

vorgeschlagen: Sie liegt vor, wenn sich unter den festgelegten Bedingungen ein Verbrauch von 1,0 cm<sup>3</sup> Normallauge für 50 g Mehl ergibt; die Anzahl der verbrauchten cm<sup>3</sup> n/10 Lauge gibt also zugleich die Anzahl der Säuregrad-Einheiten in 5 g Mehl an.

Als Maß der Verderbtheit wird Säuregrad-Wert (Sgrd.-W.) vorgeschlagen, welcher die Anzahl der Säuregrad-Einheiten in 50 g Mehl zum Zeitpunkt der ersten organoleptisch und backtechnisch feststellbaren Qualitätsveränderungen angibt; die zwischenliegenden Säuregrad-Werte geben ein Maß für den Verlauf des Verderbes und erlauben zuweilen, sich ein Urteil über den geeigneten Lagerungszustand eines Mehles zu bilden.

Die nach diesem Arbeitsverfahren mit Mehlen verschiedenster Herkunft erhaltenen Ergebnisse ergaben, daß die Zunahme des Säuregrades im Verlauf der Alterung der Mehle in erster Linie auf die aus dem Neutralfett abgespaltenen freien Fettsäuren und im geringeren Maße auf die Abspaltung saurer Phosphate zurückzuführen ist. Die Proteinacidität verändert sich hierbei unwesentlich.

**M. LUBIENIECKA – v. SCHELHORN, München:** Über  
keimhemmende Papiere.

Vortr. berichtet über Papiere, die als Einwickler oder Deckblätter, Lebensmittel vor mikrobiologischem Verderb schützen sollen. Ein Teil ihrer Wirkung beruht auf Ausschluß von Sauerstoff und Regulierung des Wassergehaltes der Lebensmittel, wobei das Papier teils trockene Lebensmittel vor Wasseraufnahme schützen, teils bei wasserhaltigen Lebensmitteln infolge seiner Wasserdampfdurchlässigkeit die Ausbildung einer wasserarmen Randschicht begünstigen soll. Bei der chemischen Imprägnierung derartiger Papiere sind bes. die Anpassung der Zusammensetzung an die zu schützenden Substrate, Gesundheitsunschädlichkeit und leichte Durchführbarkeit der Imprägnierung zu berücksichtigen.

G.-H. [VB 219]

## Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure

Hauptversammlung Konstanz 27.–30. Juni 1950<sup>1)</sup>.

**R. O. H. RUNKEL, Reinbeck:** Neuere Forschungen auf dem Gebiet der Holzplastizierung.

Durch Erhitzen mit oder ohne gleichzeitige Druckeinwirkung läßt sich Holz plastizieren. Die dadurch erreichte Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und Verhütung oder Verminderung von Formänderungen durch Quellen usw., ist für viele Verwendungszwecke von größter Bedeutung. Auch ergeben sich so Verwertungsmöglichkeiten für Holz-Abfälle. Es handelt sich nicht nur um eine Verformung des Lignins der Mittellamelle, sondern – wie Vortr. fand – erleiden auch die Pentosane und Polyuronide chemische Veränderungen, so daß die Außenschicht der Zellwand ebenfalls von dem Plastizierungsprozeß erfaßt wird, wobei die hydrolysierende Wirkung des Wassers besonders beachtet werden muß. Die pentosan- und polyuronid-reichen Laubhölzer lassen sich leichter verformen als die daran ärmeren Nadelhölzer. Bei richtiger Wahl der Bedingungen können Holz oder Holz-Abfälle ohne Bindemittelzusatz in Kunststoffe verwandelt werden.

