

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Stabilität der Carbonyle in jeder Periode, ausgehend von den Hexacarbonylen, nach rechts abnimmt. Besonders groß ist die Bildungstendenz der Verbindungen der Reihe  $W(CO)_6 \rightarrow Re(CO)_5Halg \rightarrow Os(CO)_5$ . Wie das zwertige Ruthenium in seinem komplexchemischen Verhalten weitgehende Analogie mit Kobalt(III) zeigt (K. Gleu), so schließt sich das „einwertige“ Rhenium in seinem Vermögen, CO-Verbindungen einzugehen, dem Ruthenium (und Eisen) an. In allen Fällen, besonders ausgeprägt in der letzten großen Periode, ist ausschlaggebend die Ausbildung der nächst höheren Edelgaschale. Wenn auch die Lücke vom Mangan selbst noch besteht, so läßt sich doch schon feststellen, daß die Metalle, die typische Verbindungen von Carbonylcharakter geben, eine abgeschlossene Gruppe im Periodischen System bilden.

#### 476. Sitzung, München, den 16. Februar 1939, im chemischen Universitätslaboratorium.

Vorsitzender: W. Hieber.

K. Clusius (gemeinsam mit G. Dickel): „Isotopentrennung durch Thermodiffusion (mit einem Versuch).“

Auf der Kombination von Thermodiffusions- und Thermosiphonwirkung läßt sich — worüber hier gelegentlich berichtet wurde<sup>5)</sup> — ein neuartiges Verfahren zur Gasentmischung gründen, das auch zur Isotopentrennung geeignet ist. Die Durchführung der Theorie des Trennverfahrens ermöglicht dann die Vorausberechnung der für eine wirksame Gasentmischung notwendigen Rohrlänge. Die hervorragende Trennschärfe der neuen Arbeitsweise zeigt sich bei der Aufspaltung von Isotopengemischen, die bisher nur auf sehr viel umständlicherem Wege oder in den meisten Fällen überhaupt nicht möglich war.

Nach einigen orientierenden Versuchen an Neon wurde das von verschiedenen Seiten immer wieder vergeblich in Angriff genommene Problem der Trennung der Chlorisotopen  $^{35}Cl$  und  $^{37}Cl$  mittels des Trennrohrs gelöst. Es konnten Chlorproben erhalten werden, deren chemisches Atomgewicht einerseits auf einen Gehalt von 99,4%  $^{37}Cl$ , andererseits auf einen Gehalt von 96%  $^{35}Cl$  hinweist. Die chemischen Atomgewichtsbestimmungen wurden dankenswerterweise von Prof. Hönigschmid und Frau Dr. Hirschbold ausgeführt. Es ist zu erwarten, daß das Verfahren auch organische Isomere und isotope Moleküle von dem Typus HDS oder  $^{18}O$   $^{18}O$  zu isolieren gestattet, deren Reindarstellung bislang unmöglich war.

Das Verfahren ist keineswegs nur auf den gasförmigen Zustand beschränkt, sondern kann auch im flüssigen Zustand angewendet werden<sup>6)</sup>. Einige Ergebnisse, die sich auf die Trennung von Aceton-Wasser-Lösungen, die Anreicherung von Salzlösungen und die Scheidung isotoper Flüssigkeitsgemische beziehen, werden mitgeteilt.

Eine Reihe von Apparaten zur Trennung von Gasen und Flüssigkeiten, die dem zugrundeliegenden Prinzip nach sehr einfach sind, wurde zur Unterstützung der Ausführungen vorgezeigt.

#### 478. Sitzung, München, den 2. März 1939, im chemischen Universitätslaboratorium.

Vorsitzender: W. Hieber.

G.-M. Schwab (gemeinsam mit G. Dattler u. A. Ghosh): „Neueres aus der anorganischen Chromatographie.“

Der in dieser Zeitschrift mehrfach geschilderte Trennungsgang<sup>7)</sup> wurde gemeinsam mit A. Ghosh genauer untersucht und in einzelne Gruppentrennungen mit zum Teil großer Vielseitigkeit zerlegt. Ferner wurden Mikrochromatogramme vorgeführt, in denen wegen der starken adsorptiven Anreicherung kleiner Mengen in capillaren Säulen die mikrochemischen Erfassungsgrenzen der Tüpfelanalyse erreicht oder überboten werden.

G.-M. Schwab: „Zur elektrolytischen Dissoziation.“

Die Dissoziation einwertiger Elektrolyte einschließlich des Wassers gehorcht einer sehr allgemeinen gemeinsamen Reaktionsisochore. Versucht man aber, das Gleichgewicht

dynamisch aufzufassen<sup>8)</sup>, so ergibt sich der Widerspruch, daß die Elektrolyte 10mal schwächer sind als sie sein sollten, wenn sie bei jeder energiereichen Schwingung dissoziieren und die Ionen bei jedem energiereichen Stoß rekombinieren. Es folgt, daß beide Vorgänge über einen kritischen Zwischenzustand von einer Lebensdauer von  $10^{-8}$  s laufen müssen, dessen Energie höchstens 4 kcal über der der Lösungslonen liegt.

### Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure.

#### Hauptversammlung

Berlin, 30. November bis 3. Dezember 1938.

Vorsitzender: Dir. Dr. H. Müller-Clemm.

Prof. W. Schramek, Dresden: „Über den Nachweis der Strukturelemente der Zellwollfasern mit Hilfe von Farbreaktionen“<sup>1)</sup>.

Dr. G. G. Klemm, Ås: „Die Güte des Fichtenholzes für Zellstoff und Papier.“

Vortr. gibt einen Überblick über die Beziehungen, die zwischen der Beschaffenheit des Holzes, insbes. dem mittleren Darrgewicht und dem Früh- und Spätholzanteil, und den Eigenschaften der daraus hergestellten Zellstoffe bestehen, und beschreibt in Norwegen durchgeführte Versuche, die Güte von Zellstoff- und Papierholz näher festzulegen. Die Richtlinien und Ziele dieser Prüfungsarbeiten für Norwegen werden mitgeteilt.

