

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. Kettenlängen-diagramme wurden nicht aufgenommen. *W. Klauditz*, Braunschweig: Die Lignine der Mittellamelle und Sekundärwand haben verschiedene biologische Aufgaben; verschiedene Reaktionen beim Sulfat- und Sulfataufschluß ist anzunehmen. *R. Bartunek*, Oberbruch: Bei Kunstfaserzellstoffen ist das Fehlen der niedermolekularen Anteile entscheidend.

H. WILFINGER, Ludwigshafen: *Harnstoffharze in der Papierindustrie*⁴⁾.

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 „Ureocoll 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 übergelenden Schwefel-Verbindungen, 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 Weiße der Zellstoffe, die eine Nachbleiche der Kunstseide unnötig macht und eine Verbesserung der Filtration bringt (die Verstopfungskonstante Kw 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 Fichtensulfatzellstoffe in Betracht, wobei die kontinuierliche Veredlung qualitätsmäßig der chargenweisen Druckveredlung 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 Sulfatzellstoffen. 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 durchgeführtem 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-Absorptionsspektren von Lignin und lignin-artigen Substanzen*.

Arbeiten anderer Autoren bestätigend, wurde bei Lignin-Lösungen in Alkohol ein Absorptionsmaximum bei 280 mμ festgestellt. Dasselbe Maximum geben aus Fruktose und Xylose hergestellte Kunstlignine sowie Furfurol 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. SCHJÄNBERG, 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:

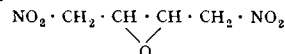
SiO ₂	42 –46%	U	0,02%
Al ₂ O ₃	12,5–14%	V	0,05%
Fe ₂ O ₃	8–9%	C	18%
MgO	0,9%	S	7%
CaO	1%	H ₂ O	1%
K ₂ O	4%	Asche	7,3%
Na ₂ O	0,4–1%	Heizwert	2100 kcal/kg

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% H₂S, das auf Schwefel verarbeitet wird. Jährlich

⁴⁾ 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 Mittellölen gewonnen. Das Restgas hat einen Heizwert von 8000 kcal/m³ und enthält noch C₂- und C₄-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 95proz. Ausbeute an Cu-haltigen Katalysatoren zu C₆- bis C₈ polymerisieren und erhält Treibstoff mit Oktanzahlen zwischen 80 und 87. Behandelt man Gasol im Gegenstrom mit 75proz. 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: CO₂ 6%, CO 0,5%, N₂ 40%, CH₄ 15%, C₂H₄ 1,5%, C₂H₆ 9,5%, H₂ 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 1/3 bis 1/2 aromatischen Charakter haben. Die schweren Öle über 300° sind reich an Aromaten, arm an Aliphaten, haben jedoch noch häufig hohen Olefinegehalt. Sie geben Transformatorenöl. Einzelne Extrakte werden zusammen mit Anteilen des Mittelloils nach einem IG-Verfahren geackert. 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% SiO₂, 15% Al₂O₃, 10% Fe₂O₃, 4% K₂O) 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 Teilvorgänge 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 Inhibitor-konzentration) 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 Stromdichtebegriffes 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: Folgt *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]