**A. FREY-WYSSLING, Zürich:** Die Elektronenmikroskopie der Cellulose.

In zahlreichen Lichtbildern wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen von Cellulosefasern verschiedener Herkünfte gezeigt. Das Schrägbeschattungsverfahren mit Metaldämpfen läßt die Strukturen außerordentlich deutlich hervortreten. Während die Sekundärwand aller natürlichen Cellulosefasern in Faserlängsrichtung verlaufende Fibrillen zeigt, bilden die Primärwände ein Netzwerk ineinander verschlungener Fibrillenstränge. Ein Schema für den Faseraufbau wurde aus den jetzt vorliegenden Erkenntnissen entwickelt. Querstrukturen, wie sie von amerikanischen Autoren gefunden wurden, konnten nicht festgestellt werden. Offenbar sind sie durch die angewandte Präparationstechnik entstanden. Auch bei Viskosefasern läßt sich eine Längs-Orientierung erkennen.

Aussprache:

**F. Schütz, Lülsdorf:** Was kann die Elektronenmikroskopie über das Vorkommen der einzelnen Komponenten in den Zellwänden aussagen sowie über etwaige Veränderungen, die mit dem Lignin bei der Isolierung vor sich gehen? **G. Jayme, Darmstadt:** Ist die Primärwand der Fichtenholzfasern ebenso gebaut, wie bei den vorgeführten Fasern, und geht sie beim Sulfatzellstoff-Ausschluß in Lösung? Die gezeigten Bilder der Viskosefaser deuten daraufhin, daß bei Viskoseproben keine molekulardispersre Auflösung eintritt, so daß die Faserstruktur des Ausgangsprodukts teilweise erhalten bleibt. Das gezeigte Schema gibt keinen Hinweis darauf, wie bei der Hydrolyse die Querspaltung der Faser eintritt. Sie müßte durch alternierende Anordnung von kristallinen und parakristallinen Anteilen in der Faserlängsrichtung hervorgerufen sein. **W. Klauditz, Braunschweig:** Wie lang sind die Micellarstränge und bestehen Querverbindungen? **K. Freudenberg, Heidelberg:** Das Schema des Vortr. läßt die Hohlräume der Faser erkennen, in denen die Ablagerung des Lignins angenommen werden muß. **R. Bartunek, Oberbruch:** Kann die Außenschicht der Sekundärwand eine ähnliche Struktur zeigen wie die Primärwand und können diese in gebleichten Zellstoffen noch erhalten sein? Vortr.: Bis jetzt wurde erst eine Viskose-Art untersucht. Der Aufbau ist ein grundsätzlich anderer als bei gewachsenen Fasern, doch können endgültige Schlüsse noch nicht gezogen werden. Für Querstrukturen ergaben sich bei richtiger Präparation keine Hinweise. Die Anordnung der kristallinen und parakristallinen Bereiche kann auf Grund der gezeigten Bilder nicht entschieden werden. Die Primärwände können bei ungenügendem Ausschluß erhalten bleiben. Der seitliche Zusammenhang der Micellarstränge wird durch Wasserstoff-Bindungen bedingt.

<sup>1)</sup> S. auch Chem.-Ing.-Technik (im Druck).

**E. HÄGLUND, Stockholm:** Neuere Ergebnisse der Chemie des Sulfit- und Sulfat-Kochprozesses.

Die Farbreaktionen des Holzes sind auf die Coniferylaldehyd-Reste im Lignin zurückzuführen. Beim Sulfit-Ausschluß wird dieses zunächst in die feste Ligninsulfinsäure überführt. Die Auflösung dieser Säure in der zweiten Phase des Ausschlusses stellt eine durch H-Ionen bewirkte Hydrolyse dar. Die der Sulfitierung des Lignins zugrunde liegenden Reaktionen wurden besprochen. Eine wichtige Rolle im Zellstoffprozeß spielen ferner die durch Einwirkung der Sulfitkochsäure entstehenden Zuckerbisulfit-Verbindungen. Beim Sulfat-Ausschluß hat der Sulfid-Gehalt der Kochlauge einen großen Einfluß auf die Lignin-Herauslösung und die Qualität der erkochten Zellstoffe. Die damit zusammenhängenden Reaktionen wurden erörtert.

