daß die Menge des Trockengases mit der Krackdauer merklich ansteigt, von 2 % zu Anfang auf 3-4 % nach 100 Stunden und weiter auf etwa 5 % nach 200 Stunden. Diese Tatsache wird für die Begrenzung der Krackperiode maßgebend sein. Es ist bei der Festlegung der Länge der Krackperiode eine Kalkulationsfrage, wieviel Trockengas noch in Kauf genommen werden kann.

Die Tabelle 1 enthält eine Aufrechnung der Krackprodukte, in Gewichtsprozenten vom eingesetzten Öl, für verschieden lange Krackperioden. Es ist also die Summe der Krackprodukte zusammen gerechnet für die 1.-12., 1.-60. usw. Stunde. Auch hieraus ist zu erkennen, daß sich bei einer Benzinausbeute von etwa 28 Gewichtsprozent die Menge des Restöles und Flüssiggases mit der Länge der Krackperiode nur wenig ändert, während die Menge des Trockengases merklich ansteigt. Der erhöhten Gasbildung steht aber eine Abnahme der übrigen Verluste (Koks und Arbeitsverluste) gegenüber, nämlich von anfangs 3.4 Gew. % auf unter 1 Gew. % bis zur 200. Stunde der Krackperiode.

In der letzten Zeile der Tabelle ist angegeben, wieviel vom umgesetzten Gasöl in Benzin umgewandelt wurde. Die günstigsten Werte liegen bei einer Länge der Krackperiode von 100-200 Stunden mit einem Umsetzungsgrad auf Benzin von etwa 77 %.

Tabelle 1.

Krackdauer	12 Stdn.	60 Stdn.	104 Stdn.	144 Stdn.	184 Stdn.	224 Stdn.
Benzin Gew.%	28.9	27.6	27.7	28.1	28.7	28.5
Restöl "	61.7	64.2	64.3	63.5	62.7	62.3
Flüssiggas "	4.7	4.6	4.5	4.7	4.7	4.9
Trockengas "	2.0	2.2	2.6	2.9	3.2	3.6
Verluste "	3.4	1.3	0.9	0.8	0.7	0.7
Ausbi v.Umsatz	73.7	77.1	77.6	77.0	77.0	75.6

Eigenschaften der Ausgangs- und Endprodukte.

In der Tabelle 2 sind die wichtigsten Daten zusammengestellt
1) vom verwendeten Gasöl. Es handelt sich um die Fraktion eines badischen Erdöles, die von 220°-390° siedet.

2) vom erhaltenen Krackbenzin und
3) vom Restöl.

Tabelle 2.

	Verwendetes Gasöl	Erhaltenes Benzin	Restöl
Dichte	0.840	0.725	0.827
Siedeverlauf 5 %	245°	66°	224°
10 %	280°	70°	236°
50 %	333°	105°	312°
90 %	374°	160°	356°
Bromzahl	-	ca 110	-
Stockpunkt	+ 3.2°	-	+4.0° bis -4.0°
Oktan-Zahl	-	82.5	-
Cetanzahl	67.0	-	53.5

Die Angaben über das Benzin und das Restöl gelten für ein Mischprodukt, wie es aus verschiedenen Perioden der gesamten Krackdauer erhalten wurde. Wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist, ändert sich der Charakter der Produkte mit der Arbeitsdauer etwas. Dies ist ja auch verständlich, da in den verschiedenen Perioden der Krackung bei ganz verschiedenen Temperaturen gearbeitet wird.

Tabelle 3.

Temperatur	475°	500°	515°
Vers.dauer an Stdn.	20	110	180
Oktanzahl des Benzins	82.5	84.5	81.5
Cetanzahl des Restöles	60.5	54.5	53.0
Bromzahl des Benzins	115	113	107
Stockpunkt des Restöles	+ 3.9°	0°	-3.0°

Während die Oktanzahl keinen gesetzmäßigen Gang zeigt, ist bei der Cetanzahl und bei der Bromzahl ein deutlicher Abfall mit steigender Temperatur festzustellen. Die Stockpunkte des Restöles sind zu Anfang der Krackperiode wenig verschieden von denen des eingesetzten Gasöles, sie werden aber mit der Länge der Versuchsdauer immer besser. Diese Verbesserung der Stockpunkte mit der Dauer der Krackung wurde in vielen Fällen, auch bei Verwendung anderer Katalysatoren beobachtet. Dadurch kamen wir zu der Überzeugung, daß der auf dem Katalysator abgeschiedene Kohlenstoff die spezifische

Wirkung auf den Krackvorgang ausüben muß. In dieser Richtung fortgeführte Versuche gaben tatsächlich eine Bestätigung unserer Ansicht.. Hierüber soll in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Vergleich der langlebigen und kurzlebigen Katalysatoren.

Eine Gegenüberstellung der in Tabelle 1 gegebenen Ausbuteziffern nach der vorliegenden Arbeitsweise mit den Zahlen, die sich mit hochaktiven, kurzlebigen Katalysatoren ergeben, zeigt die Tabelle 4. Der grundsätzliche Unterschied zwischen den beiden Katalysatortypen besteht also nur darin, daß die kurzlebigen Katalysatoren auf der Grundlage von engporigem Kieselgel aufgebaut sind, während die langlebigen weitporiges Kieselgel enthalten. Die Zusätze der aktivierenden Metalloxyde sind zum Teil dieselben.

Tabelle 4.

	1	2	3	4	5	6
Bezeichnung des Katalysators	3 A 5080-B	3A 32 C-060	3E 504C-C	3 E 20690G	A15	A15
Länge der Krack-periode	30 Min.	30 Min.	30 Min.	30 Min.	104 St.	184 St.
Gew.% Benzin	29.5	37.0	27.3	40	27.7	28.7
Gew. % Restöl	58.7	45.0	64.7	48.5	64.3	62.7
Gew. %Flüssiggas	3.8	6.0	0.0	0.8	4.5	4.7
Gew. %Trockengas	8.8	12.0	8.0	10.7	2.6	3.2
Gew.% Koks + Verluste					0.9	0.7
Gew.%Benzin vom Umsatz	71.3	67.2	77.4	77.8	77.6	77.0.

Die Zahlen für die 3 A- und 3 E- Katalysatoren sind dem Memorandum der Chemnyco Inc., New York vom 16.10. 1938 betr. CRA-Meeting Bayway, N.J., 2. Oktober 1939 entnommen und zum Vergleich mit den in der Tabelle 1 angegebenen Zahlen auf Gew. % umgerechnet. Die 3 A-Typen sind dem Al 5 chemisch am ähnlichsten. Der Vergleich zeigt, daß auch bei ähnlicher Benzinausbeute (Spalte 1 gegenüber 5 und 6) von Al 5 ein höherer Prozentsatz des umgesetzten Öles in Benzin umgewandelt wird, als von den 3 A-Katalysatoren. Selbst die neuen 3 E -Typen übertreffen in dieser Beziehung den A15 nicht. Der Nachteil des Al 5 besteht nur darin,

daß bei dem gegenwärtigen Stand der noch nicht sehr zahlreichen Versuche Ausbeuten von 40 Gew.% Benzin in einem Durchsatz nicht erreicht wurden. Dagegen wurde die Länge der Krackperiode auf das 200-400-fache erhöht und die Koksbildung ganz wesentlich verringert. Die außerordentlichen Schwierigkeiten, die das häufige Regenerieren beim Arbeiten mit kurzlebigen Katalysatoren bietet, entfallen damit bei Katalysatoren vom Typ des Al 5. Denn selbst, wenn das Regenerieren bei Al 5, 5 oder 10 Stunden in Anspruch nehmen würde, so sind das nach einer Krackperiode von 200 Stunden erst 2,5-5% der Krackdauer, während bei 30 Min.-Perioden das Regenerieren erfahrungsgemäß 100 - 200 % der Krackdauer beansprucht.(Siehe The Houdry Process von Van Voorhis, Nat. Petr. News 31 Nr. 34 Ste. R. 366)

Bei dem Vergleich der in Tabelle 4 angegebenen Zahlen ist noch zu berücksichtigen, daß bei den 3 A- und 3 E- Katalysatoren ein Standard East Texas Gas Oil verwendet wurde, während wir bei Al5 mit einem badischen Öl arbeiteten. Für einen Vergleich der beiden Verfahren läßt sich daher vor allem auch bezüglich der Qualität des erhaltenen Benzins etwas Endgültiges noch nicht sagen.

Zusammenfassung

Der Nachteil der Krackung flüssiger Kohlenwasserstoffe mit hochaktiven Katalysatoren besteht darin, daß das schnelle Nachlassen der Aktivität eine sehr kurze Krackperiode bedingt und daß die anschließende Regenerierperiode dieselbe oder mehr Zeit beansprucht als die Krackperiode. Es wurde daher von uns ein Verfahren ausgearbeitet, nach dem die Krackperiode auf 100 Stunden und mehr bei etwa gleichbleibender Wirkung des Katalysators ausgedehnt werden kann. Als Katalysator eignet sich weitporiges Kieselgel, das mit Metalloxyden, (z.B. Aluminium-,Magnesium-,Thorium-Oxyd) aktiviert ist. Der Spaltgrad wird durch allmähliche Temperatursteigerung im Verlaufe der Krackperiode etwa auf der gleichen Höhe gehalten.

An Hand eines Beispieles wird gezeigt, daß nach dem gegenwärtigen Stand der Versuche in einem Durchgang 27-28 Gew. % Benzin (gegenüber 35-40 Gew.% mit hochaktiven Katalysatoren), entstehen, wobei 77 % des umgesetzten Gasöles in Benzin verwandelt werden(gegenüber 70-77% mit hochaktiven Katalysatoren). Die Krackperiode beträgt 100-200 Stunden. Da sich die Hauptmenge des Kokses in den ersten Stunden abscheidet, wird die für das Regenerieren des Katalysors erforderliche Zeitdauer im Vergleich zur Krackperiode sehr gering.

Seidler
Kl.

577

kengas

esiggas

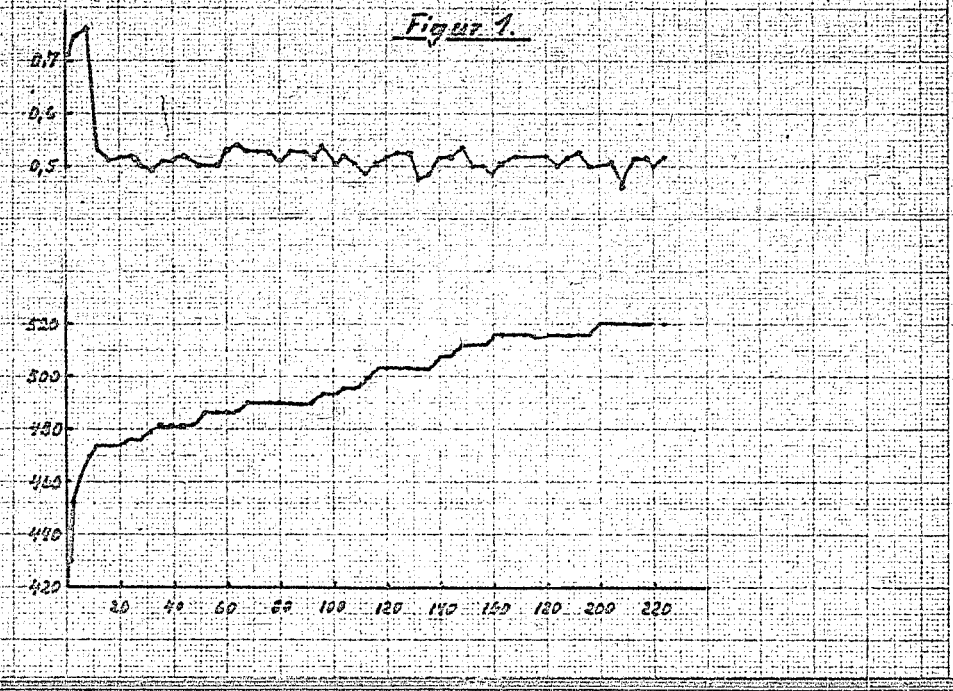
ckől

zin

ion

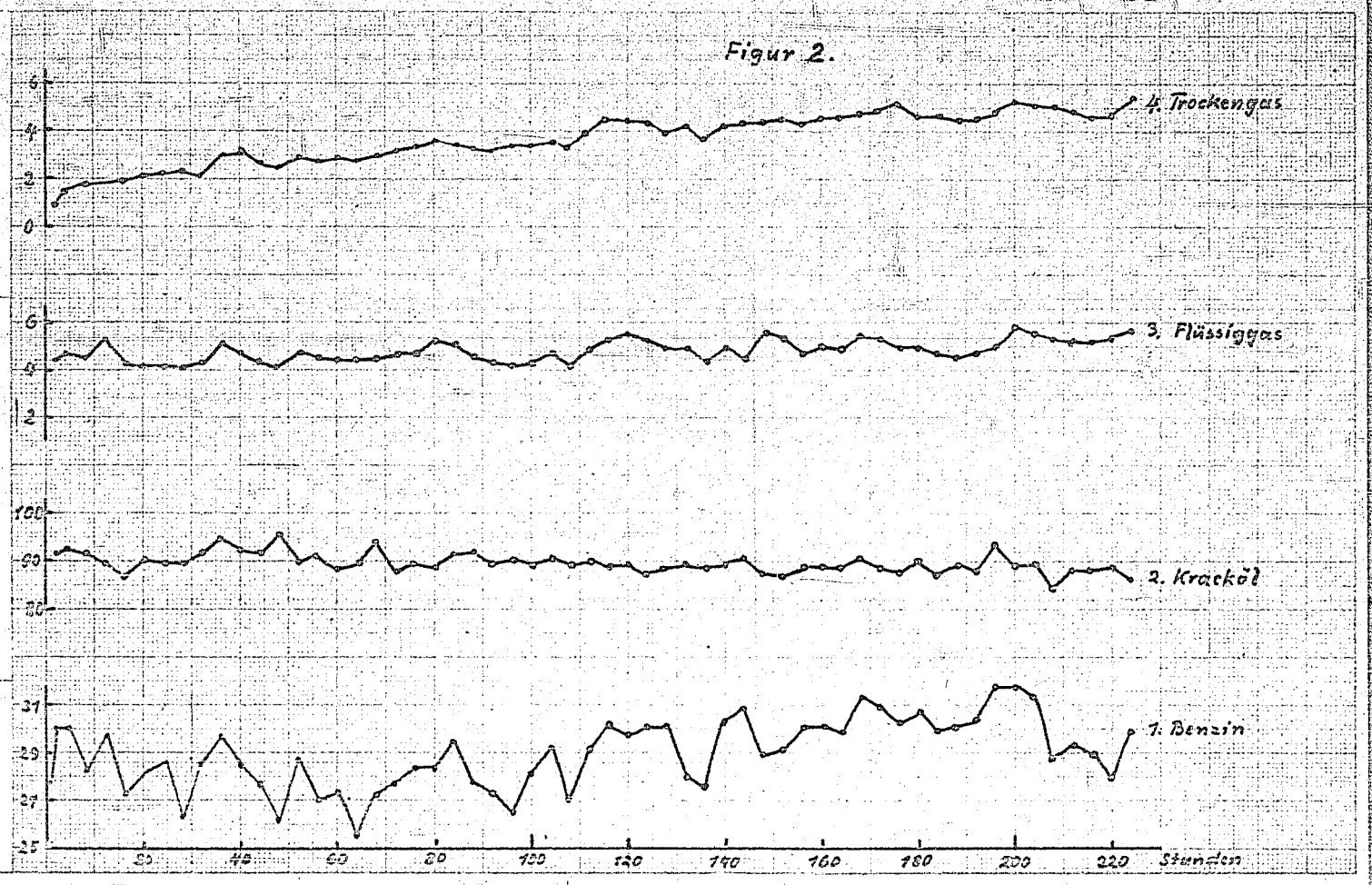
6576

Figur 1.



6577

Figur 2.



6578

G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.
DIN-Format A 4 P (210 × 297 mm)

6578

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Laborbericht Nr. 1603
10. Mai 1940.

Herrn Dr. Schneevoigt, Chem. Abt.
z. K. 24.7.40 - 3.8.40.
Herrn Dr. v. Reeuken z. K. 3.8.40.

Dr.S.M.hr

Über den chemischen Vorgang bei der Filmbildung aus Phosphorsäure und Metalloxyden.

Rückgabe an Patentabteilung

HIAKLABORATORIUM OPPAU 10. Mai 1940. Gg.

Über den chemischen Vorgang bei der Filmbildung aus Phosphorsäure und Metalloxyden.

Übersicht.

1.) Es wurde der Reaktionsmechanismus bei der Filmbildung aus oxydischen Pigmenten und Phosphorsäure, soweit es für die Praxis von Bedeutung ist, untersucht. Dabei wurde gefunden, daß sich die sauren Phosphate im Anstrich allmählich in neutrale Phosphate umsetzen. Diese Umsetzung kann sich jenach Art der Anstrichmasse und des Untergrundes auf eine Woche bis über viele Monate erstrecken. Nur solche Filme, die keinerlei primäre Phosphate enthalten, sind wasserbeständig. Am besten verhalten sich jene Filme, die aus tertiären Phosphaten bestehen.