Dr. E. Schmidt, Mannheim: „Sulfitaufschluß von Kiefernholz.“

Nach Untersuchungen in der Zellstofffabrik Waldhof stellt der Sulfitaufschluß von Kiefern lediglich ein Imprägnierungsproblem dar. Die Änderung der  $SO_2$ - und  $CaO$ -Konzentration der Bisulfitlauge während der Kochung in dem Sinne, daß die Lauge im Holz saurer ist als die für die Imprägnierung verwendete Lauge, steht in Zusammenhang mit der Aufquellung des Holzes. Das freie  $SO_2$  verhält sich wie ein Gas und dringt sofort mit dem Wasser ein, die Basen erst nach Aufquellung. Die Quellung ist im Kern viel kleiner als im Splint und daher die Anreicherung von  $SO_2$  im Kern stärker, weil infolge der geringeren Wasseraufnahme des Kerns nur die freie  $SO_2$  hineingeht. Bei  $50^\circ$  ist die vom Kern aufgenommene Lauge nicht mehr so sauer wie bei  $20^\circ$ , weil mehr Wasser aufgenommen wird. Hohe  $SO_2$ -Konzentration im Kern birgt die Gefahr der Aufspaltung in S und  $SO_3$  und damit bei vorzeitiger Temperaturerhöhung die Gefahr der Schwarzkochung durch die entstandene  $H_2SO_4$ . Alle bisherigen Vorschläge für den Sulfitaufschluß von Kiefern sind als quellungsfördernde Maßnahmen zu verstehen. — Beim Kiefernauflösung nach dem reinen Sulfitverfahren darf die Kochung nicht forciert werden. Vortr. beschreibt das Beispiel einer technischen Kochung mit 5,3% Gesamt- $SO_2$ , 1%  $CaO$ , einer Höchsttemperatur von  $130^\circ$  und einer Gesamtkochzeit von 18–19 h, sowie die Eigenschaften der erhaltenen Zellstoffe. Kiefernstoff ist viel saugfähiger und zeigt einen voluminöseren Griff als Fichtenstoff, die Schattenseiten liegen aber darin, daß härtere Kiefernstoffe einen größeren Splittergehalt aufweisen, während andererseits bei sehr weichen Stoffen stark gefärbte und trübe Ablagen auftreten. Es ist bisher auf keine Weise gelungen, gleiche Aufschlußgeschwindigkeit von Splint und Kern zu erreichen. Der Kern läßt sich zwar fast vollständig und zu einem bleichbaren Stoff aufschließen, der Splint ist dann aber immer weicher aufgeschlossen, so daß nie ein einheitlicher Stoff erhalten wird. Ferner sind die zum vollständigen Aufschluß des Kerns erforderlichen Kochbedingungen nicht wirtschaftlich. Bei Fichtenholz können bei ungewöhnlichen Wachstumsbedingungen ähnliche Verhältnisse wie bei Kiefer auftreten.

Aussprache: Hägglund: Die Kernbildung ist chemisch so zu verstehen, daß es sich nicht um Harze, sondern um Phenole handelt, die sich natürlich alkalisch ausziehen lassen. Bei der Kiefernkokochung dringt die Sulfitsäure durch und sulfoniert normal, weil aber  $Ca^{++}$  langsamer hindurchkommt, entsteht nichtabgesättigte Lignosulfonsäure, die sich leicht zu größeren Molekülen kondensiert und sich schwer herauslöst.

<sup>5)</sup> Diese Ztschr. 51, 831 [1938].

<sup>6)</sup> Vgl. dazu Naturwiss. 27, 148 [1939].

<sup>7)</sup> Diese Ztschr. 50, 546 [1937], 50, 691 [1937], 51, 709 [1938].

<sup>8)</sup> Z. physik. Chem. Abt. A 188, 250 [1939].

<sup>9)</sup> Vgl. Schramek u. Helm, diese Ztschr. 51, 843 [1938].

Prof. Dr. G. Jayme, Darmstadt: „Über den Einfluß der Aufschlußbedingungen auf die Eigenschaften von auf alkalischem Wege hergestellten Buchenholzzellstoffen.“

Vortr. berichtet über 3 eigene Versuchsreihen mit ausgesuchten Schnitzeln aus 75jährigem Buchenholz, bei denen unter Konstanzhaltung sämtlicher anderer Aufschlußbedingungen die Zusammensetzung der Kochlauge variiert wurde. In der 1. Reihe wurde bei konstantem Bindungsverhältnis des Na (65% NaOH, 20%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 15%  $\text{Na}_2\text{S}$ ) die Laugenkonzentration variiert, die 2. Reihe umfaßte reine Natronkochungen, während in der 3. Reihe bei konstanter Na-Konzentration (3%) das Bindungsverhältnis des Na in folgenden Grenzen variiert wurde: Gebunden als NaOH 65–100%, als  $\text{Na}_2\text{S}$  0–35%, als  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0–35%. Die nach dem reinen Natronverfahren erhaltenen maximalen Zellstoffestigkeiten reichten nicht an die nach dem Sulfatverfahren erzielbaren heran; dagegen waren nach dem Natronverfahren leichter reinere Zellstoffe herzustellen, die dann auch Blätter von geringerer Blattdichte ergaben. Mit durch  $\text{Na}_2\text{S}$  gepufferten Laugen verläuft auch sonst der Aufschluß milder; bei geeigneter Laugenzusammensetzung waren Ausbeuten bis zu 47,9% Feinstoff mit nur 1,28% Lignin erhältlich. Zur Herstellung von Papierzellstoffen ist eine niedrigere Na-Konzentration anzuwenden als für Zellstoffe zur chemischen Weiterverarbeitung. Der alkalische Aufschluß ist insofern empfindlich, als anfänglich sehr kleine Änderungen in der Konzentration der Laugen hohen oder geringen Grobstoffanfall bedingten und bei Überschreitung eines Gebietes mittlerer Na-Konzentration eine geringe weitere Erhöhung der Konzentration eine starke Abnahme der Ausbeuten und Festigkeiten mit sich bringt. Die gefundenen hohen  $\alpha$ -Cellulose-Werte erwiesen sich bei näherer Prüfung als irreführend, da die „ $\alpha$ -Cellulose“ noch bedeutende Mengen Furfurol lieferte. Die höchste bestimmte Ausbeute an resistenter Reincellulose aus dem Holz betrug 32,2%, und in den erhaltenen Zellstoffen befand sich in größerer Menge eine in 17,5%iger NaOH unlösliche, Furfurol liefernde Substanz, wahrscheinlich Pentosan. Sämtliche in der Literatur mitgeteilten  $\alpha$ -Cellulose-Werte, bei denen die Reinheit der  $\alpha$ -Cellulose nicht geprüft wurde, sind in diesem Sinne zu betrachten. Die Zellstoffe mittleren Lignin gehaltes (etwa 2,5% Lignin) ließen sich nach geeigneten Mehrstufen-Bleichverfahren unter Anwendung wirtschaftlich tragbarer Mengen Chlor bzw. Hypochlorit ohne bedeutende Einbuße ihrer Festigkeit oder Verschlechterung ihrer chemischen Kennziffern zu befriedigendem Weißgehalt bleichen. Das Gesamtbild der Eigenschaften sorgfältig hergestellter und gebleichter Buchenholz-Sulfatzellstoffe ist zufriedenstellend, und die nach einem Einstufen-Kochverfahren hergestellten Zellstoffe sollten sehr wohl ihren Platz in der Papierindustrie finden. Ob die Anwesenheit großer Mengen unlöslichen Pentosans bei der chemischen Verarbeitung, z. B. auf Kunstseide oder Zellwolle, stört, wird zurzeit noch untersucht.