**A. v. WACEK, Graz:** Über die Bindung der Lignin-Kohlenhydrate.

Zahlreiche Gründe sprechen für die Annahme von Lignin-Kohlenhydrat-Bindungen. Bei der Untersuchung einer vom Kongo stammenden Holzart (*Entandrophragma utile*) konnte ein methoxyl-haltiger Stein gefaßt werden, der bei der Behandlung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht in den Lignin-Anteil überging. Aus dem Holocellulose-Anteil wurde er nach einer Natronlauge-Behandlung gewonnen. Er enthielt keine Kohlenhydrate, sondern stellte eine Säure mit 54% C-Gehalt dar. Wahrscheinlich enthält diese einen Cumaron-Ring. Auch aus Fichtenholz konnte eine ähnliche Substanz mit etwas geringerem Methoxyl-Gehalt gewonnen werden. Oxydation mit Peressigsäure in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur führte zu Vanillin bzw. Syringa-Aldehyd. An dem Lignin-Charakter kann also kein Zweifel sein. Damit ist der gesamte Methoxyl-Gehalt der Hölzer untergebracht und das Vorkommen methoxylierter Zucker demnach unwahrscheinlich. Die Bindung an Kohlenhydrate geht vermutlich über eine Acetalisierung.

Aussprache:

**A. Ogait, Aschaffenburg:** Ich fand 1944, daß durch Peressigsäure bei 60–70° Lignin und ein Teil der Kohlenhydrate gelöst werden. Die Arbeit wurde durch Poljak veröffentlicht<sup>2)</sup>. **K. Freudenberg, Heidelberg:** Auch Perjodsäure löst Lignin. Cumaron-Ringe im Lignin sind möglich. Vortr.: Die Arbeit von Poljak enthält nur allgemeine Angaben.

**K. FREUDENBERG, Heidelberg:** Natürliches und künstliches Lignin.

Künstliches Lignin kann hergestellt werden durch enzymatische Dehydrierung von Coniferylalkohol (I). Es bildet sich ein Dehydrierungspolymerisat (II). Dieses ist identisch mit dem natürlichen Lignin, wenn I bei pH 7 und 37° C vorbehandelt wurde<sup>3)</sup>. Dabei tritt bereits eine unmittelbare Polymerisation des I ein. Dieser Vorgang wirkt bei der Lignin-Bildung zusammen mit der Polymerisation der Dehydrierungsprodukte, für die verschiedene Möglichkeiten bestehen. Dieses künstliche Lignin stimmt mit dem natürlichen Lignin, wie es nach Brauns durch Aceton-Extraktion des Holzes gewonnen werden kann, überein (bis auf das Fehlen von tertiärem Hydroxyl bei Braunschem Lignin). Die Übereinstimmung ergibt sich nicht nur aus den verhältnismäßig unspezifischen Ultraviolettspektren, sondern vor allem aus den Ultrarot-Spektren.

Dieselbe Übereinstimmung findet man bei den echten und aus II hergestellten Ligninsulfinsäuren und Methyl-Ligninen. Diese lassen sich durch Behandeln von methyliertem Holz mit Ameisensäure und Acetylchlorid gewinnen. Wird II der gleichen Säure-Behandlung unterworfen wie das Cuproxamllignin (III) bei dessen Darstellung, so entsteht ein Produkt mit allen Eigenschaften des III. Das künstliche Lignin hat ein Molekulargewicht von etwa 800 (Polymerisationsgrad 4–5).

Aussprache:

**A. von Wacek, Graz:** Mit II hat man ein Präparat in Händen, das beim Sulfit-Ausschluß ein sauberes und gleichmäßiges Produkt liefern muß. Vortr.: Bei langsamem Erhitzen werden 95% gelöst. Es bildet sich eine hellgelbe Lösung. **G. Jayme, Darmstadt:** Das Lignin dient im Holz zur Versteifung. Wie verträgt sich das mit dem niedrigen Molekulargewicht? Vortr.: Das ist möglich. Vielleicht findet auch eine Einpolymerisation von Kohlenhydraten bei der Lignin-Bildung statt oder es handelt sich nur um ein Ausgießen von Hohlräumen. **Frey-Wyssling, Zürich:** Wenn man bedenkt, daß die Faser auch Mineralstoffe eingebettet enthält, so bleiben keine Räumreserven für Lignin im Faserinneren mehr. **E. Häglund, Stockholm:** Auch das mit H<sub>2</sub>S bei 100° gewonnene Lignin hat ein Molekulargewicht von 800.