2.) Durch Zusatz von $Cu^{\cdot\cdot}$, Braunstein, $NaHSO_3$ oder PbS kann die Umsetzung der sauren Phosphate in neutrale beschleunigt werden. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß solche Filme schlechter haften, ja sogar abplatzen. Durch Erhitzen des Anstriches erreicht man ebenfalls eine beschleunigte Umsetzung der primären Phosphate in sekundäre und tertiäre.

3.) Versuche haben ergeben, daß der Phosphatfilm porös und gasdurchlässig ist.

Wie im Bericht Nr. 1498 mitgeteilt wurde, entstehen bei der Filmbildung aus Phosphorsäure und oxydischen Pigmenten verschieden zusammengesetzte Phosphate. Der Untergrund ist an der Bildung der Phosphate, sofern er von Phosphorsäure angegriffen wird, wesentlich beteiligt. Im folgenden wird das Ergebnis von Versuchen mitgeteilt, die zur Aufklärung über das Verhalten und der Zusammensetzung obiger Phosphate angestellt wurden, soweit dies für die Praxis von Bedeutung ist.

1.) Reaktionsmechanismus bei Anstrichen bestehend aus TiO_2+H_3PO_4-aufgestrichen auf Eisen.

Die Analyse ergab, daß schon nach kurzer Zeit keine freie Säure im Anstrich vorhanden ist, obwohl derselbe stark sauer reagiert. Alles im Anstrich enthaltene Eisen liegt als zweiwertiges Fe vor. Das Verhältnis von Fe_2O_3 zu P_2O_5 beträgt 1 : 2,09. Aus diesem Verhalten ist auf die Anwesenheit eines primären Ferrophosphates zu schließen. Untersucht man Anstriche, die einige Tage alt sind, so findet man, daß der Gehalt an zweiwertigem Eisen geringer geworden ist, dafür findet man die äquivalente Menge an dreiwertigem Eisen. Durch Vergleich von verschieden alten Anstrichen findet man, daß der Ferrogehalt langsam abnimmt (während mehrerer Wochen), im selben Maße nimmt der Ferrigehalt zu. Mit dieser Veränderung parallel verläuft eine Veränderung der Wasserempfindlichkeit. Die Empfindlichkeit gegenüber kaltem Wasser nimmt in gleichem Maße wie der Ferrogehalt ab(bestimmt durch Hydrolyse mit Wasser von Zimmertemperatur). Das Ferrieisen liegt nicht als tertiäres Ferriphosphat vor, sondern man findet ein Gemisch von sekundärem und tertiärem Ferriphosphat (bestimmt durch Hydrolyse mit kochendem Wasser und Berechnung der Molverhältnisse). Je mehr das Ferrieisen abnimmt, umsomehr wird sekundäres und tertiäres Ferriphosphat gefunden. Im Verlauf von vielen Monaten wandelt sich auch das sekundäre in tertiäres Ferriphosphat um. Dieser letztgenannte Zustand des Anstriches ist wünschenswert.

2.) Reaktionsmechanismus bei Anstrichen bestehend aus Fe_2O_3+H_3PO_4-

a) auf Glas

Bei Anstrichen, die Fe_2O_3 als Pigment enthalten, verläuft die Reaktion komplizierter, da in diesem Fall nicht nur der Untergrund,

sondern auch das Pigment mitreagiert. Der Einfachheit wegen wurden vorerst Anstriche auf Glas untersucht, da hier nur das Pigment als Reaktionspartner der H_3PO_4 auftritt. Durch Analyse des Anstriches wurde gefunden:

Im Anstrich sind enthalten: primäres Ferriphosphat, sekundäres Ferriphosphat, tertiäres Ferriphosphat. Freie Säure und Ferrophosphate sind nicht vorhanden. Auch hier wurde (durch Vergleich verschieden alter Anstriche) gefunden, daß zuerst primäres Ferriphosphat, dann aus diesem sekundäres und schließlich tertiäres Ferriphosphat gebildet wird. Solange primäres Eisenphosphat vorliegt, ist der Anstrich wasserempfindlich. Die Umwandlung der sauren Phosphate in neutrale dauert viele Monate (12 - 18 Monate).

b) auf Eisen bezw. anderen Metallen, die von H_3PO_4 angegriffen werden.

Bei dieser Gruppe von Anstrichen wird der Reaktionsmechanismus dadurch komplizierter, daß sowohl der Untergrund als auch das Pigment an der Reaktion teilnehmen. Der Reaktionsverlauf des Pigmentes mit der H_3PO_4 gleicht jener Reaktion auf Glas. Hinzu kommen die Reaktionsprodukte der H_3PO_4 mit Eisen. Diese sind identisch mit denjenigen unter 1) genannten, da sich das Titandioxyd an der Reaktion nicht beteiligt.

Wesentlich größer ist hier die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Phosphorsäure wird hier von Pigment und Untergrund verbraucht. Nach ca. einer Woche enthält der Anstrich nur noch wenig primäres Phosphat, was bei 1) und 2 a.) nicht der Fall ist.

Bei 1) ist die geringe Reaktionsgeschwindigkeit von primärem Eisenphosphat --> sek. Eisenphosphat --> tertiärem Eisenphosphat dadurch zu erklären, daß das primäre Eisenphosphat zum Untergrund diffundieren muß, um dort mit Eisen zu reagieren und dann sekundäres bezw. tertiäres Eisenphosphat zu bilden und so fort bis alles in tertiäres Phosphat übergeführt ist. Bei Verwendung von Eisenoxydpigmenten hingegen braucht nicht alles primäre Eisenphosphat zum Untergrund zu diffundieren, da auch das Pigment an der Reaktion teilnimmt. Daß die sauren Phosphate mit dem Untergrund in Reaktion treten, wird bewiesen durch die Zunahme des Eisengehaltes bei Titandioxydanstrichen, die auf Eisen aufgetra-

gen worden waren und wobei in immer größeren Zeitabschnitten der Eisengehalt bei ein und demselben Anstrich bestimmt wurde.

Nach diesen Ergebnissen ist der Reaktionsmechanismus von Eisenoxyd enthaltenden Anstrichen auf Eisenuntergrund folgendermaßen darzustellen:

$$\text{I} \quad \underset{\text{Untergrund}}{\text{Fe}} + 2\,\underset{\text{in Antrich}}{H_3PO_4} \longrightarrow \underset{\text{prim. Ferrophosphat}}{Fe\,(H_2PO_4)_2} + H_2$$

$$\text{II} \quad Fe(H_2PO_4)_2 + \underset{\text{Untergrund}}{\text{Fe}} \longrightarrow \underset{\text{sek. Ferrophosphat}}{2\,Fe\,HPO_4} + H_2$$

$$\text{III} \quad 2\,Fe\,HPO_4 + \underset{\text{Untergrund}}{\text{Fe}} \longrightarrow \underset{\text{tertiäres Ferrophosphat}}{Fe_3\,(PO_4)_2} + H_2$$

Gleichzeitig wird bei Reaktion I das primäre Ferrophosphat oxydiert zu prim. Ferriphosphat , das dann seinerseits die gleichen Stufen wie I - III durchläuft. Nebenher verläuft noch folgende Reaktion:

$$\text{IV} \quad \underset{\text{prim.Ferrophosphat}}{2\,Fe\,(H_2PO_4)_2} \longrightarrow \underset{\text{prim.Ferriphosphat}}{Fe\,(H_2PO_4)_3} + \underset{\text{tertiäres Ferriphosphat}}{Fe\,PO_4} + H_2$$

Auf das Stattfinden dieser Reaktion IV wird aus dem sofortigen Auftreten von tertiärem Ferriphosphat geschlossen, während das sekundäre Ferriphosphat sich erst allmählich bildet und daraus dann weiteres tertiäres Ferriphosphat.

3) Versuche zur Änderung des Reaktionsmechanismus.

Da die sauren Eisenphosphate, vor allem das primäre Eisenphosphat, schon von Wasser bei Zimmertemperatur zersetzt wird, so ist ein Anstrich, der solche Phosphate enthält, unbrauchbar. Andererseits setzen sich diese sauren Eisenphosphate in neutrale Phosphate um, die von Wasser nicht zersetzt werden. Diese Umsetzung nimmt längere Zeit in Anspruch. Um ohne sonstige Maßnahmen einen brauchbaren Anstrich zu erhalten, müßte die Reaktion so geleitet werden, daß

a) keine primären Phosphate entstehen
b) die Umwandlung der sauren in neutrale Phosphate rascher vor sich geht.

a) Die Bildung primärer Eisenphosphate wird verhindert, wenn die Reaktion in der Hitze verläuft (z.B. beim Atramentverfahren). Bei Anstrichen scheidet dieser Weg jedoch aus; bestenfalls können die angestrichenen Gegenstände nachträglich erhitzt werden. Durch diese Maßnahme kann man erreichen, daß der Anstrich keinerlei primäre Phosphate mehr enthält. Es genügt dazu ½stündiges Erhitzen auf 100°. Der Anstrich zeigt jedoch danach andere unerwünschte Eigenschaften, z.B. ist der Film weniger dicht geworden und die Unterrostung tritt viel schneller ein als bei nicht erhitzten Anstrichen.

Weiterhin wurde versucht, durch Verwendung einer geeigneten Säurekonzentration die Bildung saurer Phosphate zu unterdrücken. Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, zeigten, daß je größer die Säurekonzentration ist umso mehr primäres Phosphat gebildet wird. Am zweckmäßigsten ist, mit möglichst wenig Säure von 30 - 36 % HPO_4 zu arbeiten.

b) Nachdem es nicht gelungen ist, die Bildung primärer Eisenphosphate vollkommen zu unterbinden, mußte man versuchen, wenigstens die Umsetzung der sauren in neutrale Phosphate zu beschleunigen. Durch Zusätze zur Anstrichmasse wurde versucht, die Reaktionsgeschwindigkeit zu beeinflussen. Durch Zusatz von z.B. Cu^{++}, MnO_2, $NaHSO_3$ auch PbS kann man eine Beschleunigung obiger Umsetzung erreichen (siehe Kurventafel). Leider zeigen Anstriche, die diese Zusätze enthalten, Eigenschaften, die sie unbrauchbar machen, z.B. zeigen sie eine wesentlich geringere Haftung auf dem Untergrund. Setzt man z.B. 10 % $Cu(OH)_2$ zur Anstrichmasse, so blättert der Anstrich nach kurzer Zeit ab.

4. Untersuchung über die Dichtigkeit des Films.

Es war noch die Frage zu beantworten, ob ein Phosphatfilm überhaupt ein Film oder nur eine Aneinanderreihung einzelner Pigmentteilchen mit eingelagerten Phosphatteilchen ist. Jedenfalls zeigten alle Anstriche, ganz gleich welcher Zusammensetzung und Herstellung, bei Wassereinwirkung starke Unterrostung. Unter dem Mikroskop kann man feststellen, daß die Pigmentteilchen durch

amorphe Phosphate zusammengebacken sind. Die Dichtigkeit des Phosphatfilmes wurde an Anstrichen auf Papier geprüft. Auf Papier kann man mit geeigneten Mischungen vollkommen wasserfeste Anstriche erhalten. Die Dichtigkeit des Filmes wurde gemessen durch Wasseraufnahme an $CaCl_2$, wobei die feuchte Luft durch den Film hindurch streichen mußte. Gemessen wurde I. an Papier ohne Anstrich, II. mit 1 Anstrich und III. mit 2 Anstrichen. (Siehe Kurvenblatt). Aus den Kurven ist zu entnehmen, daß man keinen dichten Film vor sich hat, denn es besteht in der Aufnahmegeschwindigkeit des Wassers bei 1 und bei 2 Anstrichen überhaupt kein und beim Blindversuch nur ein geringer Unterschied. Nach diesem Ergebnis bildet ein Anstrich, der aus Phosphaten aufgebaut ist, eine poröse gasdurchlässige Schicht.

Zusammenfassung.

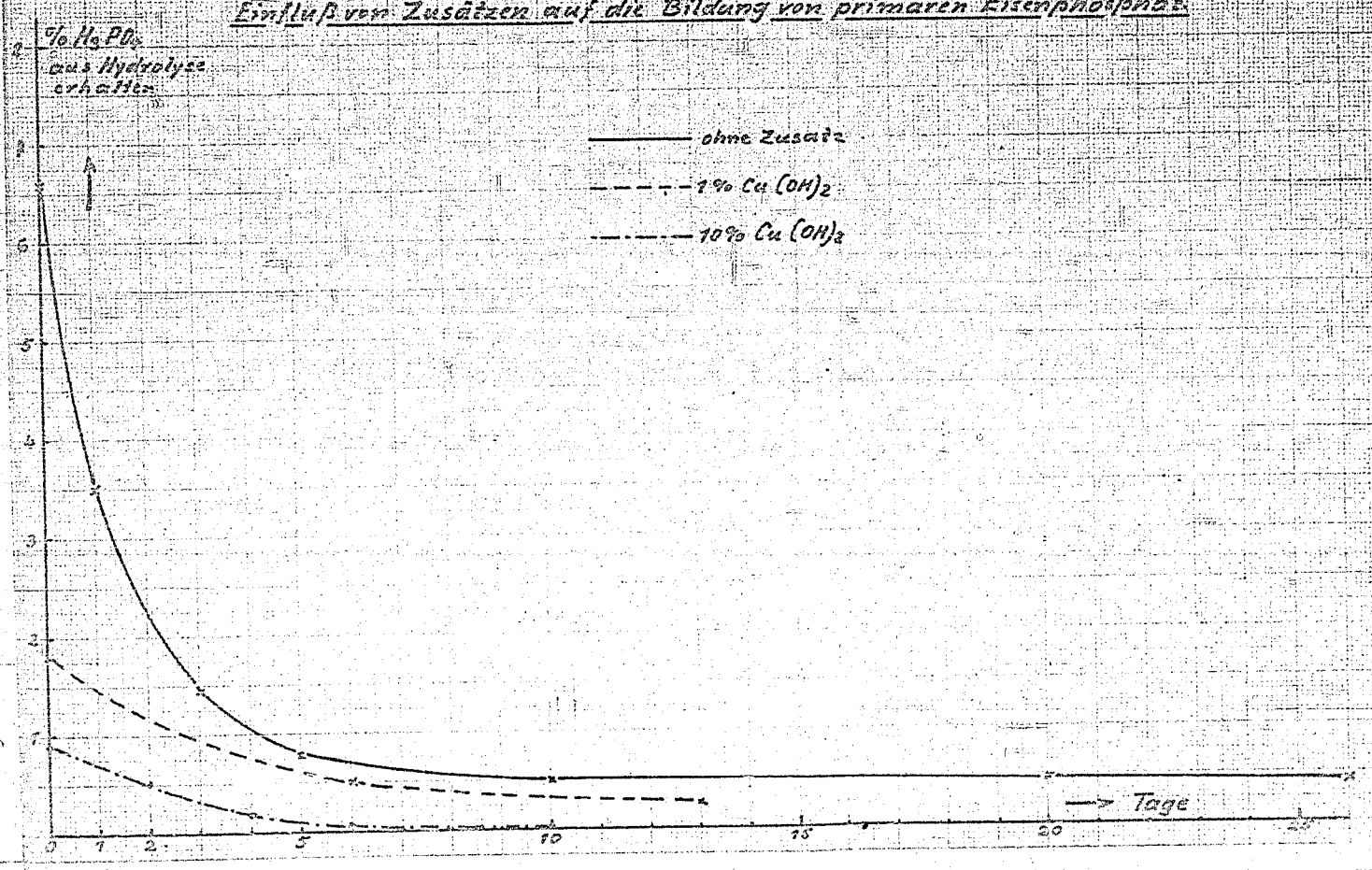
1.) Im Phosphatanstrich findet eine langsame Umsetzung der sauren Phosphate in neutrale Phosphate statt.

2.) Durch Zusatz von Cu^{++}, Braunstein, $NaHSO_3$ oder PbS kann die Umsetzungsgeschwindigkeit vergrößert werden; dasselbe kann durch nachträgliches Erhitzen des Anstriches bewirkt werden.

