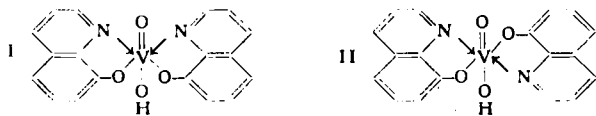


Hydroxyl aus der violetten Form des Hydroxo-oxo-di-(8-oxychinolino)-vanadin(V). Dieses bildet sich aus 8-Oxychinolin und



Natriumvanadat bei p_H 4,2 über die Stufe eines mono-Natrium-dichinolyl-ortho-vanadates⁷⁾. Der violette und der rote Durchdringungskomplex stehen zueinander im Verhältnis einer trans-syn-syn Form (I) zur trans-anti-anti Form (II).

—B. [VB 593]

Technical Section Canadian Pulp and Paper Association

Montreal, 27. bis 29. Januar 1954

In den Vorträgen wurden neben der Grundlagenforschung im wesentlichen Probleme des Holzaufschlusses, der Zellstoffbleiche, der Papierherstellung und der damit zusammenhängenden technischen Prozesse behandelt. Einige spezielle Vorträge betrafen die Koherkorrosionen beim alkalischen Aufschluß, die Sulfitablaugen-Eindampfung und -Verbrennung, sowie verschiedene Test- und Kontrollmethoden. Der größte Teil der Vorträge wird ungekürzt 1954 im „Pulp and Paper Magazine of Canada“ veröffentlicht werden.

W. H. RAPSON, Toronto: *Kontinuierliche Herstellung von Chlordioxyd.*

Es werden weitere Verbesserungen der durch U.S.-Patente 2598087, 2481240, 2481241 geschützten Verfahren (Canadian International Paper Co) mitgeteilt. Der bei der Chlordioxyd-Abspaltung aus Chlorat mit Schwefeldioxyd gebildeten Schwefelsäure kommt für den Reaktionsablauf besondere Bedeutung zu. Im Gegensatz zu anderen bekannten Verfahren erübrigt sich ein Schwefelsäure-Zusatz.

C. B. PURVES, Montreal: *Einwirkung von Chlordioxyd auf Lignin und Modellsubstanzen.*

In Analogie zu den technischen Bleichvorgängen wird die Einwirkung von Natriumchlorit sowie Chlordioxyd auf Methoxyhydrochinon, Vanillin, Acetylvanillin, Veratrumaldehyd, mehrwertige Phenole und Perjodatlignin in verschiedenen p_H -Bereichen näher untersucht. Bei niederen p_H -Werten und gewöhnlicher Temperatur wird Methoxyhydrochinon sowohl vom Chlorit als auch vom Chlordioxyd zum gelben Chinon oxidiert. Bei steigendem p_H ergeben sich jedoch erhebliche Unterschiede in der Oxydation mit Chlorit bzw. Chlordioxyd. Im ersteren Falle bildet sich 4,4'-Dimethoxydichinon. Bei Vanillin ist bei p_H 6 die Oxydation durch Chlorit gering, die durch Chlordioxyd beträchtlich. Das Oxydationsprodukt war im p_H -Bereich von 4 bis 5 in beiden Fällen ein Dioxyvanillin. Bei p_H 3 und darunter gab Vanillin eine phenolische Substanz, bei der die Aldehyd-Gruppe in eine Carboxyl-Gruppe umgewandelt war. Veratrumaldehyd wird bei p_H 2,5 und gewöhnlicher Temperatur von Chlordioxyd nur wenig angegriffen, bei p_H 1 wird pro Mol 1 Mol verbraucht. Es bildet sich Veratrumäure. Der acetylierte Aldehyd gibt die acetylierte Säure. Bei p_H 1 zeigt sich rasche Bildung von 6-Chlor- und 5,6-Dichlor-vanillinsäure. Mehrwertige Phenole werden in niederen p_H -Bereichen sowohl vom Chlorit als auch vom Chlordioxyd angegriffen, in höheren im wesentlichen nur vom Chlordioxyd. N. Levitin und N. Thompson haben die Einwirkung von Chlorit und Chlordioxyd auf Fichten-Perjodatlignin untersucht. Chlordioxyd oxidiert rascher und unter wesentlich geringerem Verbrauch zu einer Lösung des Lignins. Das Lignin zeigt mehr das Verhalten eines Phenoläthers als das eines freien Phenols. Es scheint, daß auch in der Chlorit-Oxydation das wirksame Agens Chlordioxyd ist. Die Chlordioxyd-Oxydation des Lignins zeigte sich als p_H -unabhängig. Durch fraktioniertes Lösen wurden die Fraktionen A, B und C des Oxyglignins erhalten. Fraktion A enthält zusätzliche phenolische Hydroxyl-Gruppen, die in den stärker oxidierten Fraktionen B und C zerstört erscheinen und zwar unter Ausbildung stark saurer Carboxyl-Gruppen. Der Methoxyl-Gehalt in Fraktion B ist vermindert, in Fraktion C fast gänzlich eliminiert. Die Fraktionen B und C zeigten sich gegenüber Alkali unbeständig und gaben stark gefärbte Lösungen. Die UV-Spektren zeigen bei den Oxygligninen ein Verschwinden der für normales Lignin charakteristischen Absorption im Bereich von 280 m μ . Dieser Befund ist praktisch wichtig, denn er zeigt, daß die Bestimmung des Restlignins durch UV-Absorption bei mit Chlorit oder Chlordioxyd gebleichten Zellstoffen ungeeignet ist.

