

TH. KLEINERT, Lenzing: *Neue Wege der Sulfitablaugen-verwertung.*

Die bekannte Ausfällung des Lignins aus Sulfit-Ablauge mit Kalk läßt sich gegenüber der bis jetzt bekannten Arbeitsweise vorteilhafter gestalten, wenn bei 140–150° gearbeitet wird. 60–70 % werden so in 1 h in leicht filtrierbarer Form gewonnen. $\frac{2}{3}$ des Schwefels fallen als CaSO_3 aus. Der apparative Aufwand ist wesentlich geringer als bei der Ablaugen-Eindampfung. Der Wärmeeinwand ist gleichfalls nicht hoch, da die Ablauge mit ca. 100° anfällt und die hineingesteckte Wärme wiedergewonnen und zur Spritdestillation verwendet werden kann. Die Fällungsprodukte sind als wertvolles organisches Düngemittel verwendbar. Sie wirken als basenaustauschende Kolloide, wenn sie vorher mit Säuren aktiviert werden, wobei SO_2 gewonnen werden kann. Vorteilhaft wird dazu Salpetersäure verwandt. Das entstehende $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ kann zusammen mit den organischen Kalksalzen verwendet werden.

G. JAYME und **G. WÖRNER**, Darmstadt: *Neues alkalisches Aufschlußverfahren von Pflanzenstoffen* (vorgetr. von G. Wörner).

Durch alkalischen Aufschluß von Buchenholz unter Zusatz von Natriumhypodisulfit ließen sich in hoher Ausbeute sehr feste und dabei helle und leicht bleichbare Zellstoffe gewinnen. Die lignin-frei gedachte Ausbeute und der Weißgehalt der Zellstoffe stieg mit steigendem Zusatz an Hypodisulfit. Im Gegensatz zu den normalen Sulfitzellstoffen lassen sich diese Zellstoffe ohne Chlordioxyd oder andere Spezialbleichmittel auf sehr hohe Weißgrade bleichen. Die Festigkeiten sind wesentlich höher, als sie sich bisher mit anderen Aufschlußverfahren bei Buchenzellstoffen erreichen ließen.

Aussprache:

Freudenberg, Heidelberg: Für die fragliche Verbindung sollte der in die offizielle Nomenklatur eingeführte Namen Dithionit verwendet werden. Bei den verwendeten Aufschlußtemperaturen von 180° in alkalischem Medium dürfte diese Verbindung nicht beständig sein. **Vortr.:** Nach amerikanischen Arbeiten ist das Dithionit in wäßrigem Medium bei 180° beständig. **Klauditz**, Braunschweig: Offenbar tritt nur eine Lignin-Auflösung und kein Hemicellulose-Abbau ein, ebenso wie bei der Behandlung mit Natriumchlorit. **Reiff**, Mannheim: Es ist interessant, daß ein Reduktionsmittel die gleiche Wirkung hat wie das oxydierende Chlorit. **Klauditz**, Braunschweig: Man muß annehmen, daß durch Sulfidierung des Lignins eine Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit eintritt.

R. RUNKEL, Hamburg-Reinbek: *Chemische Vorgänge bei der Erhitzung von Holz unter den Verkohlungspunkt.*

Für die bei der Erhitzung von Holz eintretenden chemischen Veränderungen ist sein Wassergehalt ausschlaggebend. Erhitzt man das Holz unter Druck ohne Substanzverlust in einer neu entwickelten Apparatur auf Temperaturen von 140–180°, so tritt unter dem Einfluß des im Holz enthaltenen Wassers zuerst eine Hydrolyse der Holzpolyosen, dann eine Kondensation ein (Thermodyn-Verfahren von **Runkel** und **Jost** DBP. 841 055). Unter Abnahme des Kohlenhydrat-Gehaltes bilden sich kunststoffartige Körper. Das Sorptions-Gleichgewicht der so erhaltenen Stoffe liegt günstiger als bei allen anderen Holzprodukten und entspricht etwa dem der Holzkohle. Alle Festigkeitswerte einschließlich des Elastizitätsmoduls steigen. Für die Plastizierung sind die Polyuronide wichtiger als das Lignin. Demgemäß werden mit Buchenholz bessere Werte erreicht als mit Fichtenholz.