3.) Der Phosphatfilm ist gasdurchlässig.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein
DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

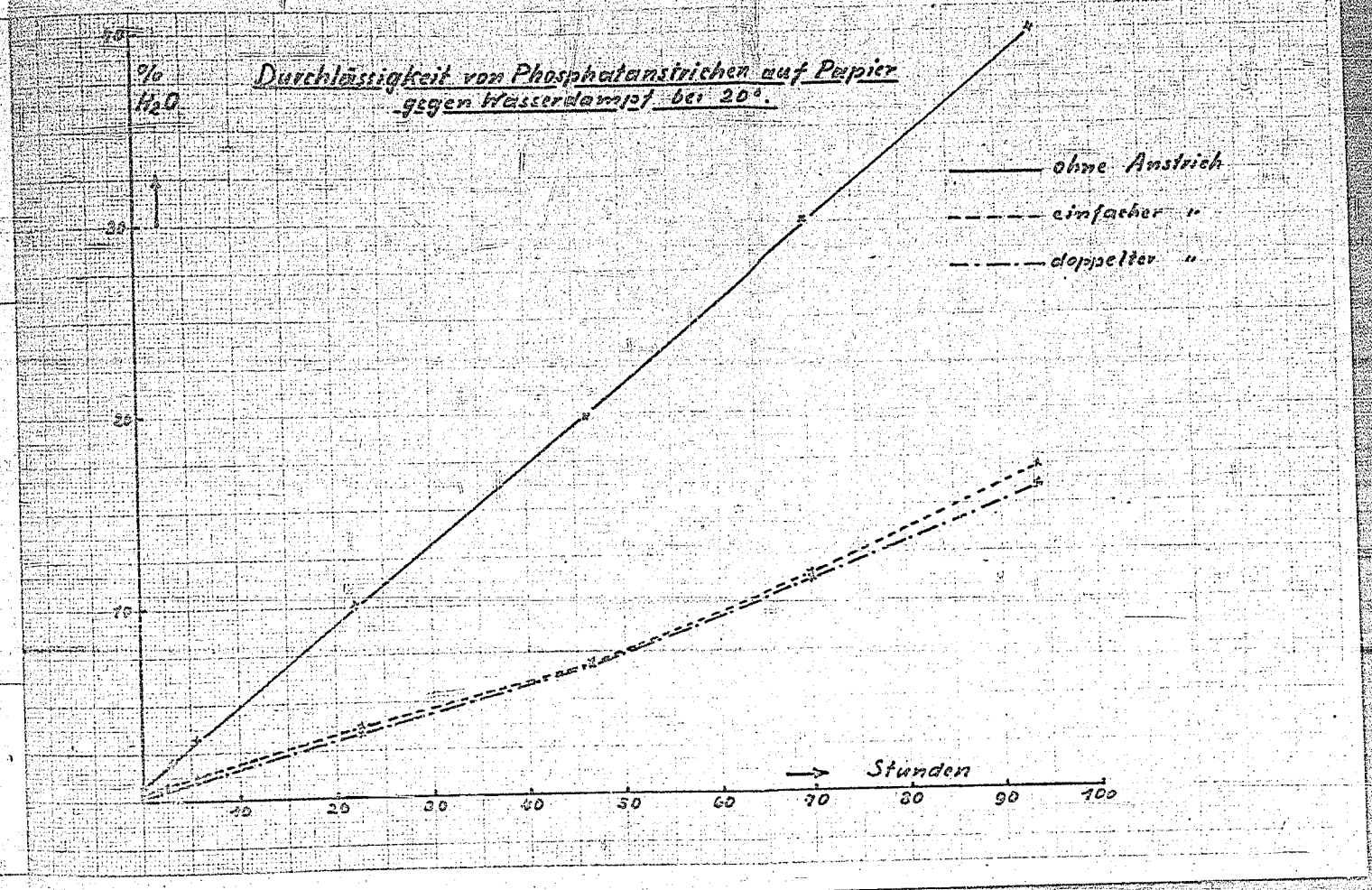
Einfluß von Zusätzen auf die Bildung von primären Eisenphosphat

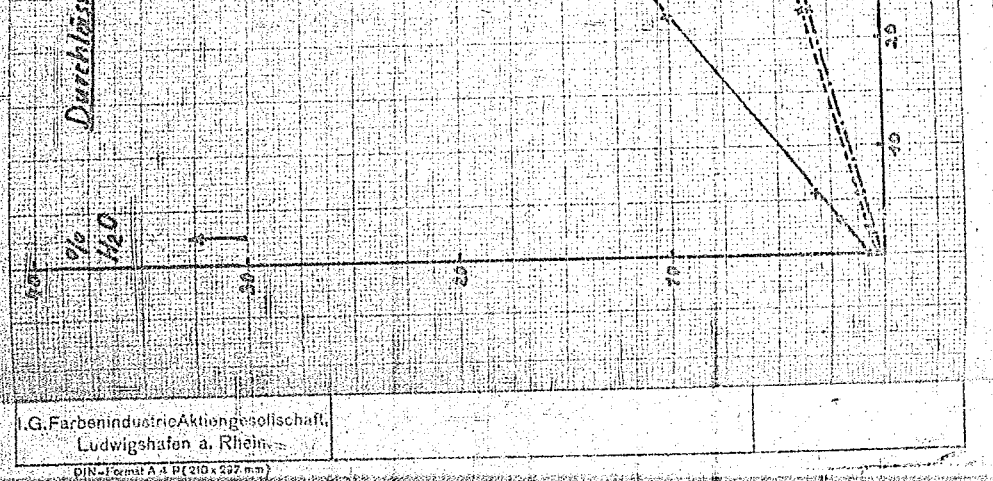


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

Durchlässigkeit von Phosphatanstrichen auf Papier gegen Wasserdampf bei 20°.





AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Laborbericht Nr. 7604
27. Juni 1940 / Ge.

Herrn Dr. Gehrichke
3.16. 6.5.41.
Herrn Dr. Pietz. 01

Dr. Brandeis:

Über die Steigerung der blutgerinnungshemmenden Wirkung von aliphatischen Oxycarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen durch die Verätherung mit Monochloressigsäure.

S 40
IA-1266
Zurück an
Filmarchiv Ludwigshafen
1490 / 0.3.14.5.1155

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

den 27. Juni 1940
Ge.

Über die Steigerung der blutgerinnungshemmenden Wirkung von aliphatischen Oxycarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen durch die Verätherung mit Monochloressigsäure.

Übersicht

Nach Beobachtungen des Biolaboratoriums Oppau (Dr.E.Müller) besitzen Polyoxycarbonsäuren bzw. ihre Salze blutgerinnungshemmende Eigenschaften. Da die Wirksamkeit dieser Polyoxycarbonsäuren nicht befriedigend ist, so wurden durch Verätherung mit Monochloressigsäure im alkalischen Medium Versuche zu ihrer Steigerung vorgenommen, die tatsächlich auf diesem Wege erreicht werden konnte. Mit demselben Erfolg wurden noch weitere definierte Oxyverbindungen der Verätherungsreaktion unterworfen. Die Prüfung der Giftigkeit wurde gänzlich, die Untersuchung der blutgerinnungshemmenden Wirkung z.T. von Dr.Keil, Biolaboratorium Oppau, durchgeführt.

gez. G. Wietzel

Es sind viele Zusätze zur Verhinderung der Gerinnung von Blut bekannt geworden, bei denen ihre technische Brauchbarkeit in der Anwendung auf Schlachttierblut wichtig ist. Zu diesem Zwecke sind die Alkalisalze der Oxal-, Zitronen-, Glukon-, Milch-, Ortho- und Pyrophosphorsäure vorgeschlagen worden. Von anderer Seite wurden dafür Aminosäuren namhaft gemacht, deren Stickstoff durch Essigsäurereste substituiert ist, wie Nitrilotriessigsäure, Imidodiessigsäure u.ä. Schließlich ist der dazu vorgeschlagene Zusatz von sogenannten Polyoxycarbonsäuren erwähnenswert, die nach dem D.R.P. 683 800 aus Cellulose oder polysaccharidhaltigem Material durch Hydrolyse und Oxydation mit starker Salpetersäure gewonnen werden können. Von einem als Zusatz zu Schlachttierblut geeigneten Erzeugnis muß vor allem eine gute Wirksamkeit (0,1 - 0,5 g/100 g Blut) verlangt werden. Ebenso wichtig ist die Unschädlichkeit der zu verwendenden Substanzen, wenn das Blut für Nahrungsmittelzwecke Verwendung finden soll. Von den erwähnten Verbindungen kommen als hochwirksame nur die Oxal- und die Zitronensäure, sowie die Phosphor- und die oben beschriebenen Aminosäuren in Betracht. Da die Oxalsäure wegen ihrer Giftigkeit ausscheidet und die Citrate und Phosphate Devisenprodukte sind, so sollte versucht werden, aus einheimischen Ausgangsmaterialien ein brauchbares Produkt zu entwickeln. Die oben beschriebenen Aminosäuren werden wohl aus einheimischen Rohstoffen gewonnen, doch war zu Beginn der Untersuchungen die Frage ihrer Giftigkeit noch nicht geklärt; sie wurden mittlerweile nach Untersuchungen in Elberfeld als physiologisch einwandfrei befunden.

Ausgehend von der Aufgabe, aus den leicht zugänglichen Polyoxycarbonsäuren ein wirksameres Produkt zu gewinnen, wurde das dabei verwendete Verfahren systematisch auch auf andere hydroxylhaltige Verbindungen ausgedehnt. Die Polyoxycarbonsäuren, die von Dr.E.Müller, Biolaboratorium Oppau, als blutgerinnungshemmende Substanzen vorgeschlagen wurden, sind in der nach dem Oxydationsverfahren anfallenden Form für diesen Zweck nicht recht geeignet. Abgesehen von der unerwünschten braunen Farbe ihrer Alkalisalze besitzen sie auch eine zu geringe Wirksamkeit. Diese wird dadurch ermittelt, daß man die kleinste notwendige Menge des Stoffes in Grammen feststellt, welche die Gerinnung von 100 g Blut verhindert. Die Wirksamkeit ist umso größer, je geringer die anzuwendende Menge des Stoffes ist. Sie ist auch von der Zeit abhängig; im allgemeinen braucht man umso mehr Substanz, je länger das Blut in

nicht geronnenem Zustande gehalten werden soll. Zur Bestimmung der Wirksamkeit wurden zwei Methoden verwendet: eine den praktischen Verhältnissen angepaßte Methode A und eine wissenschaftliche Methode B.

Methode A: Die zu untersuchende Substanz wurde in verschiedenen Mengen in 15 - 20 ccm Wasser gelöst und in 250 ccm Flaschen eingefüllt. Im städtischen Schlachthof in Ludwigshafen wurde bei der Schlachtung von Rindern das aus der Halsschlagader hervorschießende Blut in den Flaschen aufgefangen und die nach der Füllung verschlossenen und durchgeschüttelten Flaschen schließlich im Kühlschrank gelagert. Als untere Grenze wurde die Substanzmenge bestimmt, bei deren Zusatz nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank keine Gerinnung des Rinderblutes eintrat.

Methode B: Die zu untersuchende Substanz wurde in verschiedenen Mengen in 0,3 ccm Normosallösung gelöst und in Ventilen eingefüllt. Nach Evakuieren der Ventilen wurden aus der Halsvene eines Hammels 10 ccm Blut zufließen gelassen und nach gutem Durchschütteln die Gerinnungszeit bestimmt. Als unendlich galt, wenn innerhalb von 24 Stunden bei Zimmertemperatur keine Gerinnung eintrat. Die Versuche nach Methode B wurden von Dr. Keil, Biolaboratorium Oppau, vorgenommen.

Die Wirksamkeit der Polyoxycarbonsäuren muß, wie bereits vorher erwähnt, als gering bezeichnet werden; sie beträgt 2 - 3 g/100 g Blut. Zur Verbesserung der Wirksamkeit wurde eine Einführung von Carboxylgruppen durch Verätherung der alkoholischen Gruppen der Polyoxycarbonsäuren mit Monochloressigsäure im alkalischen Medium versucht. Die Verätherung wurde so durchgeführt, daß eine konzentrierte wäßrige Lösung der Natriumsalze der Polyoxycarbonsäuren mit den entsprechenden Mengen von Natronlauge und monochloressigsaurem Natrium bei Zimmertemperatur bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion stehen gelassen wurde, was mehrere Tage in Anspruch nahm. Das Arbeiten bei Zimmertemperatur ist erforderlich, da beim Erwärmen der Lösung die Nebenreaktionen zwischen der Natronlauge und der Chloressigsäure unter Bildung von glykol- und diglykolsaurem Natrium zu sehr bemerkbar werden. Das auf diese Weise gewonnene kochsalzhaltige Produkt zeigte nun tatsächlich eine bedeutend erhöhte Wirksamkeit (0,25 - 0,5 g/100 g Blut). Zur Klärung der Verhältnisse wurde reine Zuckersäure in Modellversuchen in der vorher beschriebenen Weise verätherт, und zwar

mit steigenden Mengen Monochloressigsäure, die für jede neu einzuführende CH_2-COOH-Gruppe pro Hydroxylgruppe notwendig waren. Der Nachweis der im Sinne der Verätherung verlaufenen Reaktion konnte durch verschiedene Beobachtungen geführt werden. Es zeigte sich, daß mit zunehmender Anzahl eingeführter Carboxylgruppen auch die Wirksamkeit zunimmt, so daß diese bei dem höchst verätherten Präparat von 1,5 g auf 0,1 g/100 g Blut gesteigert wird.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde weiter untersucht, ob andere mit Monochloressigsäure verätherbare hydroxylhaltige Verbindungen blutgerinnungshemmende Eigenschaften erhalten und dabei gefunden, daß Ätheroarbonsäuren, welche die Gruppe O-CH_2.COOH mindestens einmal im Molekül und außerdem noch mindestens eine Carboxylgruppe auf der anderen Seite des Brückensauerstoffes besitzen, die Eigenschaft haben, hemmend auf die Gerinnung von Blut zu wirken, wobei die Wirksamkeit im allgemeinen mit zunehmender Anzahl der Carboxylgruppen im Molekül steigt und mit zunehmender Entfernung der Carboxylgruppen voneinander abnimmt. Man kann diese Ätheroarbonsäuren durch Verätherung von Oxyverbindungen wie Oxycarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen mit Monochloressigsäuren im alkalischen Medium erhalten. So wurden außer der Zuckersäure und den Polyoxycarbonsäuren Wein-, Zitronen-, Milch-, γ-Oxybuttersäure, Rohrzucker, Pentaerythrit, Mannit, Glycerin, Glykol, Propylen- und 1,4-Butylenglykol verätherl. Zu den beschriebenen Ätheroarbonsäuren gehört auch die Diglykolsäure, die bei der Verseifung von Monochloressigsäure mit konzentrierten Alkalien oder Erdalkalien neben Glykolsäure gebildet wird und bei Anwendung von Natronlauge in Form ihres in Wasser ziemlich schwer löslichen sauren Natriumsalzes nach dem Ansäuern mit Eisessig von der Glykolsäure und dem Kochsalz abgetrennt werden kann.

Die aus gewissen mehrwertigen Alkoholen wie Glycerin, Glykol und einfachen Oxycarbonsäuren, wie Milch- und γ-Oxybuttersäure gewonnenen ätheroarbonsauren Salze sind stark hygroskopisch. Man kann sie nötigenfalls durch Ausziehen mit Methanol oder Alkohol von den darin unlöslichen Nebenprodukten wie Kochsalz befreien. Die aus höhermolekularen Alkoholen wie Mannit und Rohrzucker oder Oxydicarbonsäuren gewonnenen Produkte sind nicht oder nur wenig hygroskopisch. Sie lassen sich durch mehrfaches Fällen der konzentrierten wäßrigen Lösungen mit Methanol oder Alkohol in gereinigter Form abscheiden.

Andere Verätherungskomponenten an Stelle von Monochloressigsäure zeigen keine so gute Wirkung. Bei der Verätherung von Zuckersäure mit ß-Chlorpropionsäure tritt keine Steigerung der Wirksamkeit ein und mit Isobrombernsteinsäure wird die Wirksamkeit nur etwa auf das Doppelte erhöht. Die Wirksamkeit der mit Monochloressigsäure verätherten Produkte ist im Vergleich zu den nicht verätherten Substanzen aus der folgenden Tabelle zu ersehen, wobei verschiedene Verbindungen in gereinigter Form, andere nur als kochsalzhaltige Rohprodukte zur Untersuchung kamen. Die nichtverätherten mehrwertigen Alkohole zeigen auch in größeren Mengen keine Wirksamkeit; sie fehlen deshalb in der Übersicht. Zur Verätherung wurden immer die maximalen Chloressigsäuremengen für alle in den Verbindungen vorhandenen Hydroxylgruppen angewandt:

Tabelle

Substanz (Natriumsalze)	Wirksamkeit in g/100 g Blut	
	Methode A (Rinderblut)	Methode B (Hammelblut)
Polyoxycarbonsäuren	2	bei 3 noch nicht ∞
Veräth.Polyoxycarbonsäuren (roh)	0,25	0,5
Zuckersäure (rein)	1,5	3,0
Veräth.Zuckersäure (rein)	0,1	0,1
Weinsäure (rein)	bei 2 noch nicht ∞	-
Veräth.Weinsäure (rein)	0,2	0,2
Milchsäure (rein)	bei 3 noch nicht ∞	-
Veräth.Milchsäure (roh)	1,0	1,0
Glykolsäure (rein)	bei 1 noch nicht ∞	-
Diglykolsäure (rein)	0,2	0,2
Citronensäure (rein)	-	0,3
Veräth.Citronensäure (rein)	-	0,2
Veräth. γ-Oxybuttersäure (roh)	1,5	3,0
Veräth.Rohrzucker (rein)	1,25	-
Veräth. Mannit (roh)	0,4	-
Veräth. Pentaerythrit (roh)	0,75	1,0
Veräth. Glycerin (roh)	0,75	0,5
Veräth. Äthylenglykol (roh)	1,1	1,0
Veräth. Propylenglykol (roh)	1,3	1,0
Veräth. 1,4-Butylenglykol (roh)	1,3	-

Toxikologie: Für die praktische Anwendung der durch Verätherung gewinnbaren in einzelnen Fällen hochwirksamen Substanzen ist ihre Unschädlichkeit für den menschlichen Organismus von ausschlaggebender Bedeutung. Besonders das leicht zugängliche und gut wirksame neutrale diglykolsaure Natrium und die verätherten Polyoxycarbonsäuren sollten deshalb auf ihre Giftigkeit untersucht werden. Die von Dr.Keil, Biolaboratorium Oppau, durchgeführten Prüfungen wurden nach folgender Methode vorgenommen: Zur Messung der Giftigkeit wurden zahme Ratten verwendet. Die Substanzen wurden in wäßrigen Lösungen mit der Schlundsonde verabfolgt und das Verhalten der Tiere danach beobachtet. Von reinem diglykolsaurem Natrium wurden 0,25 g/kg Ratte unter Krankheitserscheinungen überlebt, während bei 0,5 g/kg Ratte von 5 Tieren bereits 2 starben. Die letale Dosis der verätherten Polyoxycarbonsäuren als Natriumsalze liegt um 2 g/kg Ratte gegenüber den nichtverätherten Polyoxycarbonsäuren, von denen als Natriumsalze noch etwa 15 g/kg Ratte überlebt wurden. Diese Ergebnisse lassen eine Verwendung der beschriebenen Substanzen als Zusatz zu Tierblut, das zu menschlichen Nahrungsmitteln weiterverarbeitet werden soll, nicht zu. Für diesen Zweck müßte von den Tieren mindestens die Dosis von Kochsalz, etwa 6 - 7 g/kg Ratte vertragen werden. In Literaturangaben wird die Diglykolsäure als unschädlich bezeichnet+) Dies konnte nicht bestätigt werden. Die Giftigkeit der Diglykolsäure und die auffallende Steigerung der Giftigkeit durch die Verätherung mit Monochloressigsäure mag ihre Erklärung darin haben, daß im Organismus beim Abbau dieser Substanzen durch die Spaltung der Ätherbindung die relativ toxische Oxalsäure gebildet wird.