R. M. DORLAND, R. A. LEASK und J. W. McKINNEY, Saulte Ste. Marie: *Neutraler Sulfitaufschluß von Harthölzern.*

Der „Semichemical“-Aufschluß von Aspenholz und Hartholzmischungen (Hackspäne) mit neutralem Natriumsulfit wurde näher untersucht. Beim Aspenholz fallen die Ausbeuten mit zunehmender Kochdauer, werden aber durch steigende Chemikalienkonzentrationen nicht wesentlich beeinflusst. Die Permanganat-Zahlen nehmen mit zunehmender Aufschlußzeit und Chemikalienkonzentration ab. Die Berstzahl zeigt ein Maximum bei einer Natriumsulfit-Konzentration von 20 % bezogen auf Holz, während die Reißfestigkeit gleichzeitig ein Minimum zeigt. Hartholzmischungen ergaben ähnliche Resultate, etwas höhere Ausbeuten und Permanganat-Zahlen bei geringerem Weißgrad.

F. G. HURTUBISE, Hawkesbury: *Chlordioxydaufschluß von Jack Pine- und Black Spruce-Hackspänen.*

Der Verlauf des Aufschlusses ist im wesentlichen vom Eindringen des Chlordioxydes in die Hackspäne abhängig. Dünne Black Spruce-Hackspäne ergaben in einem Arbeitsgang in hohen Ausbeuten weiße Zellstoffe, die praktisch frei von Lignin und Harz waren. Der Pentosan-Gehalt solcher Zellstoffe liegt bei etwa 10 %. Der hohe Chlordioxyd-Verbrauch von etwa 50 % bezogen auf Holz ermöglicht zur Zeit keine wirtschaftliche Anwendung.

G. GAVELIN, Quebec City: *Der Einfluß von Gasblasen auf die Eigenschaften von Fasersuspensionen.*

Der Einfluß von Luft im Stoff auf Blattbildung und Papierqualität unter technischen Bedingungen mit und ohne Stoffentlüftung ist bereits von R. D. Duncan und Mitarbeitern untersucht worden. Dieser Vortrag beschäftigt sich mit dem Einfluß auf die Entwässerung auf den Sieben und Saugpressen. Die im Stoff als dreiphasiges System enthaltenen Gasblasen gehören zwei Gruppen an und zwar verhältnismäßig großen und leicht entweichenden Blasen mitgerissener Luft einerseits und kleinen an den Fasern fest haltenden kleinen Gasbläschen andererseits, die aus ihren Lösungen in den Stoffsuspensionen entwickelt werden und die als Restgas bezeichnet werden. Die Entwicklung der Restgasbläschen hat ihre Ursache in auftretenden Übersättigungen und wird beeinflusst durch Oberflächenspannung und vorhandene hydrophobe Partikel. Je stärker wasserabweisend die Faseroberflächen sind, umso geringer ist der zur Blasenbildung nötige Druckunterschied zwischen gelöster und gasförmiger Phase. Feine Blasen bilden sich, wenn übersättigte Gaslösungen mit den Fasern in Berührung kommen, z. B. beim Verdünnen von Fasersuspensionen. Es trifft dies besonders für mit Harz und Aluminiumsulfat geleimten Stoff zu, dessen wasserabstoßende Eigenschaften stark erhöht sind. Die feinen Bläschen des Restgases in Fasersuspensionen mit niederm p_H enthalten erhebliche Mengen CO_2 . Unter den gelösten Gasen erreicht CO_2 den höchsten Grad an Übersättigung und leitet daher die Blasenbildung ein. Die feinen Bläschen des Restgases beeinflussen das Verhalten der Fasersuspensionen in mehrfacher Hinsicht: 1.) Sie beeinflussen das spez. Gewicht der Fasern und damit die Sedimentation derselben. 0,1 % Restgas in technischen Stoffsuspensionen entspricht volumemäßig etwa 25 % des Faser-volumens. 2.) In den Faserflocken berühren einzelne Bläschen zwei und mehrere Einzelfasern, die auf diese Weise zusammengehalten werden, wobei die auftretenden Kräfte der Oberflächenspannung entsprechen. 3.) Bei der Blattbildung erschweren die in den Kapillaren zwischen den Einzelfasern fest sitzenden Gasbläschen die Entwässerung und bedingen Ungleichmäßigkeiten, die besonders bei Druckpapieren unerwünscht sind. Die Versuche wurden mit dem Entwässerungsprüfgerät von Iverson bzw. mit einem eigens für technische Stoffsuspensionen entwickelten Gerät ausgeführt.