K. KRATZL, Wien: *Thermische Behandlung des Holzes mit Wasser.*

In wäßrigem Extrakt von Fichtenholz konnte, im Gegensatz zu früheren Befunden von **Schütz** und **Sarten**, ohne zusätzliche saure oder alkalische Behandlung aromatisches Lignin gefunden werden. Der Nachweis gelang durch Oxydation zu Vanillin und durch Auswertung der Ultrarotspektren. Der Vergleich des Spektrums von schwingemahlenem Holz mit den Spektren von Polyfuranen einerseits und aromatisch substituierter Cellulose andererseits, ergab das Vorliegen von aromatisch substituierten Kohlenhydraten im Holz. Wird das Holz mit Wasser 20 h auf 150–200° erhitzt, so nimmt das eigentliche, zu Vanillin oxydierbare Lignin stark ab, während gleichzeitig ein methoxyl-haltiges polymeres Phenol-Produkt in erheblich größerer Menge auftritt, als dem Lignin-Gehalt des unbehandelten Holzes entspricht. Es handelt sich dabei um kondensiertes Lignin. Bei der Trockenerhitzung von isoliertem Lignin und von Holz tritt gleichfalls kondensiertes Lignin auf, aus ersterem in wesentlich größerer Menge, als aus dem Holz — ein Zeichen, daß die Kohlenhydrate das kondensationsfähige Lignin schützen.

Aussprache zu den beiden letzten Vorträgen:

Runkel, Hamburg: Diese Befunde geben eine Erklärung dafür, warum vorhydrolysiertes Holz nach dem Sulfitverfahren nicht mehr aufschließbar ist. **Sadler**, Wien: Welche Behandlungsverluste treten

bei dem Thermodyn-Verfahren ein? **Runkel**, Hamburg: Bei 180° Behandlungstemperatur beträgt die Ausbeute 95 %. **Klauditz**, Braunschweig: Wie hoch ist der Durchschnittspolymerisationsgrad der Cellulose in dem thermoplastisch behandelten Holz? Durch Zusatz von hydrolysierenden Mitteln könnte der Prozeß gesteuert werden. **Runkel**, Hamburg: Die DP-Bestimmungen sind noch in Arbeit. Bis jetzt wurden absichtlich nur die organischen Säuren im Holz zur Hydrolyse verwendet. Doch kann man auch mit Oxalsäure ausgezeichnete Effekte erreichen.

H. H. [VB 404]

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure

Garmisch-Partenkirchen 24.—27. Juni 1952

Auf der wieder außerordentlich zahlreich besuchten Versammlung wurden u. a. folgende Vorträge gehalten¹⁾:

E. HÄGGLUND, Stockholm: *Sulfitkochen mit Ablaugen-zurückführung.*

Für die Wirtschaftlichkeit der Sulfitablaugen-Eindampfung ist die Konzentration der Ablauge ausschlaggebend. Eine Erhöhung der Konzentration durch Rückführung eines Teils der Ablauge ist nur möglich, wenn die Kochtemperatur auf 115° gesenkt wird. Eine Verlängerung der Kochzeit gegenüber Kochungen mit den üblichen Höchsttemperaturen tritt nicht ein, wenn der SO_2 -Gehalt erhöht wird (z. B. auf 9,5 %). Gleichzeitig kann wegen der Pufferungskapazität der Kalksalze der Ablaugen der CaO-Gehalt der Kochsäure erniedrigt werden. Arbeitet man bei den üblichen Kochtemperaturen (ca. 135°), so werden die Kochsäuren bei Rückführung eines Teils der Ablaugen instabil infolge Anreicherung der während der Kochung gebildeten Ameisensäure, die mit schwelliger Säure unter Thiosulfat-Bildung reagiert, das sich seinerseits in Schwefel und Schwefelsäure umsetzt.

G. JAYME und **W. LICHT**, Darmstadt: *Einfluß der Sulfidität beim alkalischen Aufschluß von Buchenholz* (vorgetr. von W. Licht).