**G. JAYME, Darmstadt:** Strukturelle und chemische Unterschiede zwischen Sulfit- und Sulfatzellstoffen.

Für die Unterschiede in den Eigenschaften von Sulfit- und Sulfatzellstoffen (z. B. geringere Durchreißfestigkeit und Hitzebeständigkeit der ersten) fehlt bis jetzt eine Erklärung. Auf Grund verschiedener Ergebnisse wird diese in einer unterschiedlichen Verteilung des Lignins und der Hemicellulosen in der Faserwand gefunden. Bei Sulfatzellstoffen sind diese in den äußeren Schichten der Faser angereichert, während sie bei den Sulfatzellstoffen gleichmäßig über die Zellwand verteilt sind. Daraus ergeben sich auch Unterschiede in der Kettenlängenverteilung bei den beiden Zellstoff-Arten. Beides führt dazu, daß die bei der mechanischen Behandlung während der Papierherstellung gebildeten Fibrillen bei den Sulfatzellstoffen mehr Hemicellulosen und (bei ungebleichten Stoffen) auch mehr Lignin sowie Celluloseketten niedrigeren Polymerisationsgrades enthalten als bei den Sulfatzellstoffen. Bei chemischen Umsetzungen äußern sich diese Unterschiede entsprechend.

Aussprache:

**Th. Höppner, Aschaffenburg:** Wie ist das Lignin bei vorhydrolysiertem Holz verteilt? Vortr.: Die Vorhydrolyse verändert die Lignin-Verteilung bei Sulfatzellstoffen nicht. Die höhere Festigkeit von Zellwollen aus Sulfatzellstoffen ist auf deren gleichmäßige Kettenlängenverteilung zurückzuführen. **H. Haas, Mannheim-Waldhof:** Die verschiedene Verteilung des

<sup>2)</sup> S. diese Ztschr. 60, 45 [1948].

<sup>3)</sup> Vgl. diese Ztschr. 61, 228, 325 [1949].

Lignins in der Zellwand bei den beiden Zellstoff-Arten ist bekannt. Welches ist der Grund, für die Holzpolyosen dasselbe anzunehmen? *Vortr.:* Zwischen Lignin und Polyuronid-Hemicellulosen bestehen Bindungen, so daß gleiche Konzentrationsunterschiede angenommen werden müssen. Kettenlängendiagramme wurden nicht aufgenommen. *W. Klauditz*, Braunschweig: Die Lignine der Mittellamelle und Sekundärwand haben verschiedene biologische Aufgaben; verschiedene Reaktion beim Sulfit- und Sulfataufschluß ist anzunehmen. *R. Bartunek*, Oberbruch: Bei Kunstfaserzellstoffen ist das Fehlen der niedermolekularen Anteile entscheidend.

*H. WILFINGER*, Ludwigshafen: *Harnstoffharze in der Papierindustrie*<sup>4)</sup>.

Neben den Polyäthylenimin- und den Melamin-Harzen stehen neuerdings auch Harnstoffharze zur Naßfestmachung von Papieren zur Verfügung. Die Anforderungen an derartige Produkte wurden besprochen sowie Herstellungsart, Reaktionsweise und Anwendung beschrieben unter Mitteilung der Erfahrungen, die mit dem Produkt „Urecoll K“ der BASF. vorliegen.

Aussprache:

*K. Rieth*, Godesberg: Ein billiges Mittel zur Naßfestmachung von Papieren ist Viskose, die mit 10% Schwefelkohlenstoff hergestellt wird, anstatt normalerweise 35%. Sie stellt auf DM -90/kg. *Vortr.:* Ungünstig bei der Verwendung von Viskose sind die in Wasser übergehenden Schwefelverbindungen, die mit dem Kupfer in den Papiermaschinen sieben reagieren. Außerdem braucht man zur Erreichung der gleichen Wirkung höhere Mengen, so daß kein Preisvorteil gegeben ist. *Hansen*, Mainkur: Beim direkten Zusatz im Mahlholländer tritt eine Teilchenvergrößerung ein, die die Wirkung wegen Verminderung der Gesamt-Oberfläche herabsetzt. Der Zusatz darf deshalb erst nach der Mahlung erfolgen. Der Preis für die Melaminharze wurde gesenkt, so daß die Preisdifferenz zu den Harnstoffharzen nicht mehr sehr groß ist.