Prof. Dr. K. Heß, Berlin-Dahlem: „Über neue Ergebnisse im Aufbau der pflanzlichen Zellwand.“

In Fortsetzung der bisherigen orthogenetischen und morphologischen Untersuchungen wurde der früher beschrittene Weg mit W. Wergin<sup>10)</sup> in methodischer Hinsicht dadurch erheblich erweitert, daß einerseits vor der Quellung neben der Cuticula auch die die Quellung hindernde Primärwand von den Sekundärwandschichten beseitigt wurde und andererseits für eine völlig sichere und weitest mögliche Erfassung der Feinstruktur der Sekundärwand ultraviolettes Licht zur Beobachtung herangezogen wurde. Es gelang so, eine einzelne Lamelle der Sekundärwand von Baumwollbaaren freizulegen und bei der Quellung in Kupferammin neben der Quellung quer zur Längsrichtung der Fibrillarreihen eine Quellung in der Längsrichtung der Fibrillen selbst zu erkennen. Bei ersteren schieben sich die Fibrillen meist fächerförmig auseinander, und man erkennt deutlich, daß zwischen den Reihen ein leicht angreifbares Wandmaterial lagert, das sehr wahrscheinlich mit der Substanz übereinstimmt, die sich zwischen den Cellulose-schichten jeder Lamelle befindet und nach Th. Kerr dort während der Dunkelperiode des täglichen Wachstums abgelagert wird. Bei der Quellung in Richtung der Längsachse der Fibrillen werden widerstandsfähigere Struktureinheiten durch Aufquellung einer leichter angreifbaren Substanz, die in offen-

bar regelmäßigen Abständen zwischen diesen Einheiten eingelagert ist, in Richtung der Längsachse der Fibrillen auseinandergeschoben. Die Teilchen lassen sich direkt im ultravioletten Licht photographisch zur Abbildung bringen, da sie das Licht erheblich stärker absorbieren als die umgebenden gequollenen Anteile. Die Struktureinheiten erscheinen in Längsrichtung der Reihen etwas länger als in der Querrichtung. Die Längsausdehnung beträgt durchschnittlich 0,2  $\mu$ . Von gleicher Größenordnung sind die infolge der Längs-quellung entstandenen Zwischenräume zwischen diesen Teilen. Damit ist ein bisher unbekanntes Strukturelement der Zellwand und des Baumwollhaares sichergestellt. Mit der Entdeckung dieser Einheiten reicht die morphologische Untersuchung der natürlichen Cellulosefasern jetzt bis in das Gebiet der molekularen Dimensionen hinein: Die Größe der Struktureinheiten stellt annähernd die obere Grenze für das Molekulargewicht der Cellulose dar. Die Beobachtungen sind mit der Annahme eines zweifachen Kontinuums, wie es unlängst von anderer Seite für den Bau der Cellulosewand erörtert worden ist, nicht in Einklang zu bringen.

Prof. K. Freudenberg, Heidelberg: „Versuche mit methylierten Polysacchariden.“

Wiederaufnahme der früheren Versuche über die Umsetzung des Lignins mit Quecksilberacetat und des so entstandenen mercurierten Lignins zu Jodlignin bestätigte den damals gezogenen Schluß, daß es sich bei beiden Reaktionen um Substitutionen am Benzolkern handelt. — Hinsichtlich der Frage nach der Herkunft des Formaldehyds aus Lignin mußte bisher, da sich eine Piperonylkomponente nicht nachweisen ließ, die Frage offengelassen werden, ob der Formaldehyd von Methylendioxygruppen herrührt, die im Innern des Ligningefüges eingebaut sind, oder ob der Formaldehyd Zimtalkoholen, Zimtätthern usw. entstammt. Bei der Destillation mit Mineralsäure liefern sowohl Zimtalkohol usw. als auch aromatisches Dioxymethylen Formaldehyd. Jetzt wurde eine Reaktion mit Anilin gefunden, die eine Entscheidung zwischen beiden Formaldehydquellen zu ermöglichen scheint: Lignin und aromatische Methylendioxyverbindungen geben mit Anilin unter bestimmten Bedingungen Acridin, Zimtalkohol usw. nicht. — Durch Verbesserung der Ausbeute an Isohemipinsäure bei der Oxydation der methylierten Lignosulfonsäure wurde erneut bestätigt, daß ein erheblicher Teil der Reaktion des Lignins mit schweflicher Säure in der Aufspaltung von Cumarin- oder Chromansystemen besteht.