Der Natriumsulfid-Gehalt der Koehlaugen ist für die beim Sulfit-Aufschluß auftretenden unangenehmen Gerüche verantwortlich, bedingt aber andererseits eine Qualitätssteigerung der Zellstoffe gegenüber der reinen Natronkochen. Beim Aufschluß von Buchenholz ergeben sich bei 20 % Sulfidität die optimale Reißlänge, bei 17 % die optimalen Berstdruckwerte und bereits bei 5 % die optimale Forttreißfestigkeit. Bei dieser Konzentration kann bereits die maximale, lignin-frei gedachte Ausbeute erreicht werden und nahezu der maximale Weißgehalt. Ist auf Geruchsbelästigung Rücksicht zu nehmen, kann man sich demnach auf eine Sulfidität von 5 % beschränken.

H. LEUGERING, Mannheim-Waldhof: *Zur Kenntnis der Heißveredelung von Zellstoffen.*

Im Gegensatz zur Kaltveredelung, die im wesentlichen eine Lösungs-Operation ist, treten bei der Heißveredelung chemische Reaktionen ein, die vor allem an den Carbonyl-Gruppen angreifen. Die Erhöhung der α -Zahl ist bei gegebener Stoffdichte, Cu-Zahl und Behandlungstemperatur, eine Funktion der Alkalikonzentration und der Einwirkungszeit. Diese Zusammenhänge können formelmäßig dargestellt werden. Unter allen Behandlungsbedingungen beträgt der Stoffverlust das Dreifache der α -Zahl-Erhöhung. Dies hat wahrscheinlich morphologische Gründe.

Aussprache:

Klauditz, Braunschweig: Die konventionelle α -Zahl-Bestimmungsmethode erscheint zur Charakterisierung dieser Reaktionen weniger geeignet als die Bestimmung definierter Reaktionsprodukte, z. B. der gebildeten Saccharinsäuren. **F. Reiff**, Mannheim-Waldhof: Bei 80° dürften sich Saccharinsäuren nur in sehr geringer Menge bilden. **Vortr.:** Exakte kinetische Messungen sind wegen des unklaren Reaktionsverlaufs und der morphologischen Faktoren nicht möglich. **Ogait**, Aschaffenburg: Welche Ausbeuten an Edzellstoffen werden erreicht? **Vortr.:** 38–40 % bez. auf Holz. **Ogait**, Aschaffenburg: Wenn man von Zellstoffen mit höherem Polymerisationsgrad ausgeht, müßten auch höhere Ausbeuten zu erreichen sein. **Wurz**, Hinterberg: Auch bei der Celluloseäther-Gewinnung spielen morphologische Faktoren eine Rolle. Bei hochviscosen Linters sind besondere Methoden notwendig, um eine gleichmäßige Alkalisierung zu erreichen.

R. BARTUNEK, Oberbruch: *Über Umsetzung, Quellung und Lösung von Cellulose in Elektrolyt-Lösungen.*

Für das Verhalten der Cellulose in Elektrolytlösungen ist deren Struktur, wie sie sich z. B. in der Hydratbildung ausdrückt, sehr wesentlich. So tritt bei einer NaOH-Konzentration von 24 %, die dem höchsten bekannten Hydrat (7 H_2O) entspricht, d. h. mit dem Verschwinden freien Wassers, ein Wechsel im Reaktionsmechanismus des Systems Cellulose-Natronlauge-Schwefelkohlenstoff

¹⁾ Referate weiterer Vorträge s. Chem.-Ing.-Technik 24, 516 [1952].

ein, indem die Schwefelkohlenstoff-Aufnahme, die bis zu dieser Konzentration ansteigt, scharf abzufallen beginnt. Die Quellungsmaxima der Cellulose in zahlreichen Säuren, Alkalien und Salzlösungen sind an bestimmte Hydrate gebunden. Die Erforschung der Struktur dieser Lösungen, wie sie z. B. mit der Ultraspektrophotometrie möglich ist, kann neue Erkenntnisse für manche Cellulose-Reaktionen bringen.

Aussprache:

Reiff, Mannheim-Waldhof: Das Vorliegen definierter Hydrate in Lösungen kann nicht als erwiesen betrachtet werden. Vortr.: Ohne die Annahme bestimmter Assoziate können viele Vorgänge, z. B. beim Auskristallisieren, nicht erklärt werden.