+) Vgl. dazu A.Christoni, C.1930, II, 989 u. H.Dakin C.1907, I, 1804.

Zusammenfassung.

Es wird über die Steigerung der blutgerinnungshemmenden Wirkung von aliphatischen Oxyverbindungen durch die Verätherung mit Monochloressigsäure berichtet. In einigen Fällen lassen sich dadurch hochwirksame Substanzen gewinnen, die aber infolge ihrer relativ großen Giftigkeit als Zusatz zu Tierblut, das zur Erzeugung von menschlichen Nahrungsmitteln dienen soll, nicht verwendbar sind.

Brandes

Die Arbeiten wurden in der Zeit von Februar - Juni 1940 in der Gruppe Dr.M.Jahrstorfer durchgeführt.

6596

Ammoniak-Laboratorium Oppau

Laboratoriumsbericht Nr. 1605
vom 8. Juli 1940.

Dr. Claren:

Über die obere Grenze der Futterharnstoffdosierung.

Zur Amidfutterfrage I.

S 10/E 8/126

Übersicht.

Mit der Ausweitung des Amidmischfutterverbrauchs sind durch Fehldosierungen der Fabrikanten eine größere Zahl von Schadensfällen aufgetreten, die unberechtigt dem Amidmischfutter zugeschrieben werden.

Da in der Literatur Versuche über die obere Grenze des Harnstoffgehalts eines Futtergemisches fehlen, wurden Versuche mit fünf, sechs, siebeneinhalb, acht, zehn und fünfzehn Prozent Harnstoff im Gesamtfuttergemisch angestellt.

Es ergab sich, daß ein Harnstoffgehalt von mehr als sechs Prozent im Gemisch zu schweren Schädigungen und Todesfällen führen kann.

Weiterhin konnten die Verfütterungsvorschriften für Amidfutter verbessert werden.

Die Arbeit ist damit abgeschlossen.

Nach mehrjährigen ermutigenden Ergebnissen mit Amidschnitzeln wurden dem Kraftfutter für Wiederkäuer allgemein statt eines Teiles der Ölkuchen Amidschnitzel zugesetzt. Da der Umsatz dieses Amidmischfuttems - bis Anfang Mai 1940 waren 140 000 t abgesetzt - über den Rahmen der vorherigen Amidschnitzelproduktion herausging, war es nötig gewesen, weitere Kraftfutterfabriken zur Herstellung heranzuziehen und ebenso wurde der Verbraucherkreis sehr stark ausgeweitet. Damit traten auf der Produzentenseite Fehldosierungen auf - wir haben Mischfutter untersucht, die das drei- bis vierfache der vorgeschriebenen Harnstoffmenge enthielten -, während auf der Verbraucherseite häufig die Anwendungsvorschriften nicht genügend beachtet wurden.

Veranlassung zu den vorliegenden Untersuchungen gaben Schadensfälle, bei denen Rinder nach Aufnahme von Amidmischfutter mit zu hohem, nicht typgerechtem Harnstoffgehalt erkrankt waren. Wenn durch zahlreiche Untersuchungen auch die Verträglichkeit bestimmter Harnstoffdosen pro Tag erwiesen war, so bestand doch keine Klarheit darüber, ob Mischfutter mit fehlerhafter Überdosierung nicht in ein Gebiet fallen können, bei denen Erkrankungen oder gar Todesfälle möglich sind. In derselben Zeit richtete die Fachgruppe Futtermittelindustrie die Bitte an das Stickstoffsyndikat, doch die Frage zu klären, ob die Verwendung von Amid irgendwie schädlich sein k a n n oder unter allen Umständen unschädlich ist.

Bei der Sichtung und Durchrechnung der Literatur, soweit sie sich mit der Verträglichkeit und Unschädlichkeit der Harnstoffverfütterung beschäftigt, muß erstaunlicherweise festgestellt werden, daß diese Versuche praktisch ausnahmslos mit sehr geringen durchschnittlichen Harnstoffmengen oder sehr vorsichtiger Staffelung der Harnstoffgaben angestellt worden sind. Die direkte Verfütterung normaler Amidschnitzel mit 15 % Harnstoff ist durch diese Versuche auf keinen Fall als unschädlich sichergestellt. Wie die Praxis gezeigt hat, muß man aber damit rechnen, daß Amidschnitzel direkt verfüttert werden, ohne vorher mit anderem Futter vermischt worden zu sein.

So findet man, um nur die wichtigsten Arbeiten anzuführen, daß Nehring und Schramm[1] zwar 17 %ige Amidschnitzel an Hammel verfüttert haben,

1) Landw.Vers.St. 128, 191 (37).

aber mit sehr vorsichtiger Staffelung und Angewöhnung über drei Wochen; die harnstoffhaltigen Futtermittel wurden zu großen Grundfuttergaben an Heu "zugefüttert", so daß der durchschnittliche Harnstoffgehalt des Gesamtfutters etwa 4 % betrug.

Mangold und Stotz[1] steigern bei ihren Amidflocken-Versuchen an Hammeln die Amidgabe alle paar Tage um nur 10-20 g, "reichen das Amidfutter neben dem Heu besonders" mit etwas Haferschrot gemischt. Es geht aus der Veröffentlichung nicht klar hervor, ob Amidfutter und Heu gleichzeitig in verschiedenen Behältern oder nacheinander verabfolgt wurde. Der Harnstoffgehalt auf das Gesamtfutter berechnet beträgt wieder rund 4 %.

Wöhlbier und Windheuser[2] geben ihren Hammeln ebenfalls in der eigentlichen Versuchsperiode 600 g Heu und hierzu 150 g Amidschnitzel. Der durchschnittliche Harnstoffgehalt ist so hoch wie bei den vorher angeführten Versuchen.

Schmidt, Kliesch und Kämpffer[3] gehen bei ihren Versuchen an Milchkühen in sechs Tagen zur vollen Amidschnitzelhöhe über. Auf das Gesamtfutter umgerechnet beträgt der Harnstoffgehalt etwa 2 %. In einer anderen Publikation weist Schmidt[4] ausdrücklich darauf hin, daß Amidschnitzel stets im Gemisch mit anderen Futtermitteln oder als Zulage zum Grundfutter verfüttert werden sollen, und bestätigt dadurch, daß in diesen Versuchen die Amidschnitzel nicht unvermischt verfüttert worden sind.

Sauer[5] gibt ebenfalls Amidschnitzel langsam gestaffelt an Hammel in Mischung mit anderen Futterstoffen. Der Harnstoffgehalt der Gesamtmischung beträgt 3,6 %. Dabei betonen sowohl Nehring wie Sauer, daß es sich bei ihren Versuchen um hohe Gaben handelt, die eventuelle Schädigungen schnell in Erscheinung treten lassen.

Aus den Versuchen folgt also, daß Wiederkäuer eine ziemlich hohe tägliche Harnstoffgabe - Hammel etwa 30 g, Kühe 300-400 g - in Mischung

---

1) Landw.Vers.St. 128, 199 (37).
2) " " " 128, 205 (37).
3) Forschungsdienst 4, 439 (37).
4) Mitteilungen f.d.Landw. 53, 167 (38).
5) Tierernährung 10, 187 (38).

mit anderen Futtermitteln bei vorsichtiger stufenweiser Angewöhnung ohne Schädigung aufnehmen können, wenn der Harnstoffgehalt des gemischten Futters 4 % nicht übersteigt. Wir dürfen aber nicht den Schluß daraus ziehen, daß ein Bauer, der seinen Tieren ein paar Handvoll Amidschnitzel mit 15 % Harnstoff ohne Gewöhnung und unvermischt mit dem Beifutter vorwirft, vor Schädigungen sicher ist. Wir wissen aus diesen Versuchen auch nicht, ob Amidmischfutter mit 10 % Harnstoff, wie es 1940/41 möglicherweise eingeführt werden soll, anstandslos vertragen wird.

Unsere Versuche sollen also vor allem zur Klärung der folgenden Fragen dienen:
1. Bis zu welchem Prozentgehalt an Harnstoff kann Amidfutter direkt und ohne Gewöhnung verfüttert werden ?
2. Wie hoch kann der Harnstoffgehalt sein, wenn mit der Vorsicht, die man einem bäuerlichen Betrieb zumuten kann, eine Gewöhnung über anfänglich geringere Amidfuttermengen vorgenommen werden soll?
3. Wieweit kann die Zufütterung von weiterem Kraftfutter auf die Amidgabe von Einfluß sein ?

Zu den nachfolgenden Versuchen muß noch einmal betont werden, daß die angeführten Harnstoffwerte Angaben für das gesamte gleichzeitig gegebene Futtergemisch sind, nicht wie in den zitierten Arbeiten, Harnstoffgehalte eines B e s t a n d t e i l s des Futtergemisches. Die eingesetzten Tiere waren, wie bei der Art der Versuche selbstverständlich, vorher noch nicht mit Amidfutter gefüttert worden. Alle Tiere erhielten täglich eine Gabe Vogan und Priovit.

Übersicht über die Versuche.

A. Versuche mit 15 % Harnstoff.
Sechs Hammel zeigen in der Mehrzahl deutliche Schädigungen.

B. Versuche mit 10 % Harnstoff.
Fünf Hammel zeigen mindestens leichtere Schädigungen.

C. Versuche mit 7,5 und 8 % Harnstoff.
Acht Hammel nehmen das Futter mit 7,5 % Harnstoff ohne auffallende Folgeerscheinungen auf.
Von vier Hammeln mit 8 % Harnstoff im Futtergemisch stirbt ein Tier zwei Stunden nach der Fütterung.

D. Versuche mit 5 und 6 % Harnstoff.
Zehn Hammel bleiben völlig gesund.

E. Verfütterung von nassem Amidfutter mit 15 % Harnstoff.
Zur Nachprüfung der Vorschrift, daß Amidfutter unbedingt trocken verfüttert werden muß. Schädliche Folgen durch eingeweichtes Futter wurden an amidgewöhnten Tieren nicht beobachtet.

F. Verfütterung von Amidschnitzeln mit 15 % Harnstoff unter Zugabe von Soja- oder Lupinenmehl.
Von drei amidgewöhnten Hammeln, die zu Amidschnitzeln Sojamehl erhielten, starb ein Tier, die beiden anderen zeigten keine Folgeerscheinungen.
Von vier amidgewöhnten Hammeln, die zu Amidschnitzeln Lupinenmehl erhielten, starb ebenfalls ein Tier, während die anderen drei keine Krankheitserscheinungen aufwiesen.

Besprechung der Versuche folgt anschließend im Zusammenhang.

A. Versuche mit 15 g Harnstoff.

Sechs Hammel (Nr.39-44) wurden am 17.V.40 von der Weide genommen und fünf Tage lang auf Trockenfutter umgestellt, das aus Ölkuchen, Heu und Stroh bestand. Vom 24.V. bis zum 3.VI. erhielten sie täglich morgens 400 g Amidschnitzel und nachmittags 200 g Heu zugewogen. Bei allen Hammeln zeigten sich Folgeerscheinungen, in einem Fall so leichter Art, daß sie nur wegen der dauernden Beobachtung bemerkt werden konnten, teilweise schwerer Art. Die Tiere erhielten vor dem Füttern Wasser nach Belieben.

Im einzelnen hat Nr.39 das ganze Futter und noch weitere 200 g Amidschnitzel gefressen, zeigte keinerlei Unruhe oder Aufschwellung, das Gewicht wurde durch den Versuch nicht beeinflußt. Anormal war nur der Umstand, daß das Wiederkauen, das normal spätestens eine Stunde nach dem Füttern einsetzte, hier erst nach 7-8 Stunden zum ersten Mal beobachtet wurde.

Nr.40 hat weniger als 100 g von dem Amidfutter gefressen, schwoll aber sofort erheblich an, stand mit gesenktem Kopf starr im Stall, knirschte mit den Zähnen, der Pansen war sehr hart, es zitterte in regelmäßigen Abständen, konnte nach einiger Zeit nicht mehr stehen. Die Atmung war flach und sehr viel häufiger als normal, wohl wegen der Lungeneinengung durch den geblähten Pansen. Nachmittags starke Diarrhoe. Das Tier rührte auch stark ausgehungert vorgesetzte Amidschnitzel nicht mehr an. Auch Mischfutter mit Amid wurde nicht mehr genommen. Der Versuch mußte bei diesem Hammel deshalb abgebrochen werden. Auffallend ist übrigens, daß das Tier nach einigen Tagen Zwischenfutter zwar immer noch keine trockenen, wohl aber mit viel Wasser eingeweichte Amidschnitzel ohne Anstände fraß.

Nr.41 hat das ganze Futter stetig, aber sehr langsam gefressen. Nach anfänglich stark eingezogenem Pansen schwoll es mittags stark an, nach der Umfangssteigerung und der normalen Pansengröße muß mit einer etwa 70 %igen zusätzlichen Aufblähung über das Normale hinaus gerechnet werden. Die

sonstigen Erscheinungen sind wieder ähnlich, Zähneknirschen, starre Kopfhaltung, Zittern, Hinlegen, flacher Atem. Das Tier macht am Abend den Eindruck, als würde es in der Nacht eingehen, ist aber am nächsten Tag erholt, frißt sein Amidfutter fortlaufend und zeigt keinerlei Folgen mehr.

Bei Nr.42 sind die Erscheinungen ähnlich, aber sehr viel schwächer. Das Tier gähnt auffallend häufig mit zurückgezogener Oberlippe. Es ist auch am zweiten Tag noch sehr stark aufgetrieben, vom dritten Tag an aber ohne irgendwelche Folgeerscheinungen.

Hammel 43 frißt sehr gierig und hat dann eine Viertelstunde am ganzen Körper starke Zuckungen. Die sehr starke Blähung geht nach 1½ Stunden langsam zurück. Er reißt öfters krampfartig das Maul auf, hustet auch häufig. Vom dritten Tag an sind alle Erscheinungen verschwunden.

Nr.44 frißt kurze Zeit gierig, nach 20 Minuten zeigt das Tier die typische starre Kopfhaltung, zittert, ist geblüht. Drei Stunden nach der Fütterung Diarrhoe. Ist den ganzen Tag apathisch, knirscht mit den Zähnen. Mit dem zweiten Tag ist sein Befinden normal.

B. Versuche mit 10 % Harnstoff (Hammel 29 und 45 bis 48).

Der Hammel 29 erhielt am 13.IV.40 ein Mischfutter aus 30 % Ölkuchen, 40 % Zellmehl, 15 % Melasse, 10 % Harnstoff, 3 % Calciumcarbonat und 2 % Viehsalz. Das Futtergemisch wurde sehr vorsichtig und langsam genommen, am ersten Tag fraß das Tier nur 150 g. Das Wiederkauen setzte aus.

Von den Hammeln 45-48 kamen die beiden Tiere 45 und 46 von der Weide, mußten also nach unseren Erfahrungen besonders empfindlich sein, 47 und 48 waren auf Trockenfutter eingestellt. Alle vier Hammel erhielten vom 27.VI.40 an ein Futtergemisch aus 250 g Amidschnitzeln, 125 g Kartoffelflocken und 50 g Zucker. Nach Aufnahme des gesamten Futters bekam jedes Tier 200 g Heu zugewogen. Alle Tiere zeigten zwar schwache aber deutliche Folgeerscheinungen, vor allem

das leichteste Symptom, das Aussetzen des Wiederkauens für längere Zeit war bei allen Tieren deutlich. Nr.47, ein sehr kräftiger Hammel, der gut gefressen hatte, war sehr kurzatmig und stark geschwollen. Auch Nr.48 war sehr geschwollen. Nr.45 und 46 hatten sehr wenig gefressen, zeigten aber trotz Heugabe keine Neigung zum Wiederkauen. In ganz leichten Fällen setzt nämlich das Wiederkauen schon nach der meist am Nachmittag gegebenen Heugabe wieder ein.