Prof. W. Brecht, Darmstadt: „Schaffung eines Verfahrens zur Gütebewertung von Holzschliffen.“

Um zu einer objektiven Gütebeurteilung von Holzschliffen zu gelangen, wurden mit Dipl.-Ing. Holl die für die meßtechnische Eigenschaftsprüfung von Schliffen in Frage kommenden Verfahren untersucht mit dem Ziel, eine zwar erschöpfende, aber doch durch eine beschränkte Anzahl einfacher Einzelmeßverfahren belegte Kennzeichnung der Stoffe zu erhalten. Die Untersuchungen gliederten sich in 4 Gruppen: 1. Beurteilung des Aussehens der Stoffe nach Faserstruktur und Farbe; 2. durch Fraktionierung erreichbare Charakterisierung des Stoffes in seiner Eigenschaft als Gemisch aus verschiedenen Faserformen; 3. Festlegung der Entwässerungsfähigkeit der Holzstoffsuspensionen; 4. Untersuchung der Festigkeitseigenschaften der aus den Stoffen gebildeten Blätter. Ohne das dem fertigen Normalprüfverfahren entsprechende Instrumentarium schon endgültig zu benennen, teilt Vortr. diejenigen Ergebnisse der Gesamtuntersuchung mit, die für die gewählte Methodik bedeutsam und auch von allgemeinerem Interesse sind.

Ministerialrat A. Fischer, München: „Wasserkraftausbau, insbes. Unterwasserkraftwerke.“

Die Ausbaupolitik nach Schwede-Coburg-Fischer mit den neuen Arno-Fischer-Turbinen bringt nicht nur eine etwa 50%ige Rohstoff-, Arbeitskraft- und Bauzeitersparnis, sondern erfüllt auch die Forderung nach Beachtung wehrtechnischer Notwendigkeiten und Berücksichtigung aller am Wasserhaushalt interessierten Kreise. Der Betrieb der Anlage des ersten Unterwasserkraftwerkes bei Rostin in Pommern seit 2 Jahren und des Unterwasserkraftwerkes in der Iller bei Steinbach seit Juli 1938 haben die Zuverlässigkeit der neuen Bauweise erwiesen.

<sup>10)</sup> Siehe z. B. diese Ztschr. 49, 843 [1936], 50, 166 [1937].

Obering. A. Schmid, Berlin: „Klimatisierung in der Papier- und Druckindustrie.“

Papier ist gegen jede Veränderung der Luftfeuchtigkeit sehr empfindlich. Die Festigkeitseigenschaften stehen in direktem Zusammenhang mit der Feuchtigkeitsannahme oder -abgabe aus der Atmosphäre, wobei die Luftverhältnisse in den Fabrikations- und Druckräumen z. T. von den Arbeitsverhältnissen in den Räumen, hauptsächlich jedoch von den klimatischen Verhältnissen im Freien abhängen. Vortr. untersucht sodann den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die sog. Paßfähigkeit der Papiere, die besonders bei der Herstellung von Mehrfarbendruckungen von Bedeutung ist. Das Auftreten statischer Elektrizität im Papier hängt ebenfalls mit den klimatischen Verhältnissen in den Verarbeitungsräumen zusammen. Vortr. weist schließlich auf die Notwendigkeit der Konstanthaltung der Luftfeuchtigkeit in den Lagerräumen und auf die Bedeutung der Reinhaltung der Luft in den Arbeitsräumen der Druckereien und Papierverarbeitungsstätten hin.

Prof. R. Korn, Berlin: „Die Bedeutung der Klimatisierung für die Papierprüfung.“

Die Eigenschaft des Papiers, den Quellgrad und damit sein Gewicht, seine Fläche sowie seine mechanischen und physikalischen Eigenschaften mit dem Feuchtigkeitsgrade der umgebenden Luft zu verändern, ist für die Prüfung von wesentlicher Bedeutung. Um bei der Prüfung zu vergleichbaren Werten zu kommen, ist deshalb das Einhalten einer bestimmten relativen Luftfeuchtigkeit, die in Deutschland und den meisten anderen Ländern auf 65 % festgesetzt worden ist, erforderlich, nachdem die Proben hinreichend lange bei der gleichen Luftfeuchtigkeit ausgelegen haben. Es gibt jedoch auch Fälle, die eine Prüfung bei verschiedener Luftfeuchtigkeit bedingen, so z. B. die Prüfung von Zeichen-, Paus- und Mehrfarbendruckpapieren auf Flächenveränderungsvermögen unter dem Einfluß verschiedener Luftfeuchtigkeit. Wenn auch der Einfluß wechselnder Temperatur auf die mechanischen und physikalischen Eigenschaften von Papier innerhalb der Zimmertemperaturgrenzen, also etwa zwischen 18 und 24°, i. allg. keine praktische Bedeutung hat, so gibt es Ausnahmen, bei denen die genaue Einhaltung einer bestimmten Temperatur unbedingt erforderlich ist. Unter den physikalischen Prüfungen ist hierbei die Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit hervorzuheben, bei der eine Änderung der Temperatur von nur 0,1° die Ergebnisse schon merklich beeinflusst. Bei der mechanischen Prüfung von Werkstoffen, bei denen Papier oder Pappe als Träger eines temperaturempfindlichen Imprägniermittels dient, ist die Einhaltung einer bestimmten Prüftemperatur ebenfalls unerlässlich. Dies trifft z. B. für die mechanische Prüfung von Dachpappen zu, für die eine Temperatur von 20° genormt ist.

Dr. J. Albrecht, Berlin: „Über drucktechnische Beziehungen zwischen Druckfarbe und Druckpapier.“

Die drucktechnischen Beziehungen zwischen Druckfarbe und Druckpapier sind mechanischer und optischer Natur. Zu der ersten Gruppe gehören die verschiedenen Arten der Bindung von Druckfarbe an der Papieroberfläche. Vortr. weist auf die mit der sog. Trocknung der Druckfarben zusammenhängenden, grundsätzlich verschiedenen Vorgänge hin. Die zweckentsprechende Bindung der Druckfarbe an der Papieroberfläche ist für die Druckerpraxis von größter Bedeutung, da sich eine ungenügende Fixierung der Farbe durch Absmieren schon in der Maschine und beim späteren Gebrauch der Drucksache störend bemerkbar macht. Die Fixierung der Druckfarbe erscheint in erster Linie abhängig von der Saugfähigkeit des verwendeten Papiers und von der Art der verwendeten Druckfarbe. Man hat vorgeschlagen, die Saugfähigkeit von Papier gegenüber Druckfarbe durch die Bestimmung seines Öl-widerstandes, d. h. der Eindringungsgeschwindigkeit von Paraffin oder Ricinusöl, zu erfassen. Vortr. zeigt jedoch an einem Beispiel von Zeitungsdruckfarben, daß Druckfarben trotz gleichen Gehaltes an Mineralöl je Gehalt an Harz ein sehr unterschiedliches Eindringen des Öles in den Papierfilz aufweisen können. Dies hängt mit der unterschiedlichen Adsorption von Harz in Ruß zusammen. Zweckmäßiger erscheint es, das Saugfähigkeitsverhalten von Papier unmittelbar zwischen Druckfarbe und Druckpapier zu prüfen. Bei Anwendung des