H. LANG, Mannheim-Waldhof: Polymerisationsgrad und Einheitlichkeit von Holzcellulosen.

Infolge der Uneinheitlichkeit der Holzcellulosen liefern alle Molekulargewichtsbestimmungsmethoden nur Mittelwerte, die je nach der angewandten Methode verschieden sind. Aus dem Ver-

hältnis der verschiedenen Mittelwerte kann auf die Uneinheitlichkeit der Cellulosen geschlossen werden, Verteilungskurven lassen sich aber nur in Sonderfällen aus diesen Mittelwerten konstruieren. Zahlreiche Eigenschaften hängen von dem Molekulargewicht ab. Es muß aber stets geprüft werden, ob das Gewichts- oder Zahlenmittel maßgebend ist. Von letzterem hängen z. B. die Festigkeits-Eigenschaften von Folien ab. Bei Kunst- und nativen Fasern beeinflussen außer dem Molekulargewicht noch weitere Faktoren die Festigkeit.

Aussprache:

Leugering, Mannheim-Waldhof: Die Uneinheitlichkeit der Holzcellulosen kann sowohl vom Verarbeitungsprozeß herrühren wie auch in der Faser vorgebildet sein. Bandel, Kassel: Für die Verarbeitung sind Holzcellulosen mit einem höheren Anteil an Fraktionen unter DP 300 ungünstiger als solche mit geringeren niedermolekularen Anteilen. Diese Unterschiede verschwinden während der Vorreife nicht.

H. H. [VB 405]

Rundschau

Die Atomgewichte für 1952 unterscheiden sich in folgenden Elementen von den für 1949 angegebenen, wie E. Wichers vor der Atomgewichtskommission der American Chemical Society berichtet:

Aluminium	26,98	statt 26,97
Silicium	28,09	statt 28,06
Phosphor	30,975	statt 30,98
Kalium	39,10	statt 39,096
Scandium	44,96	statt 45,10
Krypton	83,80	statt 83,7
Jod	126,91	statt 126,92

Bei den nachstehenden Elementen sind die angenommenen Atomgewichte nicht völlig sicher:

Kohlenstoff	12,010	vermutlich 0,001 % zu niedrig
Stickstoff	14,008	vermutlich 0,0005 % zu hoch
Natrium	22,997	vermutlich zwischen 22,990 und 22,994
Mangan	54,93	vermutlich 0,01 % zu niedrig
Terbium	159,2	bester Wert bei 158,9
Thulium	169,4	bester Wert bei 169,0
Gold	197,2	bester Wert bei 197,0
Iridium	193,1	bester Wert bei 192,2

Die „Atomgewichte“ der künstlichen Elemente und Transurane sind:

95 Americium	243	93 Neptunium	237
85 Astatin	210	94 Plutonium	242
97 Berkelium	245	61 Prometium	145
98 Californium	246	43 Technetium	99
96 Curium	243		
87 Francium	223		

(J. Amer. Chem. Soc. 74, 2447 [1952]). — J.

(591)

Über eine neue Darstellungsweise des Kupferwasserstoffs CuH berichten E. Wiberg und W. Henle. Man versetzt eine Lösung von Kupfer(I)-jodid in Pyridin mit einer ätherischen Lösung von Lithium-aluminiumhydrid in absolutem Pyridin und läßt die blutrot gewordene Lösung 4–6 h stehen. Der nach der Gleichung $4 \text{ CuJ} + \text{LiAlH}_4 = \text{LiJ} + \text{AlJ}_3 + \text{CuH}$ entstehende Kupferwasserstoff wird durch Ausfällen der zentrifugierten Lösung mit Äther gewonnen. Er wird noch zwei- bis dreimal aus Pyridin-Lösung durch Äther umgefällt und ist dann rein, ein hellrotbraunes Pulver, das in Farbe, Zusammensetzung und Zersetzungstemperatur (60°) mit den entsprechenden Eigenschaften des aus wäßriger Lösung durch Reduktion von Kupfer(II)-Sulfat mit Hypophosphit oder -sulfid erhältlichen Kupferhydrid übereinstimmt, aber wasserfrei ist, so daß es Benzoylchlorid zu Benzaldehyd reduziert, während mit dem wasserhaltigen Benzoessäure entsteht. (Z. Naturforsch. 7b, 250 [1952]). — J.