A. A. ROBERTSON und S. G. MASON, Montreal: *Über Flockung in fließenden Zellstoffsuspensionen.*

Es wurde die Flockung in fließenden Zellstoffsuspensionen von 0,1 bis 0,7 % Fasergehalt in einem Glasrohr (Durchmesser 22 mm, Länge 1828,8 mm) bei Fließgeschwindigkeiten bis zu 3,5 m/sec untersucht. Die Intensitätsschwankungen eines quer zur Fließrichtung durch die Fasersuspension fallenden Lichtstrahles wurden in einem speziellen Gerät bestimmt. Aus den Messungen wurden zwei Parameter abgeleitet, und zwar für die Änderung der Lichtintensität als Maß der Teilchengröße und für die Anzahl der Intensitätsschwankungen (Abweichungen vom Mittelwert) als Maß für die Flockenzahl. Mit steigender Geschwindigkeit ergeben sich zwei Übergangsgebiete, wovon das untere jenes Grenzgebiet darstellt, in dem über den ganzen Strömungsquerschnitt mit Ausnahme einer sehr kleinen Randzone annähernd gleiche Fließgeschwindigkeit herrscht, während im oberen bereits im ganzen Strömungsquerschnitt ein Geschwindigkeitsgradient auftritt. Im Zwischengebiet herrscht „gemischte“ Strömung. Bei steigenden

Strömungsgeschwindigkeiten über jene des unteren Übergangsbereiches hinaus und bei abnehmenden Faserkonzentrationen zeigt sich ein fortschreitender Rückgang der Flockung.

I. STRELIS und H. V. GREEN, Montreal: *Verbesserte Technik für die Photomikroskopie von Zellstoff- und Papierfasern.*

Durch besondere Kombination an sich bekannter Methoden ist eine Präpariertechnik entwickelt worden, die die Herstellung von Dauerpräparaten mit besonders guter Unterscheidung von Struktureinheiten ermöglicht. Ein Tropfen der wässrigen Fasersuspension wird auf einen Objektträger gebracht und dieser sodann zur Fixierung der Fasern getrocknet. Es folgt ein Färben in bestimmten Farbstofflösungen und anschließend ein Auswaschen des Farbstoffüberschusses zuerst mit Wasser, dann mit 95-proz. Alkohol, der gleichzeitig der Entwässerung dient. Das Präparat wird schließlich in Terpeneol gereinigt, abtropfen gelassen, mit einem Tropfen Terpeneol-Balsam und einem Deckglas bedeckt und an staubfreiem Ort trocknen gelassen. Die Photomikroskopie gelingt mit Hilfe von Farbfiltern. Komplementäre Farbfilter erhöhen den Kontrast, Farbfilter gleicher Farbe heben die Details hervor. Besondere Effekte werden mit Mischfarben-Filtern erzielt.