von Bekk vorgeschlagenen Prüfverfahrens zeigte sich aber, daß Zeitungsdruckfarben, bei denen gewichtsmäßig praktisch gleiche Beträge nach der Bekkschen Methode eingeschlagen werden, trotzdem verschieden absmieren. Dies hängt mit den unterschiedlichen Diffusionsvorgängen der Druckfarbe im Papierfilz zusammen. Zweckmäßig wird danach der Vorgang des Absmierens unmittelbar erfaßt nach dem im Forschungsinstitut für das graphische Gewerbe entwickelten Prüfverfahren. Hierbei erfolgt die Prüfung des Absmierens in einer Rollendruckmaschine unter solchen Versuchsbedingungen, daß durch die Verwendung von wägbaren Blechstreifen als Druckformen der gewichtsmäßige Farbauftrag ermittelt werden kann. Außerdem sind die Druckbedingungen einschl. des Druckes, der mit Erichsen-Druckmeßdosens gemessen wird, bekannt, und der Druckversuch wird in einem klimatisierten Raum vorgenommen. Auf den frisch bedruckten Papierstreifen läuft eine vernickelte Metallhülse, durch deren Wägung die nach einer bestimmten Anzahl von Papiermetern abgesmiente Farbmenge ermittelt werden kann. Mit dieser Prüfeinrichtung kann nicht nur das Absmieren an Metall, sondern auch das Absmieren an Papier, bei dem die Schwärzung der Absmierzug durch Photometrieren ermittelt wird, festgestellt werden. Als Beispiel für die zweite Gruppe der drucktechnischen Beziehungen zwischen Druckfarbe und Druckpapier behandelt Vortr. den Einfluß der Papierweiße auf den Druckausfall. Er charakterisierte das Entstehen der Farbe bei farbigen Drucksachen sowohl aus der additiven als auch subtraktiven Farbmischung und gab zum Schluß einen Überblick über die Entstehung der Meßtechnik für den Weißgehalt und beschrieb ein im Forschungsinstitut für das graphische Gewerbe entwickeltes elektrisches Photometer.

Dipl.-Ing. K. Steinbock, Darmstadt: „Über die Satinierung von Papieren.“

Vortr. beschreibt die Einrichtungen des seit einigen Jahren im Institut für Papierfabrikation an der T. H. Darmstadt eingerichteten Satinierlaboratoriums und berichtet sodann über jenen Teil einer größeren Forschungsarbeit, der sich mit den grundsätzlichen Einflüssen beschäftigt, den die Arbeitsbedingungen des Kalanders, wie Druck, Geschwindigkeit und Walzentemperatur, auf die Arbeitswirkung der Maschine ausüben. Weiterhin werden die Bedingungen untersucht, die von der Seite des Papiers her den Satiniereffekt beeinflussen (Mahlgrad, Feuchtigkeit usw.). Der Satiniereffekt wird als der aus Glanz, Glätte und Transparenz bestehende Eigenschaftskomplex erfaßt, wobei auch noch andere technologische Eigenschaften des Papiers berücksichtigt werden.

Dir. Dipl.-Ing. R. E. Dörr, Hirschberg: „Stroh- und Kiefern-zellstoff und deren Direktverarbeitung zu Textilfasern.“

Nach statistischen Angaben über die Entwicklung der Kunstseide- und Zellwollindustrie in Deutschland schildert Vortr. die in den Forschungsanlagen in Hirschberg (Riesengeb.) durchgeführten Arbeiten zur Gewinnung spezifischer, für die Herstellung von Zellwolle gesteigerter Qualität geeigneten Faserstoffe von besonders hoher Gleichmäßigkeit in den bekannten Zellstoffkonstanten. Es wurden einerseits alle auf dem Markt befindlichen Kunstseidezellstoffe sowie die von Hirschberg selbst entwickelten Stoffe in allen Qualitätsstufen geprüft, andererseits auch mit reiner  $\alpha$ -Cellulose,  $\beta$ -Cellulose und „Holzgunmi“ der gesamte Vorgang der Alkalicellulose- und Viscosebildung verfolgt. Auf Grund der gewonnenen Erkenntnisse wurde eine Zellstoff-Versuchsfabrik errichtet, die kombiniert mit einer Zellwolle-Versuchsfabrik gleicher Kapazität täglich 500 kg Zellstoff bzw. Zellwolle herstellt, und so die Möglichkeit geschaffen, Buche, Fichte, Kiefer und Stroh nach dem Sulfit-, Monosulfit-, Sulfat- oder Natronverfahren aufzuschließen und die erhaltenen Stoffe nach Bleiche und Veredlung jeder Art aufzuarbeiten. Zurzeit erstellen Hirschberg eine Kiefernzellstoff-Fabrik nach dem Sulfatverfahren und Wittenberge eine Stroh-zellstoff-Fabrik nach demselben Verfahren, während bisher in Deutschland Kunstseidezellstoff aus Stroh überhaupt nicht und aus Kiefer nur in Versuchsmengen hergestellt wurde. Buche kann wie Fichte einen guten Zellwollestoff liefern, wenn nur beim Aufschluß und in der Bleiche mit der notwendigen Sorgfalt gearbeitet wird. Ein Mischzellstoff aus Buche und Fichte kann dagegen niemals als idealer Kunstseidezellstoff angesprochen