C. Versuch mit 7,5 und 8 % Harnstoff.

Acht Hammel (31-38) erhielten vom 10.-13.IV.40 ein homogenes Futtergemisch, das je zur Hälfte aus Amidschnitzeln und gemahlenem Heu bestand. (7,5 % Harnstoff). Alle Tiere nahmen das Futter begierig auf und zeigten keine auffallenden Folgeerscheinungen. Leider war zur Zeit dieses Versuches noch nicht die Beobachtung gemacht, daß das Nichtauftreten des Wiederkauens eine besonders einfach zu beobachtende und leichte Folgeerscheinung von zu hohen Amidgaben ist, so daß diese Tiere nicht auf dieses Symptom hin beobachtet worden sind.

Zwei weitere Tiere (28 und 30) erhielten vom 6.IV.an ein Mischfutter aus 295 g 15 %igem melassiertem Amidzellmehl resp. melassiertem Amidsägemehl, 200 g Kartoffelflocken und 50 g Zucker. Das Futter wurde gut aufgenommen, das Wiederkauen nicht beobachtet.

Zwei andere Tiere (3 und 4) erhielten vom 6.IV.an dasselbe Mischfutter ohne Harnstoff, also je 250 g melassiertes Sägemehl resp.Zellmehl, 200 g Kartoffelflocken und 50 g Zucker, das gut genommen wurde. Am 14.IV. wurden Sägemehl und Zellmehl durch melassiertes Amidsägemehl bzw. Amidzellmehl ersetzt. Während am Hammel 3, der melassiertes Amidsägemehl erhalten hatte, nichts Auffallendes zu beobachten war, schwoll das Amidzellmehltier, das etwa 150 g des Gemisches gefressen hatte, bald nach dem Versuch stark an, erbrach zwei Stunden nach der Fütterung einen Teil des Panseninhalts - bei der Sektion erwies sich der Pansen als geplatzt - und war nach wenigen Minuten tot. Das Tier war

zwar als empfindlich bekannt, stellte sich zum Beispiel langsam auf neues Futter um, wenn es ihm nicht zusagte, und nahm dabei gewöhnlich ab, erholte sich aber auch sofort wieder und nahm dann gut zu, so daß man es als ein empfindliches, aber normales und gesundes Tier bezeichnen muß.

D. Versuche mit 5 und 6 % Harnstoff.

Für diese Versuche mit verschiedenen Futtergemischen wurden weitere 10 Tiere eingesetzt, die keinerlei Folgeerscheinungen zeigten. Soweit die Tiere beobachtet wurden, lag auch keine Anormalität beim Wiederkäuen vor.

E. Verfütterung von nassem Amidfutter mit 15 % Harnstoff.

Auf den Begleitzetteln der Amidmischfuttersäcke findet sich als Punkt 2: "Das Amidfutter muß unbedingt in trockenem Zustand verfüttert werden. Vorheriges Einweichen ist nicht nur unnötig, sondern kann sich sogar ungünstig bzw. schädlich auswirken". Da diese Angabe nicht mit unseren Beobachtungen übereinstimmte, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Die Tiere 41 und 42, die vorher schon im Versuch mit 15 %-igem Amidfutter gestanden hatten, erhielten, nach einer Normalfutterperiode ohne Harnstoff von fünf Tagen, vom 8.VI. an 400 g Amidschnitzel und 50 g Zucker in 400 ccm Wasser aufgeweicht. Beide Tiere beschnupperten das Futter mißtrauisch, ohne es anzurühren. Mittags fraßen beide Tiere 400 g Heu und anschließend auch noch nach und nach das ganze vorher verschmähte Amidfutter. Am nächsten Morgen waren beide Tiere etwas geblaht, fraßen aber ohne Anstand, auch an den folgenden Tagen, ihr nasses Amidfutter zwar nicht sehr schnell aber stetig sofort nach der Darreichung. In den folgenden 10 Tagen wurde ihnen noch der Zucker entzogen, das Amidfutter wurde trotzdem, nicht sehr gierig, aber regelmäßig und gern genommen; die Tiere waren zwar etwas

gebläht[1]), aber durchweg munter und - was bemerkenswert ist - das Wiederkauen setzte regelmäßig sofort nach den Mahlzeiten ein.

Der Versuch wurde an den Hammeln 39 und 44 aus derselben Versuchsserie wiederholt. Leider war die Futteraufnahme diesmal nicht so glatt. Wieder war eine Normalfutterperiode (von 19 Tagen) eingelegt worden, am 22.VI. erhielten die Tiere zum ersten Mal 400 g 15 %ige Amidschnitzel in 400 ccm Wasser, also von Anfang an ohne Zucker. Beide Tiere fraßen nur die Hälfte, während Nr.44 sich aber völlig an das Futter gewöhnte und es nach den ersten Tagen anstandslos fraß, wurde die Futteraufnahme bei dem anderen Tier nicht besser, es ließ fortlaufend etwa die Hälfte übrig. Schädigungen zeigten beide Tiere nicht, eine Aufblähung nach der Futteraufnahme war nicht festzustellen.

F. Verfütterung von Amidschnitzeln mit 15 % Harnstoff unter Zugabe von Soja- oder Lupinenmehl.

Bei den folgenden Versuchen wurden zu den Amidschnitzeln ureasehaltige Futtermittel verfüttert.

Der Hammel 33 erhielt einige Tage 400 g gewöhnliche melassierte Schnitzel, 150 g Sojamehl (Ureasewert 6000 mg/20g)[2]) und nach völliger Aufnahme 400 g Heu. Vom 29.IV. an wurden die Schnitzel in der Futterration durch melassierte Amidschnitzel ersetzt. Von der Mischung nahm das Tier zunächst 150 g gierig auf, nach 10 Minuten setzte der bekannte krampfartige Zustand mit Zittern und Kurzatmigkeit ein, der aber nicht besonders lange andauerte. Nachmittags wurde die Houratin anstandslos gefressen. Eine entnommene Pansen-

1) Um eine ungewöhnliche Aufschwellung der Tiere korrekt festzustellen, wurde der Normalumfang und der Umfang nach einer Normalfütterung ermittelt. Mit einer Anschwellung wurde gerechnet, wenn sich aus der Umfangzunahme rechnerisch eine Pansenanschwellung über das Normale von mindestens 20 % ergab.
2) Der Ureasewert gibt die Ammoniakmenge an, die eine bestimmte Menge des ureasehaltigen Materials bei einem Überschuß an Harnstoff in 22 Stunden abspaltet.

saftprobe war wider Erwarten nicht alkalisch. An den nächsten Tagen ließ das Tier wieder große Futterreste übrig, nahm aber sein Heu auf, wurde schwächer, lag vorwiegend, hatte Schwierigkeiten wieder aufzustehen, erbrach sich nächtern und starb am 18.V. Bei der Sektion, die Dr.Klinke für uns durchführte, fanden sich im Pansen große Mengen unverdauten Heus als Ausdruck einer gestörten Pansen-Funktion. Die linke Lunge war mit zahlreichen bis zu kirschgroßen Eiterhöhlen durchsetzt, welche sich auf dem Boden einer links lokalisierten Pneumonie entwickelt hatten. Die mangelhafte Lungenventilation durch die Überblähung des Pansens sowie das anschließende dauernde Liegen des Tieres dürfte die Ursache der pneumatischen Erkrankung sein.

Die Tiere 34 und 35 wurden in gleicher Weise gefüttert, ihr Allgemeinbefinden war während des ganzen Versuches gut, das Einsetzen des Wiederkauens wurde nicht beobachtet. Auch hier wurde der Pansensaft während der Fütterung nicht alkalisch.

Die Hammel 31, 36, 37, 38 waren an 15 %iges Amidmischfutter gewöhnt und erhielten vom 20.IV. an eine Mischung von 300 g Amidschnitzeln und 100 g gemahlenen Lupinen (Ureasewert 4200 mg/20 g). Wie oben zeigt sich wieder die individuell außerordentlich verschiedene Reaktion auf die Futtermischung. Während die Tiere 31, 37 und 38 sich normal verhalten - wieder ist das Wiederkauen, das wir erst bei späteren Versuchen als wertvollen Anhaltspunkt kennen gelernt haben, nicht beobachtet worden - fällt hier die Nr.36 ganz aus der Reihe heraus. Außer den üblichen Anzeichen einer Amidvergiftung liegt das Tier den ganzen Tag. Vom zweiten Tag an sinkt es bei dem Versuch es aufzustellen sofort wieder zusammen, vom dritten Tag an wird die Amidfütterung ausgesetzt, ohne daß sich jedoch dadurch sein Befinden bessert. Es frißt auf der Weide gierig ziemlich viel, bricht immer wieder zusammen, hat reichlich dünnflüssige Durchfälle und geht in der Nacht vom 26.IV. ein. Bei der Sektion, die wieder durch Dr.Klinke ausgeführt wurde, fand sich ein sehr stark gasgeblähter

Pansen, der einen extremen Zwerchfellhochstand verursachte. Die dadurch bewirkte Lungeneinengung dürfte auch in diesem Fall im Zusammenhang mit dem dauernden Liegen des Tieres die Ausbildung einer zum Tode führenden Pneumonie verursacht haben. Die starke Ähnlichkeit in der Todesursache der beiden Tiere ist deutlich.

Überblickt man die angeführten Versuche, so ist die auffallendste Tatsache der große Unterschied, mit dem verschiedene Individuen auf gleiche Bedingungen reagieren. Bei der Verfütterung von 15 %igen Schnitzeln zeigt das eine Tier keine wesentlichen Folgen, andere werden sehr stark mitgenommen, ein Tier stirbt sogar bei nur 7,5 % Harnstoff in einer Zellmehlfuttermischung - auf die Möglichkeit, ob das Zellmehl von Einfluß gewesen sein könnte, kommen wir noch zu sprechen - oder, von acht Tieren, die übereinstimmend Amidschnitzel und Sojamehl oder Lupinen bekommen, sterben zwei Tiere unter schwersten Vergiftungserscheinungen, während die sechs anderen bei gleicher Behandlung gesund und unbeeinflußt bleiben.

Es liegt nahe, diese individuellen Unterschiede wechselnder Zusammensetzung der Pansenflora zuzuschreiben. Wir fanden bei Untersuchungen des Panseninhalts wenige Haupttypen von Bakterien, die teilweise ureasehaltig, teilweise ganz ohne harnstoffspaltende Wirkung waren und deren mengenmäßige Verteilung bei verschiedenen Tieren sehr wechselnd war, doch sind diese Untersuchungen unterbrochen werden und noch nicht weit genug gediehen, um diese Zusammenhänge sicherstellen zu können.

Auf jeden Fall muß aber bei der Dosierung des Harnstoffs und bei Verfütterungsvorschriften für Amidfutter weitgehend darauf Rücksicht genommen werden, daß es einzelne Tiere gibt, die gegen höhere Harnstoffgaben ungewöhnlich empfindlich sind.

Die Folgen der Amidvergiftung sind in ihren äußeren Kennzeichen deutlich und übereinstimmend, es treten bei gesenkter, merkwürdig steif aussehender Kopfhaltung krampfartige Zustände mit Zittern und Zähneknirschen ein, der Atem ist beengt, kurz und flach, die Tiere sind mehr oder weniger aufgebläht, können in schweren Fällen nicht mehr stehen, das Wiederkauen setzt aus. In leichten Fällen fehlen einzelne der Symptome, das Aussetzen des Wiederkauens scheint auch in ganz

leichten Fällen charakteristisch zu sein.

In allen Fällen wird die Vergiftung ihren Ursprung in einer Zersetzung des Harnstoffs durch ureasehaltige Bakterien haben, und zwar muß die Zersetzung schneller laufen als der gegenläufige von uns nachgewiesene Verbrauch von Ammoniak zum Aufbau von Eiweiß. Kann das Tier das entstandene Ammoniak verarbeiten, so treten keinerlei Folgen ein, die Verhältnisse bleiben völlig normal. Überwiegt dagegen die Ammoniakproduktion, so werden die ganzen Pansenvorgänge immer mehr umgesteuert, es kommt dann im allgemeinen gleich zu erheblichen Schädigungen, selbst zu Todesfällen. So erklärt es sich auch, daß unter gleichen Bedingungen einzelne Tiere völlig unangefochten bleiben, andere verenden.

Wenn die Beschränkungen in der Futtermittel-Lieferung aufgehoben sind, muß natürlich auch mit einer Beschleunigung der Harnstoffspaltung durch ureasehaltige Kraftfuttermittel wie Soja und Lupine gerechnet werden, die deshalb nicht gleichzeitig verfüttert werden dürfen, wie aus den letzten Versuchen hervorgeht[1].

Die Aufblähung der Tiere hat ihren Grund nicht in dem entstandenen Ammoniak, dazu ist Ammoniak in der meist ziemlich reichlichen Pansenflüssigkeit auch viel zu löslich. Wir müssen vielmehr annehmen, daß durch das langsame Alkalischwerden des Panseninhalts die normale Cellulosespaltung und Milchsäuregärung zu einer kräftigen Sumpfgasgärung umgesteuert wird. Möglicherweise wird die Sumpfgasgärung durch Zellmehl noch begünstigt. Wir konnten in zwei Fällen, in denen Tiere nach Amidfütterung eingegangen waren, im Gas des abgebundenen Pansens kein Ammoniak feststellen, das Gas setzte sich etwa zu gleichen Teilen aus Kohlensäure, Methan und Stickstoff zusammen. Wir hoffen über diese Verhältnisse im Rahmen einer Untersuchung des Eiweißaufbaues aus Harnstoff im Pansen in einiger Zeit berichten zu können.

Um zu den anfänglich aufgeworfenen Fragen überzugehen, so ist nach unseren Erfahrungen eine direkte Verfütterung von Mischfuttern mit 6 % Harnstoff völlig harmlos, auch als empfindlich bekannte Tiere zeigten keinerlei noch so leichte Folgeerscheinungen. 15 % Harnstoff im Futtergemisch ohne Gewöhnung verfüttert führen eigentlich immer zu

1) Auch extrahiertes Sojaschrot kann Ureasewerte von 2000 haben.

leichten oder schweren, wenn auch meist nicht sehr langdauernden Folgeerscheinungen. Die Grenze für den Harnstoffgehalt von Futtermittelgemischen, die auch gelegentlich direkt, unvermischt mit Zusatzfutter verfüttert werden können, dürfte also bei einem Harnstoffgehalt von 8-10 % liegen; hier zeigen sich bei der überwiegenden Mehrzahl von Tieren keine Beschwerden, doch sind Schädigungen der besonders empfindlichen Individuen, wozu wir frischmelkende Kühe zu rechnen haben, nicht ausgeschlossen.

Nun ist aber für Anfangsgaben an Amidfutter eine langsame Steigerung der Amidfutterdosen vorgeschrieben, die Gewöhnung geht außerordentlich schnell, ein bis zwei Tage lange Verfütterung mit geringeren Dosen genügt meistens völlig zur Gewöhnung. Die Grenze kann also sehr viel höher genommen werden als bei direkter Verfütterung. Wir haben bei 15 %igem Amidfutter bei gewöhnten Tieren keinerlei Schwierigkeiten gehabt, dabei sind einzelne unserer Versuche sehr lange gelaufen, wir haben Ziegen im Versuch, die schon in der zweiten Generation als Hauptei weißquelle Harnstoff erhalten.

Trotz der Möglichkeit, diese hohen Amidgaben bei vorsichtiger Gewöhnung anzuwenden, verbietet sich diese Dosierung aber schon aus ökonomischen Gründen, weil die verfütterte Harnstoffmenge in einem gewissen Verhältnis zu den mitverfütterten Stärkewerten stehen muß und,was noch wichtiger ist, weil die Kapazität des Pansens durch Bakterienmenge und Geschwindigkeit des Eiweißaufbaus in ihrer Aufnahmefähigkeit für Harnstoff beschränkt ist. Es gibt demnach außer einer oberen Grenze für Harnstoffdosierungen, die durch eventuelle Schädigungen gegeben ist, auch eine ökonomische Grenze aus der Pansenkapazität,die wir in der schon erwähnten Untersuchung über den Eiweißaufbau aus Harnstoff im Pansen festzulegen hoffen. Soweit sich die Pansenverhältnisse nach den bisherigen Versuchen schon überblicken lassen,scheint die ökonomische Grenze für den Gehalt von Amidmischfutter an Harnstoff, unter Berücksichtigung, daß Amidmischfutter nur einen Teil des Gesamtfutters darstellen soll, jedenfalls näher bei 6 als bei 10 % Harnstoff zu liegen.

Überraschend waren die Ergebnisse mit nassem Amidfutter. Es ist auf den Begleitzetteln der Amidmischfuttersäcke immer besonders darauf hingewiesen worden, daß Amidmischfutter trocken verfüttert werden muß. Auf einzelnen Merkblättern der Fachgruppe Futtermittelindustrie steht

sogar, daß es streng von Saftfutter getrennt verfüttert werden müßte. Der Grund für diese Regel wird von der Überlegung herrühren, daß eingeweichtes Amidfutter seinen Harnstoff an das Wasser abgibt, daß ziemlich starke Harnstofflösungen entstehen können, vor allem, wenn weniger Wasser als bei unseren Versuchen zugegeben wird, und daß diese Lösungen durch die Pansenrinne ablaufen, nicht ausgenützt werden, sondern möglicherweise sogar zu Verätzungen führen können.