*R. BARTUNEK*, Oberbruch: *Erfahrungen mit neuen Zellstoffen in der Viskose-Industrie*.

Die Entwicklung geht allgem. zu einer höheren Weißt der Zellstoffe, die eine Nachbleiche der Kunstseide unnötig macht und eine Verbesserung der Filtration bringt (die Verstopfungskonstante  $K_w$  ist von 100 auf 30–50 gesunken). Aschengehalte unter 0,1% sind selbstverständlich. Sehr wichtig ist der Blattzustand. Für Tauch-Alkalisierung sind feste Bogen mit geschlossener Oberfläche, für Maisch-Alkalisierung lockeres Gefüge erwünscht. Besondere Anforderungen werden an die Ausgangsstoffe für Cord-Reyon gestellt. Dafür kommen vor allem veredelte Fichtensulfitzellstoffe in Betracht, wobei die kontinuierliche Veredelung qualitätsmäßig der chargenweisen Druckveredelung sehr nahe gekommen ist. Aber auch vorhydrolysierte Laubholz-Sulfatzellstoffe haben sich speziell für diesen Zweck sehr bewährt. Trotz höheren Pentosan-Gehaltes hat der daraus hergestellte Cord-Reyon eine höhere Gütezahl als Produkte aus Sulfitzellstoffen. Zwischen den besten Zellstoffen und Linters besteht immer noch eine Lücke, an deren Ausfüllung die Reyon-Industrie interessiert ist.

*M. COENEN*, Uerdingen: *Über die Herstellung und Eigenschaften von Cellulose-urethanen*.

Die Addition von Isocyanaten an Cellulose verläuft nicht so glatt wie bei niedermolekularen hydroxyl-haltigen Verbindungen. Auf die Reaktion sind von Einfluß die Form der verwendeten Cellulose, die Struktur des Isocyanats und die Reaktionsbedingungen (alkalisch, Temp. über 80°). Bei richtig durchgeföhrt Umsatz konnte ein hoher Urethan-Gehalt erzielt werden. Die Wasserfestigkeit ist besser als beim Cellulose-triacetat, doch sind die Produkte spröde.

*A. W. SOHN*, Mannheim-Waldhof: *UV-Absorptionspektren von Lignin und lignin-artigen Substanzen*.

Arbeiten anderer Autoren bestätigend, wurde bei Lignin-Lösungen in Alkohol ein Absorptionsmaximum bei 280 m $\mu$  festgestellt. Dasselbe Maximum geben aus Fruktose und Xylose hergestellte Kunstlignine sowie Furfural und Reduktinsäure. Aus diesem Absorptionsmaximum allein kann also nicht auf eine aromatische Struktur des Lignins geschlossen werden. *H.* [VB 222]

### T. H. Braunschweig, Braunschweigische Wissenschaftliche Gesellschaft und GDCh-Ortsverband Braunschweig

Chemisches Kolloquium am 12. Juni 1950

*E. SCHJÅNBERG*, Örebro (Schweden): *Die Technologie des Schieferöles*.

Die Aufarbeitung des Ölschiefers in Kvantorp (Mittelschweden) ist z. Zt. unrentabel. Größten Wert haben daher Verfahren, die zu besserer Erfassung und Veredelung der Nebenprodukte führen. Der Schiefer enthält im Mittel:

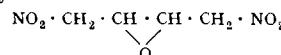
SiO <sub>2</sub>	42	–46%	U	0,02%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,5	–14%	V	0,05%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	–9%	C	18 %
MgO	0,9%		S	7 %
CaO	1	%	H <sub>2</sub> O	1 %
K <sub>2</sub> O	4	%	Asche	7,3 %
Na <sub>2</sub> O	0,4	–1%	Heizwert	2100 kcal/kg

Einige seltene Metalle treten auf und man gewinnt Mo, U, V. Das Öl entsteht erst beim Erhitzen des Rohschiefers. Die zurückbleibende Asche enthält weiter C.