werden, da beide Komponenten ganz verschiedene Verarbeitungsarten erfordern. Bei einer Eisenmenge von max. 2 mg in 100 g Zellstoff darf der Holzgummigehalt, der besonders starken Einfluß auf die Viscosefiltration ausübt, bei Stroh 2—3, bei Fichte 3—4, bei Kiefer 4—5 und bei Buche 5—6% nicht übersteigen, und der Chloridgehalt des Zellstoffs ist möglichst auf max. 0,05% zu ermäßigen. — Die schonende Behandlung der Zellstoffoberfläche bei der Herstellung des Zellstoffs in Blattform ist besonders wichtig, da nur bei vollkommen gleichmäßiger und niedrigster Temperatur getrockneter Zellstoff eine ganz gleichmäßige Laugendiffusion und damit eine gute Quellung und Laugenaufnahme besitzt. Die durch ungleiche Feuchtigkeit oder wechselnde Blattstärke bedingten Schwankungen in der Laugenaufnahme können u. U. so weit gehen, daß im alkalisierten Zellstoffblatt einzelne Stellen infolge geringer Laugenkonzentration beim Sulfidierungsprozeß nicht den für die Löslichkeit notwendigen Xanthogenierungsgrad erfahren. Für den Aufschluß von Kiefernholz sowie Roggen- und Weizenstroh wurde nach grundlegenden Versuchen von den Zellstoff-Fabriken Hirschberg bzw. Wittenberge das Sulfatverfahren gewählt, um so mehr, als durch dieses Verfahren bei Kiefer der Harzgehalt stark gemindert und bei Stroh der Aschegehalt auf ein erträgliches Maß herabgesetzt werden kann. Es gelang ferner, die Geruch- und Staubbelästigung restlos zu beseitigen, wodurch allgemein die Frage der Errichtung von Sulfat-Zellstoff-Fabriken in stark besiedelten Gegenden gelöst ist. Auch bei weitgehender Übereinstimmung der chemischen Kennzahlen zeigen die Stoffe aus Buche, Fichte, Kiefer oder Stroh ein spezifisches Verhalten gegenüber Lauge verschiedener Konzentration. — Besonders bemerkenswert sind die in der neuen Versuchsanlage seit 2 Jahren durchgeführten Arbeiten, nicht getrocknete feuchte Zellstoffe in kontinuierlichem Arbeitsgang zu alkalisieren und weiterzuverarbeiten. Durch die Zellstoff-Direktverarbeitung in ungetrocknetem Zustand konnte Hirschberg bei Kiefer und Stroh nicht nur kontinuierliche Viscoseverfahren erreichen, sondern darüber hinaus den für eine Qualitätsfaser notwendigen spezifischen Zellstoff entwickeln.

Dr. W. Vieweg, Hützel: „Reife der Viscose.“

Die Reife der Viscose steht in engem Zusammenhang mit ihrem Xanthogenatgehalt. Die Reifegrade werden durch Salzpunkt S, Index I, Gammazahl und Chlorammonzahl ausgedrückt. S, I und  $\gamma$  lassen sich durch folgende Formeln ineinander überführen:

$$I = \frac{1}{\gamma} = 35 - \frac{2.4 S}{1.2 + S}$$

Die Gammazahl entspricht der heutigen Auffassung, wonach sich das Cellulosemolekül während der Reife der Viscose nicht verändert, aber Xanthogenatgruppen abgespalten werden, drückt also direkt den Veresterungsgrad des Cellulosemoleküls aus. I entspricht dem Veresterungsgrad des Xanthogenatanteils nach der überholten Auffassung, wonach sich die abgespaltenen Cellulosemoleküle an das unveränderte Cellulosexanthogenat anlagern;  $\gamma$  und I sind daher reziprok. Die Chlorammonzahl (Hottenroth-Reife) läßt sich nicht rechnerisch von I ableiten. Durch verschiedene Kochsalzkonzentrationen wird sowohl die gelöste Cellulose in ihrer Koagulation als auch die mit NaOH gequollene Cellulose (Mercerisation) in bezug auf Löslichkeit, Reiß- und Knickfestigkeit, Dehnung und Anfärbung verschieden beeinflusst. Der Einfluß von NaCl auf die Festigkeit beruht darauf, daß beim Auswaschen mit reinem Wasser das Gebiet maximaler Löslichkeit der Hydratcellulose durchlaufen und daher Teile des Fadens herausgelöst werden, bei Gegenwart von NaCl dagegen nicht.

Dr. W. Klauditz, Odermünde: „Zur Kenntnis der Viscosereifung.“

Als Modell der Vorgänge bei der Zersetzung des Cellulosexanthogenats während der technischen Viscosereifung wurde der Zerfall einer  $\frac{1}{4}$ -Lösung von K-Aethylxanthogenat in KOH-Lösungen steigender Konzentration untersucht unter Bedingungen, die der Viscosereifung entsprechen. Es laufen 2 Zerfallsreaktionen nebeneinander: 1. die Hydrolyse des K-Aethylxanthogenats, wobei als stabiles, faßbares, S-haltiges Endprodukt Trithiocarbonat entsteht; 2. die Verseifung der Estersäure unter Bildung von  $C_2H_5OH$  und Dithiocarbonat;

das S-haltige Endprodukt dieser Reaktion ist Sulfid. Mit steigender Alkalität wird Reaktion 1 zurückgedrängt und 2 verstärkt mit dem Gesamtergebnis, daß der Zerfall in  $\frac{1}{2}$ -KOH kleiner ist als in Wasser, dann aber steigt und in n-KOH etwa ebenso groß ist wie in Wasser. — Durch Übertragung dieser Verhältnisse auf die Viscose wird nachgewiesen, daß Cellulosexanthogenat unter den in der Technik üblichen Bedingungen vorwiegend nach Reaktion 1 zerfällt. Mit steigendem Alkaligehalt zeigt Viscose keine auffallende Steigerung der Zerfallsgeschwindigkeit, weil der bei den meisten Viscosen vorliegende Kurvenabschnitt wegen Kompensation der beiden Reaktionen dem Kurventeil zwischen reinem Wasser und n-KOH bei K-Aethylxanthogenat entspricht. — Vortr. erörtert die verschiedenen chemischen Vorgänge bei Bildung und Zersetzung des Cellulosexanthogenats.