Wir haben Schädigungen durch nasses Amidfutter nicht feststellen können, ein Tier (40), das nach Aufnahme von sehr kleinen Mengen 15 %iger Amidschnitzel starke Schädigungen aufwies und Amidfutter nicht mehr anrührte - eine garnicht seltene Folge direkter Verfütterung von Amidgaben mit zu hohem Harnstoffgehalt -, nahm hinterher Amidschnitzel mit Wasser eingeweicht gerne und ohne Folgen auf. Wenn auch keineswegs die Verfütterung von nassem Amidfutter propagiert werden soll, so ist die Warnung, Amidfutter nicht mit Saftfutter zusammen zu verfüttern, aus allem bisher Gesagten heraus falsch. Um eine besonders günstige Aufnahme zu erreichen ist es im Gegenteil notwendig, das harnstoffhaltige Futter möglichst unter das andere Futter zu mischen; eine Warnung ist nur vor einer Vermischung mit weiterem K r a f t futter am Platze, weil dieses Kraftfutter ureasehaltige Beimischungen enthalten kann und in Zukunft mit der erhöhten Verwendung ureasehaltiger Kraftfutter gerechnet werden muß. (Hier liegt auch der wahrscheinliche Grund für den Schadensfall J.Heyer in Kempen, der ein von uns als völlig einwandfrei festgestelltes Amidfutter anscheinend mit einem "Rindermastfutter", das leider nicht mehr aufzutreiben ist, zusammen verfüttert hat.) Wir schlagen deshalb vor, die Begleitzettel für das Amidmischfutter etwa folgendermaßen zu formulieren:

Bisherige Form:

Futteranweisung

1. Das Amidfutter darf nur an Wiederkäuer - also nicht an Pferde und Schweine - verfüttert werden. Man verabreicht je Liter Milch dieselbe Kraftfuttermenge wie bisher.
2. Das Amidfutter muß unbedingt in trocknem Zustand verfüttert werden. Vorheriges Einweichen ist nicht nur unnötig, sondern kann sich sogar ungünstig bzw.schädlich auswirken. Etwaige Futterreste müssen aus der Krippe entfernt werden.
3. Der Übergang zum Amidfutter soll nur allmählich - mit kleinen Gaben beginnend - erfolgen. Dies ist beim Amidfutter besonders wichtig, weil es sich im Geschmack von den anderen Futterarten unterscheidet.
4. Das Amidfutter ist wie jedes andere Futtermittel trocken zu lagern.

Neue Form:

1. Unverändert.
2. Amidmischfutter ist ein hochwertiges Kraftfutter und wird am besten mit dem Saftfutter und Trockenfutter gemischt verfüttert. Die gleichzeitige Zufütterung anderer K r a f t futter (Rindermastfutter, Kälbermehl u.s.w.) ist unökonomisch und kann sogar zu Schädigungen führen.
3. Amidmischfutter soll nicht eingeweicht werden, es wird im allgemeinen trocken mit anderem Futter vermischt besser aufgenommen.
4. Unverändert.

Falls der Harnstoffgehalt des Amidmischfutters mit 6 % beibehalten und nicht gesteigert wird, kann der bisherige Absatz 3, daß mit Amidmischfutter in kleinen Gaben begonnen werden soll, gestrichen werden.

Wir haben Begleitzettel übrigens nicht in allen Mischfuttersäcken gefunden, die Zettel könnten unseres Erachtens auch erheblich größer sein.

Zusammenfassung.

Eine größere Zahl von Schadensfällen mit Amidmischfutter durch Fehldosierungen der Fabrikanten war Veranlassung, die Grenzdosierungen für harnstoffhaltige Mischfutter zu prüfen. In der Literatur fehlen Versuche dieser Art interessanterweise.

Die üblichen Amidschnitzel mit 15 % Harnstoff geben allein und ohne Gewöhnung verfüttert ziemlich regelmäßig leichte oder schwere Schädigungen.

Auch bei 10 und 8 resp.7,5 % Harnstoff enthaltenden Amidmischfuttern treten bei empfindlichen Tieren noch Schädigungen ein.

6 % Harnstoff im Futtergemisch führten in keinem Fall auch nur zu Schädigungen leichter Art. Das im Handel befindliche Amidmischfutter enthält 6 % Harnstoff.

Aus diesen Gründen ist von einer Erhöhung des Harnstoffgehalts im Amidmischfutter auf 10 %, wie sie in Vorschlag gebracht, dringend abzuraten. Sollen Amidfutter oder Amidschnitzel mit mehr als 6 % Harn-

stoff in den Handel gebracht werden, so darf dies nur mit sehr strengen Misch- und Gewöhnungsvorschriften geschehen.

Die Angaben auf den Begleitzetteln der Amidmischfuttersäcke und auf den Merkblättern der Fachgruppe sind wie vorgeschlagen abzuändern. Es ist z.B. unangebracht, vor einer Mischung des Amidfutters mit dem Saftfutter zu warnen, die Mischung des Amidfutters mit den übrigen Futtermitteln stellt vielmehr die weitaus günstigste Fütterungsform dar. Dagegen darf Amidfutter vom Verbraucher nicht mit anderem ureasehaltigem Kraftfutter gemischt werden.

Nur eine strenge Kontrolle der Amidmischfutterfabriken kann bei der geringen Dosierungsbreite des Harnstoffs Schädigungen des Tierbestandes und Rückschläge in der Harnstoffverfütterung verhindern.

Meier

MAT 2AE

6614

Disposition
==========

Übersicht.

Einleitung.

Vorgang, Zweck, Kriterium der Adsorption

Experimentelles.

Versuchsmethodik, Präparate, Versuchssystem.

Untersuchte Substanzen.

Technische, Chemisch reine (2 homologe Reihen).

Versuchsergebnisse.

I. Technische Substanzen. Nach ihrem Verhalten in 3 Gruppen eingeteilt.
Einzelergebnisse, Verhalten der Salze.

II. Chemisch reine Substanzen.
Vorbemerkung
Reihe I } Einzelergebnisse
Reihe II }
Aus dem Vergleich der Einzelresultate sich ergebende Feststellungen.
Desorbierbarkeit.

6615

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

28. Juni 1940.

Untersuchungen mit Elektronenbeugung über die Adsorption synthetischer Waschmittel an dünnen Celluloidfolien.

Übersicht.

Der Primärakt des Waschvorganges besteht sicher in einer Adsorption des Waschmittels an der Faser. Um einer Aufklärung dieses Vorganges näherzukommen, wurden früher Versuche angestellt, die Adsorption einer Seife (Na-Stearat) dadurch zu studieren, daß die adsorbierten Schichten mittels Elektronenbeugung nachgewiesen wurden[1]. Diese Versuche, die einen Einblick in den Mechanismus der Adsorption gewährten, wurden nun auf synthetische Wasch- und Netzmittel ausgedehnt. Adsorbiert wurde an dünnen Celluloidfolien. Die Elektronenbeugungsaufnahmen wurden nach der Durchstrahlungsmethode gemacht. Zur Untersuchung wurden technische und zwei homologe Reihen chemisch reiner Substanzen herangezogen. Fast alle Substanzen bilden zwar auf der Unterlage kristalline, durch Elektroneninterferenzen nachweisbare Schichten, jedoch ist der exakte Nachweis, daß diese Schichten wirklich durch Adsorption entstehen, nicht in allen Fällen möglich. Bei den chemisch reinen Verbindungen steigt die Adsorbierbarkeit innerhalb homologer Reihen mit wachsender C-Atom-Zahl in der Kette stark an. Bei gleicher Anzahl von C-Atomen wird die Adsorbierbarkeit durch das Vorhandensein einer Doppelbindung stark herabgedrückt. Die sicher durch Adsorption entstandenen Schichten sind in der Regel ganz dünn (wahrscheinlich monomolekular) Die adsorbierten Moleküle stehen stets senkrecht zur Oberfläche. Eine gegenseitige Orientierung zweidimensionaler Kristalle (Textur),wie sie beim Na-Stearat auftritt, wurde mit Ausnahme einiger Andeutungen nicht beobachtet.

Einige Stoffe bilden an der Lösungsoberfläche geordnete Filme, die beim Eintauchen einer Folie auf diese übergehen. Sämtliche aufgezogenen Schichten sind leicht desorbierbar. Die bei Na-Stearat so auffallende starke Abnahme der Desorbierbarkeit mit zunehmendem Alter der adsorbierten Schicht, konnte hier nur in einem Falle, nämlich beim Stearoylmethyltaurin Na-Salz, beobachtet werden.

---

1) Lab.Ber. 1576

Einleitung.

Im Labor.-Bericht 1576 wurde über Versuche berichtet, die das Ziel hatten, die Adsorption von Seifenschichten nachzuweisen. Als Adsorbens wurden dabei dünne Celluloidfolien verwendet, Die Untersuchung mittels Elektronenbeugung erfolgte nach der Durchstrahlungsmethode. Dabei konnte nachgewiesen werden, daß eine Adsorption der Seife (Na-Sterat) aus ihrer Lösung - bis herab zur Konzentration $1:10^6$ - stattfindet, daß die adsorbierten Schichten kristalliner Natur sind und klare Beugungsbilder ergeben, mit deren Hilfe weitere Einblicke in die Natur des Adsorptionsvorganges gewonnen werden konnten.

Nachstehend folgt ein Bericht über die Ausdehnung dieser Versuche auf synthetische Waschmittel. Zweck der Versuche ist nachzuweisen, bei welchen Substanzen tatsächlich Adsorption erfolgt sowie zu prüfen, ob sich auch in diesem Falle über die Natur des Adsorptionsvorganges und der adsorbierten Schicht genauere Aussagen machen lassen.

Der Beweis für das Stattfinden wahrer Adsorption kann anhand früherer Erfahrungen als erbracht gelten, wenn folgende zwei Bedingungen gleichzeitig erfüllt sind:

1) Es muß noch eine durch ihr Elektronendiagramm nachweisbare Schicht auf dem Adsorbens entstehen, wenn die Lösung, aus der heraus adsorbiert wird, bereits so verdünnt ist, daß der nach dem Herausziehen der Folie aus der Lösung und Entfernung des an ihr hängenden Tropfens, noch auf der Folie verbleibende Lösungsrest nicht mehr genug Moleküle enthält, um die ganze Folie mit einer monomolekularen Schicht zu bedecken. Nur dann ist man nämlich sicher, daß eine eventuell nachgewiesene Schicht nicht durch Eintrocknen eines derartigen Lösungsrestes entstanden ist.

2) Es muß eine Abhängigkeit der Entstehung der Schicht von der Tauchzeit vorhanden sein, d.h. die Schichten müssen umso vollkommener werden, je länger die Folie in der Lösung verweilt. Ist nämlich Punkt 1 allein erfüllt, so kann die Schicht auch dadurch entstanden sein, daß sich an der Oberfläche der Lösung eine zusammenhängende Schicht ausgebildet hatte, die dann beim Eintauchen der Folie auf diese übergegangen ist, in gleicher Weise wie monomolekulare Langmuir-Schichten von Wasseroberflächen auf Glasplatten beim Eintauchen derselben übergehen. In derartigen Fällen ist auch nach ganz kurzem Tauchen bereits eine Schicht auf der Folie vorhanden, während die wahre Adsorption aus hinreichend verdünnter Lösung stets eine gewisse Zeit braucht, wie aus den oben erwähnten Untersuchungen hervorgeht.

Experimentelles.

Die Versuchsmethodik war die gleiche wir bei den im Labr. Ber. 1576 beschriebenen Untersuchungen. Hinsichtlich ihrer Einzelheiten sei auf diesen Bericht verwiesen.

Als Adsorbens dienten auf vergoldete Ringe aufgespannte Celluloidfolien von einigen 100 Å Dicke. Diese Folien wurden in die Lösung der zu untersuchenden Substanz eingetaucht und nach dem Herausnehmen mit einem Eckchen Filtrierpapier von dem anhängenden Lösungstropfen befreit. Dann wurde die Folie getrocknet und in das Elektronenbeugungsgerät eingebracht.

Die Versuche wurden nach folgendem Schema angestellt. Die Substanzen wurden im Verhälthis 1:1000 gelöst und Folien verschieden lang (z.B. 3 Sek., 30 Sek., 5 Min.) eingetaucht. War auf keiner dieser Folien eine Schicht nachzuweisen, so blieb eine weitere Untersuchung meistens zwecklos. War jedoch eine der Folien oder alle von einer Schicht bedeckt, so wurde die Konzentration um eine Zehnerpotenz verringert und der Versuch wiederholt. Dies wurde so lange fortgesetzt, bis eine deutliche Abhängigkeit der Schichtbildung von der Tauchzeit festgestellt werden konnte oder überhaupt keine Schichtbildung mehr stattfand.

Außer der Untersuchung mit Elektronenbeugung wurden sämtliche Präparate auch noch einer mikroskopischen Prüfung bei 300facher Vergrößerung untersucht. Von Adsorption kann natürlich nur bei Präparaten gesprochen werden, die sich als optisch vollkommen leer erweisen.

Die untersuchten Substanzen.

Die Untersuchungen wurden zuerst mit technischen Produkten und dann mit chemisch reinen Substanzen angestellt. Technische Produkte sind stets uneinheitliche Körper und enthalten meistens beträchtliche Mengen anorganischer Salze. Ihre Untersuchung kann daher keine exakten Erkenntnisse vermitteln, sondern hat lediglich orientierenden Charakter. Der Vollständigkeit halber, seien aber die Versuchsergebnisse an technischen Produkten hier mitangeführt.

Insgesamt wurden folgende Substanzen untersucht:

I.) Technische:

Igepon T

Nekal BX trocken

Igepal C

Amphoseife 18

Prastabitöl V

Humectol CX

C olanon WN dopp. conc.

Medialan-A.

II) Chemisch reine.

Reihe A

1) Oleylmethyltaurin - Na -Salz (reines Igepon T)

$C_{17}H_{33} \cdot CO \cdot NCH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$

2) Lauroyl methyltaurin Na-Salz

3) Palmitoyl methyltaurin Na-Salz

4) Stearoyl-methylraurin - Na-Salz

$C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot NCH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$

Reihe B.

5) Dodecyl-schwefelsaures Na

$C_{12}H_{25} \cdot O \cdot SO_3Na$

6) Tetradecyl schwefelsaures Na

7) Hexadecyl- (Cetyl) schwefelsaures Na

8) Octadecylschwefelsaures Na

$C_{18}H_{37} \cdot O \cdot SO_3Na$

9) Octadecenylschwefelsaures Na

$C_{18}H_{35} \cdot O \cdot SO_3Na$

<u>Versuchsergebnisse</u>.

I. Technische Substanzen.

Nach den mit ihnen erhaltenen Versuchsergebnissen lassen sich die technischen Produkte in 3 Gruppen einteilen.

a) Substanzen, die aus konzentrierten Lösungen (1:500 - 1:1000) auf die Folien zwar aufziehen, d.h., daß die Folien nach dem Tauchen, Abtauchen und Trocknen von einer Schicht der betreffenden Substanz bedeckt ist, aber keine <u>kristallisierten</u> Schichten bilden. Bei diesen kann über Absorption

nichts ausgesagt werden, da dünne Schichten, auch wenn sie vorhanden sind, durch Elektronenbeugung nicht mehr nachweisbar sind.

b) Substanzen, die zwar aus konzentrierteren Lösungen in Form kristalliner Schichten aufziehen, aus hochverdünnten Lösungen jedoch nicht mehr, die demnach wahrscheinlich nicht wirklich adsorbiert werden und

c) Substanzen, die auch aus hochverdünnten Lösungen noch in Form kristalliner Schichten aufziehen und bei denen auch eine Abhängigkeit der Schichtausbildung von der Tauchzeit feststellbar ist. Die also wirklich adsorbiert werden.

Zur Gruppe a) gehören: Humectol CX und Igepon T. In beiden Fällen ist kein Elektronenbeugungsbild feststellbar. Daß die Substanzen trotzdem auf die Folien aufziehen, erkennt man bei Humectol CX daran, daß die diffuse Streuung der Elektronen durch getauchte Folien viel stärker ist als durch ungetauchte; die Schichten sind also dick. Bei Igepal C ist ein Aufziehen mit Hilfe der Elektronenstrahlen nicht nachweisbar, jedoch zerreißen die Folien einige Stunden nach dem Tauchen. Dieses Zerreißen deutet darauf hin, daß Igepal C auf die Nitrocellulose nicht nur aufzieht, sondern auch in sie eindringt, sich in ihr löst und dadurch ihre Festigkeit verringert. Die Moleküle beider Substanzen stehen offenbar nicht senkrecht auf der von ihnen bedeckten Fläche, wie etwa bei der Seife. Dies ist zumindest bei Igepal C gut verständlich, dessen Molekül entlang der Kette zahlreiche O-Atome trägt und sich infolgedessen wahrscheinlich der Länge nach auf das Adsorbens legt, wodurch eine kristalline Anordnung ausgeschlossen wird.

Zur Gruppe b) gehören: Igepon T, Nekal BX, Amphoseife 18, Prästabitöl V und Medialan A.

Von diesen zieht Igepon T am besten auf. Bei der Konzentration 1:1000 ist meistens nach kurzem Tauchen die ganze Folie von einer Schicht bedeckt. Da bei der Konzentration 1:10 000 kein Aufziehen mehr erfolgt, kann wirkliche Adsorption nicht als nachgewiesen gelten.