S. M. CHAPMAN, Montreal: *Der Chapman Druckglätteprüfer.*

Während des Druckvorganges erhält das Papier eine erhöhte Glätte, wodurch die Druckbarkeit verbessert wird. Ein mit Lichtreflektion arbeitendes optisches Gerät wurde entwickelt, bei dem die Papieroberfläche mit bestimmtem Druck gegen das glatte Prisma der Apparatur gedrückt wird, und das eine Differenzierung zwischen dem direkt und dem durch die Luft (Unebenheiten) reflektierten Licht gestattet. Als Druckglätte wird jener Teil der Papieroberfläche bezeichnet, der in direktem Kontakt mit einer glatten Oberfläche gebracht werden kann, bei Anwendung eines beim Bedrucken üblichen Druckes. Die erhaltenen Prüfwerte stehen in guter Übereinstimmung mit der praktisch ermittelten Druckbarkeit von Papieren. **K. [VB 556]**

Deutsche Gesellschaft für Holzforschung

Bad Homburg v. d. H. am 27. April 1954

R. WALTER, Troisdorf: *Über moderne Kunstharzleime für die Holzverleimung und Ausblicke auf neue Möglichkeiten für die Holzverleimung durch Einsatz neuester Kunststoffe.*

Während normale Polyamide keine Leime sind, stellen an N-Atom alkoxymethylierte Polyamide¹⁾ (z. B. das N-Isobutoxymethylpolyhexamethylen-adipamid) in Wasser/Alkohol-Lösungen mit Maleinsäure als Katalysator in Kälte und Wärme ausgezeichnete Lagenholzleime dar, die sich durch hohe Fugenelastizität auszeichnen. Das gleiche gilt für die Chloropren (Neopren, GR-M)-Kleber, bei denen sich die mit Triisocyanaten vulkanisierenden Typen durch hohe Wärmebeständigkeit auszeichnen; soweit Leime der letzten Gruppe nicht vernetzt werden, kommen sie lösemittelhaltig als Druckkleber in Betracht, sind jedoch nur bis 80–100 °C wärmefest. Um die durch saure Härter verursachten Holzfaserschädigungen²⁾ bei kalthärtenden Phenolharzen auszuschalten, sollte die meist als Härter verwendete p-Toluolsulfonsäure möglichst rein sein, um die Gefahr, daß andere saure Bestandteile durch Diffusion abwandern, zu verringern. Sog. „Fangsubstanzen“ (basisch reagierend, z. B. Äthylurethan, ε-Caprolactam) als Vorstrich oder in die Phenolharzleime eingearbeitet, verringern zwar die Säureschäden, senken aber die Leimfestigkeiten. Hochtragende Bauelemente im Freien sollten daher bis auf weiteres mit Resorcinharzleimen verleimt werden³⁾. Wegen der Reaktionsfähigkeit des Resorcins würde die Härtung zu schnell verlaufen, wollte man ein dem normalen Phenolharz nachgebildetes Harz benutzen. Man verwendet vielmehr ein Zweikomponentensystem, deren eine Komponente einen Überschuß, die andere einen Untersehuß an Formaldehyd aufweisen. Durch Mischung vor Gebrauch wird das richtige Reaktionsverhältnis hergestellt. Resorcinharzleim: Topfzeit bei 20 °C: 4 h, Härtezeiten: bei 18 °C 24 h, bei 65 °C 20 min; pH : 6,5–7,2.

Zur Elastifizierung von Phenolharzleimen werden in USA p-Diisobutylphenol, Anacardol und 3,5-Dimethylphenol gebraucht. Grundsätzlich sind alle in m- oder p-Stellung mit Kohlenwasserstoffketten besetzte Phenole geeignet, da dann die chemische Vernetzung nicht so weit getrieben wird wie beim reinen Phenolharz. — Polyesterurethan-Leime basieren auf einem aus Trime-

thylolpropan mit Adipinsäure und/oder Phthalsäure gebildeten Alkydharz, dessen Zusammensetzung die Elastizität der Endprodukte reguliert. Umsatz der in Alkydharz enthaltenen endständigen OH-Gruppen mit Diisocyanaten (bes. Toluylendiisocyanat oder sein weniger flüchtiges Umsetzungsprodukt mit Trimethylolpropan) führt zur Härtung. Wenn das erwähnte Alkydharz eine mittlere oder hohe Säurezahl aufweist, lassen sich Leime herstellen, die in der Leimfuge schäumen. Polyesterurethan-Leimfugen sind sehr zäh-elastisch und halten hohe mechanische Schwingungsbelastung aus. **IV. [VB 559]**

4. Holzschutztagung Deutsche Gesellschaft für Holzforschung

Berlin-Dahlem am 2. und 3. Juni 1954

Die Deutsche Gesellschaft für Holzforschung veranstaltet alle 2 Jahre eine Holzschutztagung. Aus den Vorträgen der vierten Nachkriegstagung seien genannt:

W. P. K. FINDLAY, Princes Risborough (England): *Moderräude, Holzzersetzung durch niedere Pilze.*

Die Oberfläche von Holz, welches Witterungseinflüssen ausgesetzt ist, zeigt mitunter eine Erweichung durch bestimmte Cellulose-zerstörende *Ascomyceten*. Im Gegensatz zu den *Basidiomyceten* können die Hyphen dieser Pilze die sekundären Zellwände der Länge nach durchdringen und so innerhalb der Zellwände Hohlräume erzeugen. Der Befall durch *Ascomyceten* ist dort von wirtschaftlicher Bedeutung, wo trotz bestehender Feuchtigkeit die *Basidiomyceten* ungünstige Lebensbedingungen vorfinden wie z. B. im Rieselwerk von Kühltürmen oder aber bei Holz, welches mit Holzschutzmitteln getränkt ist, die zwar für die holzerstörenden *Basidiomyceten* ausreichend toxisch sind, die Entwicklung der *Ascomyceten* jedoch nicht verhindern können. Vortr. konnte an Laboratoriumsversuchen nachweisen, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit von Buchenholz durch Zusatz von Stickstoff und Kaliumphosphaten wesentlich beschleunigt wird. Daher findet man diese Fäulnisart besonders an Holz, welches mit der Erde in unmittelbarer Berührung ist.

H.-J. TILLMANN, Hann.-Münden: *Über die Pilzresistenz von Kiefern- und Eichenkernholz.*

Aus früheren Arbeiten von Rennerfeldt und Gäumann war bekannt, daß Pinosylvinsäure und Tujaplicinsäure an der natürlichen Resistenz von Kernhölzern nachweislich beteiligt sind. Bei Versuchen mit Kiefern- und Eichenkernhölzern stellte Vortr. fest, daß bei Kiefer das innere Kernholz resistenter gegen Pilze ist als das äußere, während bei Eiche das äußere Kernholz pilzfester ist als das innere.

A. BURO, Berlin-Dahlem: *Die Wirkung von Hitzebehandlungen auf die Pilzresistenz von Kiefern- und Buchenholz.*

Die an kleinen Proben aus Kiefern- und Buchenholz angestellten Versuche dienen zur Klärung der Frage, inwieweit die Widerstandsfähigkeit so behandelte Hölzer gegen den Angriff durch holzerstörende Pilze beeinflußt wird. Wird Holz höheren Temperaturen längere Zeit hindurch ausgesetzt, so wird seine Widerstandsfähigkeit gegen Pilzangriff erhöht. Bei etwa 250 °C wird eine Schrumpfung des Holzes gefunden. Eine Steigerung der Resistenz konnte festgestellt werden bis zu 8–10 % Gewichtsverlust infolge Temperaturbehandlung. Bei Gewichtsverlusten über 10 % stieg die Resistenz nicht weiter an.

BRUNO SCHULZE, Berlin-Lichterfelde: *Zur Frage des Nachweises anorganischer Fluor-Verbindungen im Holz unter Berücksichtigung der praktischen Bedürfnisse.*

Vortr. vertrat die Ansicht, daß bei der Prüfung der Eindringtiefe mit Alizarin-Zirkon-Lösung das unterschiedliche Verhalten der Fluoride vernachlässigt werden könne. Lediglich beim Nachweis von Mindestmengen im Holz sei eine Berücksichtigung dieses verschiedenen Verhaltens notwendig. Für die quantitative Fluor-Bestimmung eignet sich besonders die von Schuch in den Holzschutz eingeführte maßanalytische Fluor-Bestimmung nach Willard und Winter, jedoch kommt diese nur in vereinzelt Fällen für praktische Kontrollmaßnahmen in Frage.

E. RENNERFELDT, Stockholm (Schweden): *Prüfung der pilzwidrigen Wirksamkeit mit verschiedenen Laboratoriumsverfahren.*

Das schwedische Holzforschungs-Institut unternahm vergleichende Versuche mit Salzen und Ölen nach verschiedenen Laboratoriumsprüfmethoden. Die Giftwirkung auf verschiedene Pilze wurde teils mit der Agar-Röhrchen-Methode, teils im Holzklotzchen-

¹⁾ US.-Pat. 2502340 und 2542288.

²⁾ K. Egner, Holz-Zbl. 73, 1415/17 u. 1857/58 [1952]; 79, 1676/81 [1953]; 80, 111/14 [1954].

³⁾ P 700/701, Dynamit-A.G., Troisdorf.