Dr.-Ing. H. Pfretzschmer, Darmstadt: „Über die Charakterisierung von Zellstoffen.“

Die im Laufe der letzten Jahre im Darmstädter Institut erhaltenen Versuchsergebnisse betr. die analytische, technologische und optische Zellstoffprüfung werden ausgewertet, und es wird an Hand der Ergebnisse an etwa 30 Zellstoffen verschiedenster Art und Herkunft die Möglichkeit besprochen, durch verhältnismäßig einfache, mehr oder weniger anerkannte und genormte Methoden Zellstoffe unbekannter Herkunft hinsichtlich der Art des Ausgangsmaterials, des Aufschlußverfahrens, der chemischen Nachbehandlung und des Verwendungszweckes zu charakterisieren. Ferner wird versucht, die verschiedenen Daten zueinander in Beziehung zu setzen. Zwischen  $\alpha$ -Cellulose-Gehalt und Dickenquellvolumen besteht keine Beziehung, da letzteres in starkem Maße von den Fabrikationsbedingungen, Trocknung usw. abhängt. Gebleichte Sulfatzellstoffe liegen im Bereich niedriger Cu-Zahlen (0,8); sehr hohe Cu-Zahlen zeigen Laubholzpapierzellstoffe. Eine Beziehung zwischen Cu-Zahl und  $\alpha$ -Cellulose-Gehalt besteht nur innerhalb desselben Betriebes und für den gleichen Rohstoff. Von den technologischen Prüfungen wurden die Mahlung in der Jokromühle und die Festigkeit nach der Einheitsmethode untersucht, als optische Untersuchungen wurden die Weißheitsmessung, die Bestimmung der mittleren Faserlänge, der Faserlängenverteilung und die Fasermikrophotographie berücksichtigt. Durch kombinierte Prüfung auf den verschiedenen Gebieten kann ein wesentlich tieferer Einblick in die Eigenschaften der Zellstoffe erhalten werden als durch allzu spezialisierte Prüfung auf einem Gebiete.

Dipl.-Ing. R. Dittmar, Dresden: „Druckprobe an geschweißten Kochern.“

An 2 geschweißten Zellstoffkochern von je 330 m<sup>3</sup> Inhalt wurden nach der Montage, während der Druckproben und nach der Ausmauerung an zahlreichen Stellen, insbes. an den Schweißnähten, nach dem von Haas entwickelten Verfahren mit dem Setzdehnungsmesser Dehnungsmessungen vorgenommen. Die in zahlreichen Kurventafeln niedergelegten Ergebnisse liefern ein gutes Bild über das Verhalten der geschweißten Kocher bei den verschiedenen Drucken und eine einwandfreie Grundlage für die Beurteilung der Güte des Schweißmaterials sowie der geleisteten Arbeit. Weitere Messungen bei Inbetriebnahme der Kocher und bei späteren Reparaturen sind geplant.

Dir. Dr. E. Knopf, Berlin: „Spannungsmessungen an Kochern während des Betriebes.“

Vortr. berichtet über Messungen mit dem Haasschen Setzdehnungsmesser an einem neuen genieteten Kocher von 210 m<sup>3</sup> Nettoinhalt mit Doppellassung in den Längsnähten. Besonderer Wert wurde auf eine genaue Ermittlung der Temperatur des Kocherblechmantels gelegt. Dadurch konnten Betriebsmessungen während einer Kochperiode durchgeführt werden, die die tatsächlich auftretenden Gesamtbeanspruchungen durch Innendruck, Mauerwerksverspannung und Temperatureinflüsse in ihrem zeitlichen Verlauf während des normalen Betriebes mit guter Annäherung zu ermitteln gestatten.

Dir. J. Pfozter, Hinterberg: „Erfahrungen mit Kohlenstoffsteinen zur Auskleidung von Kochern.“

Die bisher zum Ausmauern der Sulfitzellstoffkocher benutzten Platten bereiten zwar hinsichtlich der Säure-

beständigkeit keine erheblichen Schwierigkeiten, jedoch ist ihre Beständigkeit gegen Wärmespannungen z. T. recht mangelhaft. Vortr. berichtet über einen säurefesten Kitt zum Verfügen sowie über Kocherausmauerungsplatten aus Kohlenstoff. Die Platten sind säure- und feuerfest und gegen Wärmespannungen nahezu unempfindlich. Ihr Preis liegt für je 100 kg allerdings 100% höher als für keramische Platten. Ein abschließendes Urteil über die Kohlenstoffplatten kann zurzeit noch nicht gegeben werden, doch scheint schon heute festzustehen, daß sie in technischer Hinsicht den keramischen Platten überlegen sind.

Obering. C. Becker, Mainz: „Zerknall eines Holzdampfkessels.“

Vortr. berichtet über einen zu Jahresbeginn erfolgten Zerknall eines großen Holzdampfkessels sowie über Schäden an anderen Holzdämpfern. Die Frage der Betriebssicherheit dieser Gefäße wird eingehend besprochen und über Untersuchungen berichtet, die eingeleitet worden sind, um die Ursachen des Zerknalls zu ermitteln und Unterlagen zur Schaffung größerer Sicherheit für den Betrieb dieser Gefäße zu gewinnen.

Dipl.-Kaufmann A. Schulte, Mainz: „Die Anfänge des deutschen Papiermaschinenbaues.“

Der Entwicklung deutscher Papiermaschinenfabriken standen im ersten Viertel des vorigen Jahrhunderts infolge der Konkurrenz besonders der englischen, ferner auch der französischen und schweizerischen Maschinen fast unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen. Führend wurden bis in die Mitte des Jahrhunderts 3 Männer: Johann Widmann in Heilbronn, Gustav Schöffelen in Heilbronn und Johann Ochelhäuser in Siegen. Alle heutigen deutschen Papiermaschinenfabriken sind erst in der 2. Hälfte des vorigen Jahrhunderts zu diesem Sonderzweig übergegangen.

Prof. Dr. B. Possanner von Ehrenthal, Köthen: „Theoretische Grundlagen für die Festigkeitsprüfung von Zellstoffen.“

Vortr. faßt die Erkenntnisse zusammen, die bei der Ausarbeitung der deutschen Einheitsmethode für die Festigkeitsprüfung von Zellstoffen gewonnen worden sind, um einerseits die festgelegte Prüfmethode in allen Phasen theoretisch zu unterbauen, andererseits vielleicht auch zu neuen Untersuchungen über die Zustands- und Eigenschaftsänderungen der Zellstoffaser anzuregen. Die Zustandsänderungen, die die Faser bei der Quellung, Zerfaserung, Mahlung, Blattherstellung, Klimatisierung und Prüfung im Papierblatt durchmacht, werden behandelt und die Regeln hervorgehoben, nach denen diese Zustandsänderungen der Faser und die Umwandlung in ein genormtes Fasergefüge zweckmäßig durchgeführt werden müssen. Auch die Mahlgradprüfung und die Prüfung der Zug-, Berst-, Falz- und Durchreißfestigkeit und ihre Gesetzmäßigkeiten müssen in diese Betrachtungen einbezogen werden.