Nekal BX, Amphoseife 18 und Prästabitöl V bedecken bei Konzentrationen 1:500 - 1:1000 immer nur einzelne Stellen der Folie. Dabei ist an den Stellen, von denen man ein Elektronenbeugungsbild erhält, auch eine mikroskopisch, meistens sogar mit freiem Aug deutlich sichtbare Schicht vorhanden. Es handelt sich sicher um durch Eintrocknen entstandene Schichten. Diese sind jedoch gut kristallisiert und geben z.T. sehr klare Diagramme mit scharfen Linien. Meistens ist eine deutliche Orientierung der Kriställchen

senkrecht zur Oberfläche der Folie zu bemerken. Diese Orientierung ist jedoch kein Beweis für Adsorption. Dasselbe gilt von Medialan A, bloß sind die damit erhaltenen Ergebnisse schlecht reproduzierbar.

Sicherheit
Mit / adsorbiert wird nur Cyclanon WN dopp.conc., das auch noch bei der Konzentration $1:10^5$ eine Schicht bildet. Die Bildung dieser Schicht ist deutlich von der Tauchzeit abhängig (Versuche mit 30 Sek., 10 Min. und 1 Std.) Während die bei höheren Konzentrationen gebildeten Schichten sich aus vielen Molekullagen zusammensetzen, bestehen sie bei $1:10^5$ nur aus einer oder höchstens ganz wenigen. Eine entsprechende Beobachtung war auch bei Na-Stearat gemacht worden. Wie beim Na-Stearat stehen auch beim Cyclanon WN die Moleküle senkrecht zur Oberfläche des Adsorbens; ebenso tritt gelegentlich 6 zählige Textur auf.

Es wurde untersucht, ob die in den Substanzen enthaltenen anorganischen Salze für sich ebenfalls aufziehen und kristalline Schichten geben. Nichts dergleichen wurde beobachtet. Die anorganischen Salze wurden zwar auch in Konzentrationen untersucht, wo noch eine Schicht durch Eintrocknen entstehen könnte. Daß sich trotzdem keine bildet, ist ein bemerkenswerter Unterschied gegenüber seifenartigen Substanzen, der vielleicht so erklärt werden kann, daß bei den Salzlösungen infolge ihrer geringen Viskosität der anhaftende Lösungstropfen quantitativ abgesaugt werden kann, während bei Seifen immer noch ein Rest zurückbleibt, der dann durch Eintrocknen zur Bildung einer Schicht führt.

Chemisch reine Substanzen.

Vorbemerkung: Bei der Konzentration 1:1000 ziehen alle untersuchten Substanzen in Form kristalliner Schichten auf das Adsorbens auf. In allen Fällen stehen die Moleküle senkrecht zur Unterlage. Die Linien der Elektronenbeugungsdiagramme sind meistens scharf und gleichmäßig in der Intensität, Textur wurde mit einer einzigen Ausnahme die sich außerdem schlecht reproduzieren ließ, nicht beobachtet.

Ergebnisse bei den einzelnen Substanzen.

Reihe I.

1.) Lauroylmethyltaurin- Na-Salz.

Bei der Konzentration 1:10000, wo das Entstehen einer Schicht durch Eintrocknen noch nicht mit voller Sicherheit ausgeschlossen werden kann, ist nur mehr sehr schwache Schichtbildung zu beobachten. Es ist nie die ganze Fläche bedeckt, die Schichten bestehen aus vielen Atomlagen. Die Folie

Fläche bedeckt, die Schichten bestehen aus vielen Atomlagen. Die Fol...

auf denen durch Elektronenbeugung eine Schicht nachweisbar ist, haben auch mikroskopisch sichtbare Flecken. Adsorption nicht nachgewiesen.

2. Palmitoylmethyltaurin-Na-Salz.

Schichtbildung bis zur Konzentration $1:10^5$ beobachtet. Eine Abhängigkeit der Schichtbildung von der Tauchzeit erscheint bei dieser Konzentration angedeutet. Die Schicht bedeckt meistens die ganze Oberfläche, unabhängig von der Konzentration der Lösung. Mit Ausnahme der bei Konzentration 1:1000 entstandenen bestehen alle Schichten nur aus einer oder doch ganz wenigen Atomlagen. Aus Konzentration 1:1000 entstehen dickere und gröber kristalline Schichten. Aus einer mehrere Stunden alten Lösung bildet sich keine Schicht mehr. Da sich jedoch durch Erwärmen auf etwa 60° der Anfangszustand wieder herstellen läßt, ist anzunehmen, daß das Altern in einer Abnahme der Konzentration des molekular gelösten Anteils besteht.

Daß die bei großer Verdünnung gebildeten Schichten durch wahre Adsorption entstehen, ist sehr wahrscheinlich.

3.) Stearoylmethyltaurin-Na-Salz

Schichtbildung bis zur Konzentration $1:10^7$ beobachtet. Bis zur Konzentration 1:500000 entsteht die Schicht in unbeobachtbar kurzer Zeit (< 1 sec.) darunter wird der Einfluß der Tauchzeit bemerkbar, doch sind auch bei sehr hohen Verdünnungen die erforderlichen Tauchzeiten erstaunlich kurz. (5 Min. bei $1:10^6$ gegenüber z.B. 3 Std. bei Na-Stearat.) Die Schichten bedecken stets die ganze Fläche und bestehen nur aus einer bezw. ganz wenigen Molekülagen. Die Linien des Elektronendiagrammes sind bei den aus sehr verdünnten Lösungen entstandenen Filmen schärfer als bei den aus konzentrierteren. Demnach ist in der ersteren die kristalline Ordnung vollkommener.

Die erstaunlich große Geschwindigkeit der Schichtbildung läßt vermuten, daß es sich nicht um Adsorption sondern um das Abheben einer auf der Oberfläche der Lösung vorgebildeten Oberflächenschicht handelt. Da von den Versuchen mit Langmuir-Filmen her bekannt ist, daß diese auf einer Flüssigkeitsoberfläche schwimmenden Filme auf eingetauchte Flächen vornehmlich während des Eintauchens übergehen, wurde folgender Versuch gemacht, bei dem das Eintauchen in die Lösung vermieden wurde. Eine Folie wurde in reines Wasser getaucht und in dieses unter ständigem Rühren von unten her einige cm^3 einer konzentrierten Lösung eingeführt, so daß die Endkonzentration 1:100 000 bzw. 1:500000 betrug. 10-20 sec nach dem Mischen wurde die Folie herausgenommen. In dieselbe, nun fertige Lösung wurde eine zweite Folie ebensolang und ebenfalls unter ständigem Rühren getaucht. Diese zweite

Folie hatte also die Möglichkeit schon beim Eintauchen mit einer evtl. Oberflächenschicht in Berührung zu kommen, die erste nur beim Austauchen. Bei diesen Versuchen trägt stets die zweite Folie eine vollkommenere Schicht als die erste. In beiden Fällen aber war die Schicht unvollkommener als auf Folien, die in eine ruhende Lösung getaucht waren. Zur Aufklärung dieser Beobachtung wurde folgender Versuch angestellt: Unter ständigem Rühren wurde durch Verdünnen (wie oben) eine Lösung der Konzentration 1:100000 hergestellt, die dauernd weitergerührt wurde. Wenige Sekunden nach dem Mischen wurde eine Folie 10-20 sec getaucht, eine zweite nach einer Stunde und eine dritte ebenfalls nach einer Stunde in eine gleichzeitig hergestellte gleiche Lösung, die nicht gerührt wurde. Das intensivste Diagramm, das dem bestausgebildeten Film entspricht, ergibt die dritte Folie das schwächste die erste.

Aus den geschilderten Versuchen ergibt sich folgendes Bild: An der Oberfläche wässeriger Lösungen von Stearoylmethyltaurin-Na-Salz bildet sich eine, aus einer oder ganz wenigen Molekülagen bestehende Schicht aus. Diese Schicht braucht in ruhender Lösung wenige Sekunden zu ihrer Bildung, in bewegter erheblich länger, auch wird sie dort hinsichtlich der Anordnung der Moleküle weniger vollkommen. Bei sehr großer Verdünnung (C 10^{-6}) entsteht die Schicht nicht mehr oder sehr unvollkommen. Beim Eintauchen einer Celluloidfolie geht die Oberflächenschicht auf diese über. Daher macht sich der Adsorptionseffekt erst bei sehr großer Verdünnung bemerkbar. Die Erscheinung, daß die bei geringer Konz. entstehenden Schichten höhere kristalline Ordnung(Schärfere Linien) zeigen, ist damit wohl auch erklärt: die bei größerer Konz. entstehenden Schichten sind eben nur abgehobene Oberflächenschichten und es ist ohne weiters plausibel, daß eine Schicht geordneter ist, wenn sie auf einem festen Körper entsteht als auf einer Flüssigkeitsoberfläche, zumal in letzterem Falle noch der Vorgang des Abhebens als "Störungsfaktor" hinzukommt.

4. Oleylmethyltaurin-Na-Salz. (Igepon T.)

Bildung einer Schicht nur bis zur Konz. 1:3000 nachweisbar. Bei 1:10000 nicht mehr reproduzierbar. Alle eine Schicht tragenden Folien erscheinen im Mikroskop fleckig. Die Schichten besitzen eine große Dicke im Vergleich zur Länge der Moleküle und sind sehr wahrscheinlich durch Eintrocknen von Lösungsresten entstanden. Adsorption kann nicht nachgewiesen werden.

Gruppe II.

Dodecylschwefelsaures Na.

Schichtbildung bis zur Konzentration 1:10000 nachweisbar. Da die anhaftenden Lösungstropfen sehr leicht abziehbar sind, reicht vermutlich der bei 1:10000 zurückbleibende Rest nicht aus, um die Schichtbildung zu erklären, so daß Adsorption ziemlich wahrscheinlich ist. Für die Annahme von Adsorption spricht auch noch ein schwach angedeuteter Zeiteffekt, sowie die Beobachtung, daß bei kurzen Zeiten eine starke hexagonale Textur vorhanden ist (6Punkte). Ein exakter Nachweis für Adsorption fehlt.

6) Tetradecyl- schwefelsaures Na.

Schichtbildung z.T. noch bei Konzentration 1:100000 beobachtet, doch nicht reproduzierbar. Ebenso ließ sich die Beobachtung einer Zeitabhängigkeit nicht reproduzieren. Möglicherweise handelt es sich bei den bei niedrigen Konzentrationen beobachteten Schichten um abgehobene Oberflächenfilme. Adsorption läßt sich nicht nachweisen, aber auch nicht ausschließen.

7) Cetylschwefelsaures Na.

Schichtbildung bei Konzentration 1:100000 noch gut. Die Beobachtung einer Zeitabhängigkeit war schlecht reproduzierbar. Um zu prüfen, ob die Schichten durch abgehobene Oberflächenfilme entstehen, wurden die Folien wieder in reines Wasser getaucht, dem dann unter ständigem Rühren konzentrierte Lösung zugesetzt wurde (siehe oben). Dadurch änderten sich die Versuchsergebnisse nicht.

Da durch das Rühren, wie frühere Versuche zeigten (siehe oben) Oberflächenfilme stark gestört werden und die Schichten alle sehr deutliche Diagramme geben, und die Oberflächen stets vollkommen bedecken, so ist es schon sehr wahrscheinlich, daß es bei ihrer Entstehung auf Adsorption zurückzuführen ist.

Octadecylschwefelsaures Na. ($C_{18}H_{37}$ .....)

Schichtbildung bei kurzen Tauchzeiten bis zu Konzentrationen von $1:10^6$ beobachtet. Sogar aus einer Lösung der Konzentration $1:10^5$ diedurch eintägiges Altern stark getrübt ist und bestimmt nur mehr einen sehr geringen Teil der Substanz molekular gelöst enthält, wird bei einer Tauchzeit von 3 sec. noch eine Schicht gebildet. Dabei handelt es sich jedoch sicher um eine abgehobene Oberflächenschicht, deren störender Einfluß wieder auf die

oben beschriebene Weise ausgeschaltet wurde. Unter geeigneten Bedingungen ist dann die Schichtbildung sehr stark von der Tauchzeit abhängig. Es wurde mit Tauchzeiten von 3 Sekunden, 1 Minute und 70 Minuten gearbeitet. Die Diagramme der 70 Min. getauchten Folien sind stets am kräftigsten und haben auch mehr Linien als die der kürzer getauchten. Es bilden sich also bei wirklicher Adsorption aus sehr verdünnten Lösungen nicht blos monomolekulare Schichten aus, sondern die Filme wachsen weiter. Dies ist der einzige bisher beobachtetete derartige Fall.

Bei Octadecylschwefelsaurem Na findet daher sicher Adsorption und nebenbei auch Ausbildung einer Oberflächenschicht statt.

Octadecenylschwefelsaures Na. (C_{18} H_{35}.....)

Bei der Konzentration $1:10^5$ entsteht noch eine ganz schwache Schicht, deren Diagramm nur photographisch nachweisbar ist. Es sind jedoch keine Anhaltspunkte für eine Zeitabhängigkeit dieses Effektes vorhanden. Die mit Tauchzeiten von 3 Sekunden, 1 Minute und 1 Std. entstandene Filme weisen keinerlei Unterschiede auf. Es scheint demnach zwar ein Oberflächenfilm vorhanden zu sein, aber keine Adsorption stattzufinden.

Vergleicht man die eben beschriebenen Einzelergebnisse miteinander so kommt man zu folgenden Feststellungen: Die Adsorbierbarkeit der Untersuchten Substanzen an Nitrocellulose steigt mit der Kettenlänge. Sie beginnt bei den Alkoholsulfonaten bei einer Kettenlänge von 14 C-Atomen bei den methyltaurin-Na-Salzen vielleicht erst bei 16 C-Atomen merkbar zu werden.

Bei den letzteren ist aber der Verlauf der Erscheinung steiler, sodaß die kurzen Ketten schlechter, die langen (18) besser adsorbiert werden, als bei den Alkoholsulfonaten. Da natürlich ein exaktes Maß der Adsorbierbarkeit fehlt, so hat diese Feststellung den Charakter einer subjektiven Schätzung Die Zunahme der Adsorbierbarkeit mit der Zahl der C-Atome ist jedoch absolut sicher. Ebenso sicher ist auch die starke Abnahme der Adsorbierbarkeit mit dem Auftreten einer Doppelbindung. Die sicher durch Adsorption entstandenen Filme bestehen meistens nur aus einer oder ganz wenigen Molekülschichten; dies auch dann, wenn genügend Zeit zur Ausbildung einer dickeren Schicht vorhanden wäre.(Dies gilt auch für das technische Cyclanon WN und auch für das Na-Stearat.) Eine Ausnahme bildet C_{18} H_{37} . O. SO_3Na, wo bei längerer Adsorptionsdauer die Schichtdicke weiterwächst. Bemerkenswert ist noch,daß

die stärkere Adsorption gerade bei denjenigen Substanzen stattfindet, in deren Lösung nach ihrer Trübung zu schließen, der molekulare Anteil geringer ist. In beiden Reihen sind nämlich die Lösungen der Produkte mit 12 C-Atomen noch ganz klar und bleiben es auch nach längerem Stehen, während die Produkte mit 18 C-Atomen von Anfang an stark trübe Lösungen geben. Ihre Moleküle sind demnach wahrscheinlich weitgehend zu größeren Einheiten (Mizellen) vereinigt und nur zum Teil frei in Lösung. Nach unseren Untersuchungen am Na-Stearat gehen bei diesen nicht die Mizellen, sondern einzelne Moleküle an die adsorbierende Oberfläche. Wenn man diese Beobachtung auch auf die hier untersuchten Substanzen übertragen darf, wozu man wie sogleich näher begründet werden soll berechtigt ist, so würde dieses heißen, daß der Verlauf der Abhängigkeit der Adsorbierbarkeit von der Kettenlänge noch wesentlich steiler wird. Daß auch bei diesen Substanzen die Adsorption molekular erfolgt und nicht Mizellen adsorbiert werden, ist aus folgenden Gründen sehr wahrscheinlich: 1) sind die sicher durch Adsorption entstandenen Schichten in fast allen Fällen nur eine oder doch nur ganz wenige Molekülschichten dick und 2.) sinkt bei den mittelmäßig adsorbierbaren Substanzen die Adsorption z.T. sehr stark mit zunehmendem Alter der Lösung. Das Altern der Lösung ist aber nicht anderes als eine Abnahme der Konzentration der freien Moleküle in der Lösung und eine Vermehrung der Mizellen. (siehe auch Seite 7-8).

Die Moleküle stehen bei sämtlichen untersuchten Substanzen senkrecht auf der Oberfläche des Adsorbens. Eine gegenseitige Orientierung der zweidimensionalen Kristalle, wie beim Na-Stearat wurde abgesehen vom technischen Cyclanon WT nur in einem Falle ($C_{12}H_{25}$ O SO_3Na) beobachtet. Die Beobachtung war jedoch schlecht reproduzierbar. Die dickeren Schichten ergeben sehr komplizierte Debey-Scherrer-Diagramme (40 Linien bei Oleyl.... (Igepon T)). Eine Aufklärung der Kristallstrukturen auf Grund dieser Diagramme ist nicht möglich. Die Diagramme der Produkte einer Reihe sind jedoch analog aufgebaut. Die Abstände der stärkst besetzten Netzebenen liegen zwischen 4,0 und 4,5 Å.

Bei einzelnen Substanzen wurde untersucht, inwiefern der Zusatz anorganischer Salze (Kochsalz, Glaubersalz) die gefundenen Ergebnisse ändert. Es konnte jedoch in keinem Falle eine Änderung im Verhalten der Substanzen sowohl hinsichtlich der Adsorption als auch hinsichtlich der Struktur der adsorbierten Schicht festgestellt werden. Die zugesetzte Salzmengen betrugen bis zu 50% der Waschmittelmenge.