(583)

Eine Methode zur Identifizierung von Ortho-, Meta- und Pyrophosphat auf Papierchromatogrammen geben T. Ando, J. Ito, S. Ishi und T. Soda an. Etwa 0,005 ml 0,1 M Lösungen der drei Phosphate werden auf Filterpapier-Streifen bei 25–30° in Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 5) als Solvens chromatographiert und dann mit einer Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure besprengt. Nach dem Trocknen besprüht man mit einer Benzidin-Essigsäure-Lösung und neutralisiert in Ammoniak-Atmosphäre. Die Phosphate lassen sich leicht voneinander durch ihre Färbung und Rf-

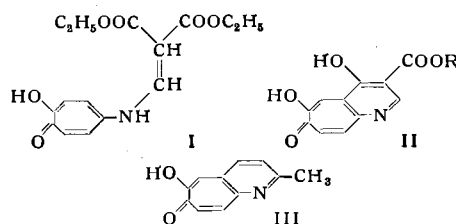
Werte unterscheiden und auch durch die farblosen Zonen, die stets zwischen ihnen entstehen:

Verbindung	R _F -Wert	Farbe
Orthophosphat	0,21	blau
Pyrophosphat	0,15	purpur-rot
Metaphosphat	0,0	blau

Arsenat und Nitrat stören die Identifizierung nicht. (Bull. Chem. Soc. Jap. 25, 78 [1952]). — J.

(588)

Heterocyclische Tropolon-Derivate, Pyridotropolone, wurden von R. Slack und C. F. Attridge dargestellt. γ -Aminotropolon kann nach dem Verfahren von Gould und Jacobs (1939) oder nach der Doebner-Millerschen Reaktion leicht in substituierte Pyrido-Verbindungen übergeführt werden. Das Amin gibt mit Äthoxy-methylenmalonestern bei 130° γ -(β' - β' -Dicarbäthoxy-vinylamino)-tropolon (I) (Fp 174°), das thermisch unter Äthanol-Abspaltung in β , γ -(3-Carbäthoxy-4-oxo-5:6-pyrido)-tropolon (II, R = C₂H₅) übergeht (87 % Ausbeute, Zers. > 260°, gelbe Prismen). Säurehydrolyse von II führt in 93 % Ausbeute zur entspr. Säure (Zers. > 280°). Ähnlich gibt γ -Aminotropolon mit Acetaldehyd in Gegenwart von HCl β , γ -(2-Methyl-5,6-pyrido)-tropolon (III, gelbe Prismen, Fp 198°; Methyläther, farblose Nadeln, Fp 175°).



(Chem. a. Ind. 1952, 471). — Ma.

(595).

Die Synthese der Sedoheptulose und damit deren endgültigen Strukturbeweis als D-Altroheptulose beschreiben M. L. Wolfson, J. M. Berkebile und A. Thompson. Das Cadmiumsalz der D-Altronsäure wurde acetyliert und das nicht kristallisierende D-Altronsäure-pentaacetat mit Thionylchlorid in das ebenfalls sirupöse Chlorid übergeführt. Durch Umsetzen mit Diazomethan erhält man 1-Diazo-1-desoxy-keto-D-altroheptulose-pentaacetat, das mit Kupferpulver in Eisessig gekocht wird: Es entsteht Keto-D-altroheptulose-hexaacetat und beim 3-stündigen Kochen mit n HCl der freie Zucker, der aus Alkohol in großen Platten kristallisiert, Fp und Misch-Fp 100–102°. Durch diese eindeutige, auf bekannten Reaktionen beruhende Darstellung ist der Zucker in guter Ausbeute erhältlich. In der Natur findet er sich in der Fettehenne Sedum und scheint in phosphorylierter Form ein frühes Produkt der Photosynthese zu sein. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 2197 [1952]). — J.

(600)

Eine neue Ausführung der Beckmannschen Umlagerung geben E. C. Horning und V. L. Stromberg an. Die Reaktion besteht in der Umwandlung von Oximen in Amide in Gegenwart wasserabspaltender Protonendonatoren. Erhitzt man 2 g des Oxims mit 60 g Polyphosphorsäure 10 min auf Temperaturen zwischen 100 und