## ZUSCHRIFTEN

### Berichtigung.

Dr. K. Burgdorf, Chemnitz: „Die Seifenanalyse mit besonderer Berücksichtigung der I. C.-Vorschläge.“

In dem oben erwähnten Vortragsbericht aus der Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung sind auf Seite 62 die Zeilen 17—22 von oben („Der Vorschlag ..... Titration“) durch folgenden Wortlaut zu ersetzen:

„Eine von Frankreich ausgearbeitete Methode, die nur geringe Mengen von Schwefelsäure verwendet, wird jetzt nachgeprüft. Bei allen Methoden zur Bestimmung des sogenannten Harzgehaltes werden natürlich nur die Harzsäuren erfaßt. Die Alkoholmethode zur Bestimmung des freien Alkali gibt zu hohe Werte in Gegenwart von Soda und anderen alkalisch reagierenden Beimengungen. Der Vorwurf, der üblicherweise gegen die  $\text{BaCl}_2$ -Methode erhoben wird, sie liefere zu niedrige Werte, kann also nicht durch den Vergleich mit der Alkoholmethode begründet werden. Es bleibt abzuwarten, ob die Methode der italienischen Kommission (Verwendung von 95%igem Alkohol und Filtration der alkoholischen Lösung vor der Titration) einwandfreie Ergebnisse liefert.“

## NEUE BÜCHER

**Chemie der Zucker und Polysaccharide.** Von Prof. Dr. F. Micheel. 399 Seiten mit 9 Texttafeln und 67 Tabellen im Text. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1939. Preis geh. RM. 26,80, geb. RM. 28,40.

Seit Jahren fehlt eine gedrängte, aber vollständige Übersicht über Zucker und Polysaccharide. Diese, bei der intensiven Bearbeitung des Gebiets empfindliche Lücke füllt das vorliegende Buch ausgezeichnet aus.

In sechs Abschnitten werden die Monosaccharide, die Oligosaccharide, die Polysaccharide, die Cyclite und Cyclosen, das biochemische Verhalten der Kohlenhydrate und das Vorkommen, die Darstellung und technische Verwertung wichtiger Kohlenhydrate (und einiger Derivate) behandelt.

Den Hauptteil nimmt der erste Abschnitt über Monosaccharide ein, fast zwei Drittel des ganzen Buches. Dementsprechend sind die Ausführungen gerade in diesem Teil sehr umfassend. Sie werden, wie auch die weiteren Angaben im ganzen Buch, durch zahlreiche Formeln und viele übersichtliche Tabellen aufs beste ergänzt. Die Ausführungen über Oligosaccharide und besonders über Polysaccharide sind kürzer gehalten, trotzdem aber noch erstaunlich reichhaltig. Auch die letzten Abschnitte (siehe oben) bringen Übersichten über das Wesentliche der betreffenden Verbindungen oder Umsetzungen.

Das Ganze ist eine sehr geschlossene, in sich harmonische Darstellung des Gebiets. Zahlreiche Literaturzitate und Hinweise auf Monographien und Handbücher geben die Möglichkeit eines eingehenderen Studiums, falls die Angaben des Buches nicht reichen. Die Nomenklatur ist sorgfältig und kritisch durchgeführt. In strittigen Fällen kommen die verschiedenen Meinungen zu Wort. Die Literatur ist bis Ende 1937 berücksichtigt und stellenweise bis zur Mitte 1938 ergänzt.

Das Buch wird den Physiologen der verschiedenen Richtungen ein willkommener und moderner Wegweiser sein. Ebenso wird es der Chemiker gern benützen, auch derjenige, der auf dem Gebiet der Kohlenhydrate selbst arbeitet. Denn die Zucker werden heute an so vielen verschiedenen Stellen bearbeitet, ihre chemische und besonders ihre physiologische und medizinische Bedeutung ist in so verschiedenen Richtungen im Steigen begriffen, daß es schwer ist, den Überblick über das Gebiet zu behalten. Dazu wird das Buch in erfreulicher Weise beitragen.

B. Helferich. [BB. 36.]

**Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen.** Von Prof. Dr. H. Meyer. 6. Auflage. Band I des „Lehrbuches der organisch-chemischen Methodik“. Mit 207 Abb. im Text, 886 Seiten. Verlag Julius Springer, Wien 1938. Preis geh. RM. 57,—, geb. RM. 59,70.

Seit der Ausgabe der letzten Auflage der „Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen“ im Jahre 1931 hat die Chemie auch auf diesem Gebiet vielfältige Fortschritte zu verzeichnen, denen der Verfasser durch eine Neuauflage Rechnung zu tragen sucht.

Obwohl das Werk durch Aufnahme von etwa 150 Textseiten den neuen Fortschritten angepaßt ist, kann man nicht sagen, daß es seine frühere Form wesentlich geändert hätte und daß die Gesamtdarstellung in jeder Hinsicht eine umfassende Anleitung für die moderne Konstitutionsforschung darstellte.

Gerade die Strukturaufklärung wichtiger Naturstoffe hat sich in den letzten Jahren in steigendem Maße einer Reihe von physikalisch-chemischen Methoden bedient, die nicht mehr aus dem Rüstzeug eines an einer Konstitutionsermittlung arbeitenden Chemikers wegzudenken sind. Demgegenüber beschränkt sich das vorliegende Werk auf die rein chemische Seite der Konstitutionsermittlung, für die es reiches Material enthält. Aber auch dabei könnte man wünschen, daß die Zahl der Hinweise und Beispiele aus der Reihe der modernsten Konstitutionsaufklärungen noch vermehrt würde. So vermißt man z. B. ungern die wertvolle Bestimmung schwer kristallisierender Säuren als Benzylthiuroniumsalze, die bei einer Aufzählung von Bestimmungsmethoden nicht fehlen dürfte, denn eine solche besitzt nur Wert bei zuverlässiger Vollständigkeit.

Auch bei der Anordnung des Stoffes ließen sich wesentliche, den Gebrauch erleichternde Verbesserungen durchführen, wenn die frühere Anordnung des Buches weniger streng gewahrt