Der schwedische Schiefer ist der gasreichste der Welt. Das Rohgas enthält bis 20% H<sub>2</sub>S, das auf Schwefel verarbeitet wird. Jährlich

<sup>4)</sup> Vgl. den ausführlichen Beitrag von *H. Wilfinger*: „Naßfeste Papiere durch Zusatz von Kunstharzen zur Papiermasse“, diese Ztschr. 62, 405 [1950].

werden 20000 t S mit nur 0,1% Verunreinigung gewonnen. Das Öl wird durch Kühlung abgeschieden, Leichtöle werden meist durch Waschen in Mittelölen gewonnen. Das Restgas hat einen Heizwert von 8000 kcal/m<sup>3</sup> und enthält noch C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe (Propan, Propen, Butan, Buten). Man faßt sie als „Gasol“ zum Verkauf. Angestrebt wird, das Gasol besser zu erfassen und zu veredeln. Olefine machen 30% des Gasols aus, man kann sie bei 200° C mit 95 proz. Ausbeute an Cuhaltigen Katalysatoren zu C<sub>6</sub>- bis C<sub>8</sub> polymerisieren und erhält Treibstoff mit Oktanzahlen zwischen 80 und 87. Behandelt man Gasol im Gegenstrom mit 75 proz. Schwefelsäure, so kann man über Äthylen zum Isopropylalkohol, sek. und tert. Butanol kommen. Ein Teil des Isopropylalkohols kann mit Cu-Katalysatoren in 1 bis 5 sec bei 275° auf Aceton verarbeitet werden. Sek. Butanol wird teilweise in sek. Butyläther umgewandelt. Normale Alkohole fallen nicht an. Elektrolytische Nitrierung ergab u. a. sog. „Oxynite“:



Derartige Verbindungen zeigen einen kräftigen Cetan-Effekt. Nach Herausnahme des Gasols hat das Restgas noch: CO<sub>2</sub> 6%, CO 0,5%, N<sub>2</sub> 40%, CH<sub>4</sub> 15%, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 1,5%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 9,5%, H<sub>2</sub> 26%.

Auffällig ist der hohe Gehalt an Wasserstoff und Stickstoff und es ist geplant, das Restgas auf Ammoniak zu verarbeiten, was einen jährlichen Gewinn von 9 Mio. Kronen ergäbe, während der Gasolprozeß nur 1 Mio. bringt; heute arbeiten die Werke mit einem jährlichen Defizit von 2 Mio. Kronen (ohne Berücksichtigung der U-, V- und Mo-Gewinnung).

Das Öl selber schwankt in seiner Zusammensetzung. Ein Teil der ursprünglich vorhandenen Olefine polymerisiert. Die Fraktion unterhalb 200° (als Rohöl) enthält etwa 55% Olefine, 25% Paraffine, 10% Naphthene und 10% Aromaten, die Fraktion zwischen 200 und 300° 20% Paraffine und Naphthene, 25% cyclische Olefine, 20% Aromaten, 8–10% Heterocyclen und 25% KW von Ring-Typen, wovon  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  aromatischen Charakter haben. Die schweren Öle über 300° sind reich an Aromaten, arm an Aliphaten, haben jedoch noch häufig hohen Olefingehalt. Sie geben Transformatoröle. Einzelne Extrakte werden zusammen mit Anteilen des Mittelöls nach einem IG-Verfahren gecrackt. Aus 80000 t Rohöl erhält man 68000 t Destillat, das durch Cracken, Hydrieren und Benzinieren auf 56000 t Benzin mit einer Oktanzahl von 90 verarbeitet wird.

Die Asche (u. a. 55% SiO<sub>2</sub>, 15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4% K<sub>2</sub>O) ist im Gemisch mit Kalk auf Baumaterialien verarbeitet worden.