Die hier dargestellten Versuchsresultate sind am Schluß der Arbeit in einer Tabelle zusammengestellt. Eine Erläuterung zu dieser dürfte überflüssig sein.

Abwaschbarkeit:

Analog den Versuchen mit Na-Stearat wurde auch die Desorbierbarkeit untersucht. Es sind alle aufgezogenen Schichten durch Spülen in reinem Wasser in wenigen Minuten wieder abwaschbar. Bei dem am besten adsorbierbaren Stoff (Stearoyl-methyllaurin-Na-Salz.....) konnte außerdem festgestellt werden, daß nach längerer Lagerung (etwa 1 Tag) die Schicht bedeutend schwerer abwaschbar ist. Dieser Effekt wurde auch bei Na-Stearat beobachtet und ist in Lab.Bericht 1576 S.13 ausführlich beschrieben und erklärt. Bei Octadecyl-schwefelsaurem Na..... das ebenfalls sehr gut adsorbierbar ist, wenn auch merklich schlechter als Stearoyl-methyllaurin-Na-Salz... konnte der Effekt nicht beobachtet werden. Ebenso findet sich bei den anderen wesentlich schlechter adsorbierbaren Körpern die alle sehr leicht abwaschbar sind, keine Spur davon. Wahrscheinlich ist die Desorbierbarkeit so groß, daß ein derartiger Effekt verwischt wird.

Vergleich mit Seife:

Die hier untersuchten Substanzen mit 18er Ketten werden beide schneller adsorbiert als Na-Stearat. Bei Stearoyl-Methyllaurin Na-Salz läßt sich die Adsorption leicht um eine Größenordnung der Verdünnung weiter verfolgen, als bei der Seife. Die Desorbierbarkeit ist in beiden Fällen etwa die gleiche wie bei frischen Na-Stearatschichten, wobei sich die Schichten des Octadecyl-schwefelsauren Na noch dadurch von den Na-Stearatschichten unterscheiden, daß sie mit zunehmendem Alter nicht fester auf der Unterlage sitzen.

Die Substanzen mit kürzeren als 18er Ketten reichen hinsichtlich der Adsorption höchstens an Na-Stearat heran, oder sie sind viel schlechter Bemerkenswert ist, daß die Weißwaschwirkung der hier untersuchten Stoffe sich sowohl hinsichtlich des Ganges mit der Kettenlänge, als auch hinsichtlich des Einflusses der Doppelbindung dem Sinne nach ebenso verhält wie die hier gemessene Adsorbierbarkeit.

Legende zu Tabelle 1.

Spalte 4. Kristallin aufziehen heißt, daß sich auf einer in eine Lösung des betreffenden Stoffes getauchte Folie, nach Absaugen des anhaftenden Lösungsrestes und Trocknen, eine durch Elektroneninterferenzen nachweisbare Schicht dieses Stoffes befindet.

Spalte 5. Die höchste Verdünnung bei der eben noch die Entstehung einer solchen Schicht beobachtet werden konnte.

Spalte 6. Zeitabhängigkeit bedeutet, daß unter bestimmten Bedingungen die Entstehung einer Schicht von der Tauchzeit abhängig ist.

Spalte 7. Oberflächenfilm bedeutet, daß an der Oberfläche der Lösung ein geordneter Film vorgebildet ist, der mit der eingetauchten Folie abgehoben wird.

Spalte 8. "ja" bedeutet, daß die Entstehung der Schichten nur durch Adsorption erklärt werden kann. In allen mit "nein" bezeichneten Fällen kann wohl Adsorption stattfinden doch läßt sie sich nicht exakt nachweisen, jedenfalls ist sie so schwach, daß sie durch andere Effekte überdeckt werden kann.

Tabelle 1.

6628

1	2	3	4	5	6	7	8	9
			zieht kristallin auf	Maximale Verdünnung	Zeitabhängigkeit	Oberflächenfilm	Adsorption	Bemerkung
Technisch	a	Hamoctal C X	nein	-				
		Igepal C	nein					
	b	Igepon T	ja	1:1000	nein	-	nein	
		Nekal B X trocken	ja	1: 500	nein	-	nein	
		Amphoseife IB	ja	1:1000	nein	-	nein	
		Prästabitöl V	ja	1:1000	nein	-	nein	
		Medialan A	ja, schlecht reproduzierbar	1:1000	nein	-	nein	
	c	Cyclanon W.H.Dopp., conc	ja	$1:10^5$	ja	?	ja	Weißwaschwirkung
		Salze	nein	-	-	-	-	
Chem.rein.	Reihe I	Lauroylmethylitarin Na-Salz	ja	1:10000(schwach)	nein	-	nein	
		Palmitoyl- " " "	ja	$1:10^5$	Andeutung	-	wahrscheinlich	
		Stearoyl- " " "	ja	$1:10^7$	ja	ja	ja	
		Oleyl- " " "	ja	1:3000	nein	-	nein	
	Reihe II	Dodecylschwefelsäure Na-Salz	ja	1:10000	sch-ach	-	nein	Textur
		Tetradecyl- " " "	ja	$1:10^5$ nicht repr.	ja, nicht repr.	wahrscheinlich	wahrscheinlich	
		Cetyl- " " "	ja	$1:10^5$	ja, schlecht repr.	wahrscheinlich	sehr wahrscheinlich	
		Octadecyl " " "	ja	$1:10^6$	stark	ja	ja	Bei langem Tauchen auch bei geringer Konz.
		Octadecenyl " " "	ja	$1:10^5$ sehr schwach	nein	wahrscheinlich	nein	

6629

Zusammenfassung.

Die Adsorption synthetischer Wasch- und Textilhiflsmittel wird mit Hilfe von Elektronenbeugungsaufnahmen studiert. Fast alle untersuchten Substanzen bilden auf den als Adsorbens verwendeten Celluloidfolien kristallin aufgebaute Schichten, welche durch ihr Elektronenbeugungsdiagramm nachweisbar sind. Bei allen diesen Schichten stehen die Moleküle senkrecht auf der Unterlage. Bei den chemisch reinen Stoffen konnte gezeigt werden, daß die Adsorbierbarkeit mit der Kettenlänge des Moleküls stark zunimmt. Ebenso konnte der die Adsorption hemmende Einfluss einer Doppelbindung nachgewiesen werden. Hinsichtlich der Einflüsse der Kettenlängeund der Doppelbindung geht die Adsorbierbarkeit vollkommen parallel mit der Weißwaschwirkung der betreffenden Substanzen. Sämtliche Schichten sind leicht wieder desorbierbar. Eine Beeinflussung der Abwaschbarkeit durch das Alter der Schicht ist nur teilweise und ganz schwach vorhanden.

Diese Versuche wurden in der Zeit von Oktober 36 - Oktober 39 in der Gruppe Dr. Brill ausgeführt.

Rieder

Hr

Herrn Dr. Rieder z. Verbleib

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Fr. 1604

4. Juli 1940. Fe.

6630

Dr.Herbst - Dr. Rieder

Vergleichende Teilchengrößenbestimmung mit Röntgen- und Elektronenstrahlen an Kautschukrußen.

S 40
ZA-1269
(2) 540/5.8.1269
(2)

6631

moniaklaboratorium Oppau 4. Juli 1940. Dr.M.H./Fe.

Übersicht

Betr.: Vergleichende Teilchengrößenbestimmung mit Röntgen- und Elektronenstrahlen an Kautschukrußen.

1. Zweck der Untersuchung: Die auf Veranlassung des Betriebes (Dr.Feiler) ausgeführte Untersuchung sollte der Feststellung dienen, ob zwischen der technischen Eignung von Kautschukrußen und ihrer (Primär-) Teilchengröße ein einfacher Zusammenhang besteht, ob somit die Teilchengrößenbestimmung eine einfache Prüfmethode darstellt. Ferner sollte festgestellt werden, ob die von Herrn Dr. Schmieder, Höchst, an den gleichen Proben mit dem Siemens-Übermikroskop erhaltenen Bilder direkt die Primärteilchen erkennen lassen oder größere Aggregationen. In diesem Zusammenhang interessierte auch die röntgenographisch zu ermittelnde Teilchenform.

2. Die Teilchengröße - und - form wurde aus der Verbreiterung der Röntgen- und Elektroneninterferenzen berechnet.
Daß beide Methoden nebeneinander angewandt wurden, hat folgende Gründe:
a) die technische Wichtigkeit des Problems. Es bestand die Möglichkeit, aus etwa auftretenden Unterschieden in den Zahlenwerten beider Methoden Rückschlüsse auf die Oberflächen-Beschaffenheit der Rußkriställchen zu ziehen. b) das theoretische Interesse an der Frage, ob die bei Röntgenstrahlen geltenden Berechnungsweisen und Überlegungen auch auf Elektronenstrahlen angewandt werden können.

Ergebnisse:

1. Die mit Röntgen- und Elektronenstrahlen bestimmten Teilchengrößen stimmen z.T. untereinander überein. In den Fällen, wo diese Übereinstimmung nicht vorhanden ist, muß die Diskrepanz als reell angesehen werden. Sie läßt sich aber nicht durch Verschiedenheiten in der Oberflächenbeschaffenheit sondern nur durch die bei den verschiedenen Rußen verschiedene Mosaikstruktur der Elementarkristallite (=Primärteilchen) erklären: Durch die Röntgenstrahlen werden die gegeneinander sehr wenig verschobenen Blöcke des Mosaikes nicht unterschieden und die Größe des Gesamtkristalls bestimmt, durch die viel kürzerwelligen Elektronenstrahlen die Größe der Mosaikblöcke.

Die Übereinstimmung zeigt, daß der in der Gleichung für die Berechnung der Teilchengröße aus der Interferenzverbreiterung vorkommende Parameter , der mit der Interferenzfunktion zusammenhängt, für schnelle Elektronen und für Röntgenstrahlen den gleichen Zahlenwert (0,55) besitzt.

2. Bezüglich des Zusammenhanges zwischen Teilchengröße und technischer Qualität der Ruße gilt, daß Ruße mit kleinen Teilchengrößen (Teilchenvolumen 15 000 A^{03}) im allgemeinen gut, solche mit großen Teilchen immer schlecht sind. Dieser Zusammenhang hat lediglich bei Rußen mit kleinen Teilchen keine strenge Gültigkeit , weil neben der Teilchengröße auch noch andere Faktoren die Güte eines Rußes beeinflussen, wie z.B. Gehalt an Enoyreuma und dgl. Ein Einfluß der Mosaikstruktur der Elementar-Kristallite auf die technische Qualität des Rußes wurde nicht gefunden.

3. Endgültige Aussagen über Vergleiche mit den Aufnahmen im Siemens-Übermikroskop können erst nach dem Vorliegen der Ergebnisse von H chst angestellt werden. Vorläufig läßt sich aussagen, daß mit dem Elektronen-Mikroskop nicht die Primärteilchen sondern nur Sekundärteilchen erfaßt werden.

Da voraussichtlich die Übermikroskop-Ergebnisse in Kürze noch nicht vorliegen werden, wird dieser Bericht schon jetzt abgeschlossen.

Vergleichende Teilchengrößenbestimmung mit Röntgen- und Elektronenstrahlen an Kautschukrußen.

Durch diese Untersuchung sollte festgestellt werden, ob sich zwischen dem unterschiedlichen Verhalten verschiedener Rußsorten in Kautschuk- und Bunamischungen und der Teilchengröße der Ruße Beziehungen aufstellen lassen. Über ausführliche und vielseitige Untersuchungen zu dem gleichen Zweck wurde bereits von Herrn Dr. Hengstenberg im Januar 1935 (Bericht: Physikalische Untersuchung von Rußen I) berichtet. Neben verschiedenen anderen Methoden, die Aussagen über die Sekundärteilchen zulassen, wurde dort auch die Teilchengrößenbestimmung mit Röntgenstrahlen in den Bereich der Untersuchung gezogen und darauf hingewiesen, daß diese Methode die Größe der Primärteilchen ergibt. Es wurde auch dort bereits darauf hingewiesen, daß röntgenographische Untersuchungen, wie sie teils von Dr. Brill, teils von Dr.v.Susich ausgeführt worden waren für die Vorprüfung eines Rußes insofern sehr wichtig seien, als solche Ruße, deren Primärteilchen sich in der Röntgenuntersuchung als relativ groß ergaben von vornherein als unbrauchbar ausgeschieden werden können. Andererseits sind Ruße mit kleinen Primärteilchen deshalb noch nicht ohne weiteres als gut zu bezeichnen es heißt dort: ..."er kann gut sein und muß weiter untersucht werden."

In dem erwähnten Bericht sind nun lediglich die röntgenographisch gefundenen linearen Ausdehnungen der primären Rußteilchen in einer Richtung angeführt. Die Teilchengrößenbestimmung mit Röntgenstrahlen sowohl als auch die mit Elektronenstrahlen lassen aber Aussagen über die Ausdehnung von Kristalliten in mehreren Richtungen, also über deren Form und Volumen zu. Es war daher das Ziel dieser Untersuchung:

1. zu prüfen, ob unter Berücksichtigung des Volumens und der Form der Teilchen exaktere Angaben über die technische Brauchbarkeit der Ruße gemacht werden können und
2. ob Röntgenoskopie und Elektronenbeugungsmethode die gleichen Werte für Größe und Form der Teilchen liefern oder ob aus Unterschieden im Ergebnis bei den Bestimmungen Schlüsse auf das Verhalten des betreffenden Rußes in Kautschuk- bezw. Bunamischungen gezogen werden können,
3. festzustellen ob die von Herrn Dr. Schmieder, Höchst, an den gleichen Proben mit dem Siemens-Übermikroskop erhaltenen Bilder direkt die Primärteilchen erkennen lassen oder größere Aggregate. Über diese Ergebnisse wird von Höchst aus separat berichtet werden. Vorläufig läßt sich aber aussagen, daß mit dem Elektronen-Mikroskop nicht die Primärteilchen sondern nur Sekundärteilchen erfaßt werden.

1.) Die Teilchengrößenbestimmung mit Röntgenstrahlen.

Die röntgenographische Teilchengrößenbestimmung ist nur möglich bei kristallinen Substanzen mit Kristallgrößen, die zwischen 10^{-7} und 10^{-5}cm liegen. Da Ruß nach röntgenographischen Untersuchungen im Graphitgitter kristallisierender Kohlenstoff ist, dessen Kristallgrößen im angeführten Bereich liegen, lassen sich solche Bestimmungen ausführen.

Das Prinzip der Teilchengrößenbestimmung ist wiederholt beschrieben worden[1], so daß es sich erübrigt, darauf einzugehen. Von den gebräuchlichen Methoden bedienten wir uns jener der Bestimmung aus der Halbwertsbreite der Röntgen-Interferenzen.

1) R.Brill, Z.Krist 68.387
R.Brill u. H.Pelzer, ebenda 74. 147
H.Halberstadt, Die Messtechnik 15. 21 ff u. 42 ff.

WAMT2AE

Die Herstellung der Röntgenaufnahmen geschah in der üblichen Weise: Aus dem mit Kollodiumlösung angeteigten Ruß wurden durch Auspressen aus einer Glaskapillare Stäbchenpräparate von 0,3-0,6 mm Durchmesser hergestellt. Diese wurden nach gehöriger Justierung in einer Debye-Scherrer-Kammer vom Radius 28,7 mm mit kurzer Blende[1] mit Kupferstrahlung aufgenommen. Die erhaltenen Diagramme wurden sodann photometriert und aus den Photometerkurven die Halbwertsbreite der gewünschten Interferenzen unter Berücksichtigung der Schwärzungskurve des betreffenden Röntgenfilmes bestimmt. In den meisten Fällen war der schiefe Schleier (d.i. die vom Durchstoßpunkt des Primärstrahls nach außen zu abfallende Grundschwärzung des Filmes) so stark, daß die Photometerkurven umgezeichnet werden mußten und erst nach Abzug des schiefen Schleiers eine Vermessung möglich war. Zur Bestimmung der Teilchengrößen wurden die Interferenzen der (0 0 2) - und der (1 1 1)-Ebene des hexagonalen Graphitgitters herangezogen. Die Interferenzen der höher indizierten Ebenen waren wegen der geringen Teilchengrößen bereits so verwaschen, daß eine exakte Halbwertsbreitenbestimmung an ihnen nicht mehr möglich war.

Zur Berechnung der Teilchengröße wurde zunächst für jede der beiden Interferenzen (h k l) aus der vereinfachten Formel von Brill[2] eine Größe η_{hkl} bestimmt, die mit der mittleren Ausdehnung a m_1 bezw. c m_3 in Richtung der a- bezw. der c- Achse nach folgender für das hexagonale System geltenden Beziehung verknüpft ist:

$$\eta_{hkl} \approx \frac{\lambda}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{\frac{1}{m_1^2 a^4 \cdot 0{,}563}\left\{ h_1 + 1/2\, h_2)^2 + (i/2\, h_1 + h_2)^2 \right\} + \frac{h_3^2}{c^4 m_3^2}}{\frac{4}{3a^2}(h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2) + \frac{h_3^2}{c^2}}} \qquad (1)$$

Für η_{00l} vereinfacht sich diese Formel zu

$$\eta_{00l} = \frac{\lambda}{\pi} \cdot \frac{1}{c\, m_3} \qquad (2)$$

1) vergl. R. Brill u.H. Pelzer, Z.Krist. 72 (1929), 405
2) Z.Krist (A) 95, (1936), 455-456