*W.* [VB 209]

### Kolloquium für Elektrochemie und Korrosionsforschung Berlin

am 28. Juli 1950

*J. ELZE*, Berlin: *Inhibitoreinfluß auf die Säurekorrosion des Eisens, ihre elektrochemischen Teileigenschaften und auf die Eisen(III) / Eisen(II)-Elektrode*.

An Messungen der Wasserstoff-Überspannung an einer Eisenkathode wird festgestellt, daß die Reihenfolge der Wirksamkeiten von 5 untersuchten organischen Zusätzen dieselbe wie bei einem Korrosionsversuch der gleichen Eisensorte in derselben Lösung (3,7 n Salzsäure) ist. Daraus folgt, daß die Entladung und die Rekombination des Wasserstoffs an der Lokalkathode der für die Auflösung entscheidende und durch die Inhibitoren am empfindlichsten zu beeinflussende Vorgang ist. Eine Entscheidung darüber, ob die Inhibitoren nur Widerstandspolarisation ausüben oder auch als negative vergiftende Katalysatoren die Rekombination der Wasserstoff-Atome bewirken, gelingt durch Untersuchung des Einflusses der gleichen Inhibitoren auf die kathodische Reduktion von Eisen(III)-Ionen an einer Platin- und an einer Eisenkathode. Es ergibt sich, daß die kathodische Reduktion am Platin durch die Inhibitoren nur sehr gering im Sinne einer Hemmung des Vorganges beeinflußt wird (Widerstandspolarisation), während an der Eisenkathode durch die Inhibitoren eine Reduktionserleichterung eintritt. Dieser Befund wird dadurch erklärt, daß die Reduktion am Platin im untersuchten Stromdichtebereich ohne gleichzeitige Abscheidung von Wasserstoff geschieht, während am Eisen neben der Eisen(III)-Ionen-Reduktion Wasserstoff-Ionen entladen werden. Der Druck des dabei entstehenden Wasserstoffs wird durch die Inhibitoren erhöht, so daß die Reduktion der Eisen(III)-Ionen erleichtert wird. Auflösungsversuche von Eisen in Salzsäure bei Gegenwart von Eisen(III)-Ionen und Inhibitoren ergeben, daß die (im Gegensatz zur Eisen(III)-Ionen-freien Lösung etwa hundertfach stärkere) Auflösung durch die organischen Zusätze im allgem. geringfügig gefördert wird, während in einem Fall (bei sehr hoher Inhibitorkonzentration) eine schwache Auflösungshemmung eintritt. Die Ursache dieser Hemmung ist die starke Beeinflussung der Lokalanode bei der angewandten hohen Konzentration des Zusatzes. Der relativ große Einfluß der in der Lösung meist als Kation vorliegenden Zusätze auf die Lokalanode wird anhand von Potential/Stromdichte-Kurven gezeigt.

Aussprache:

*J. N. Stranski*, Berlin: Ist es erlaubt, die aus den makroskopischen Abmessungen der Kathode errechnete Stromdichte zu verwenden? *Vortr.:* Bei der Wasserstoff-Abscheidung und den angewandten geringen Inhibitormengen ist die Anwendung des normalen Stromdichte-Begriffes nicht mit einem entscheidenden Fehler behaftet. *H. Fischer*, Berlin: Bei der Wasserstoff-Abscheidung wirkt die Kathode nur als Elektronengeber, ohne ihre Oberfläche zu verändern. Es ist, ohne daß ein großer Fehler begangen wird, zulässig, mit der „scheinbaren“ Stromdichte zu rechnen. *K. Vetter*, Berlin: Folgert Vortr. das Vorliegen von Widerstandspolarisation bei der Eisen(III)-Ionen-Reduktion am Platin aus der Linearität zwischen Potential und Stromdichte? *Vortr.:* Neben der Geradlinigkeit der Potential/Stromdichte-Kurve scheint die geringe Wirkung der Inhibitoren auf das Vorliegen einer Widerstandspolarisation zu deuten. *H. F.* [VB 218]