

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

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

Durch besondere Kombination an sich bekannter Methoden ist eine Präparietechnik entwickelt worden, die die Herstellung von Dauerpräparaten mit besonders guter Unterscheidung von Strukturinzelheiten 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 die Entwässerung dient. Das Präparat wird schließlich in Terpineol gereinigt, abtropfen gelassen, mit einem Tropfen Terpineol-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 erreicht.

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 Kunstharszeime für die Holzverleimung und Ausblicke auf neue Möglichkeiten für die Holzverleimung durch Einsatz neuester Kunststoffe.

Während normale Polyamide keine Leime sind, stellen am N-Atom alkoxylierte Polyamide¹⁾ (z. B. das N-Isobutoxymethyl-polyhexamethylen-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-Toluolsulfosäure 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: Topzeit bei 20 °C: 4 h, Härtzeiten: 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-

¹⁾ U.S.-Pat. 2502340 und 2542288.

²⁾ K. Egner, Holz-Zbl. 78, 1415/17 u. 1857/58 [1952]; 79, 1676/81 [1953]; 80, 111/14 [1954].

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

thylolpropan mit Adipinsäure und/oder Phthalsäure gebildeten Alkydharz, dessen Zusammensetzung die Elastizität der Endprodukte reguliert. Umsatz der in Alkydharz enthaltenden endständigen OH-Gruppen mit Diisocyanaten (bes. Toluylen-diisocyanat 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.

W. [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): Moderfäule, Holzzerersetzung 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 holzzerstörenden *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. TILLMANS, Hann.-Münden: Über die Pilzresistenz von Kiefern- und Eichenkernholz.

Aus früheren Arbeiten von *Rennerfelt* und *Gäumann* war bekannt, daß Pinosylvin und Tujaplicin 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 dienten zur Klärung der Frage, inwieweit die Widerstandsfähigkeit so behandelter Hölzer gegen den Angriff durch holzzerstörende 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 vereinzelten Fällen für praktische Kontrollmaßnahmen in Frage.

E. RENNERFELT, 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 Holzklötzen-

Verfahren nach DIN 52176 und teils nach der *Leutritzschen* Erdmethode ermittelt. Das unimprägnierte Holz zeigte bei Fäulnisversuchen mit Holzklötzen nach der *Leutritzschen* Erdmethode einen größeren Gewichtsverlust als nach der DIN-Methode. Die Grenzwerte waren bei teerölimprägnierten Klötzen bei Anwendung der Erdmethode höher als bei der DIN-Methode. Bei Salzen waren die Grenzwerte etwa gleich.

Bei der Diskussion über die Eignung der einzelnen Prüfmethoden wurde darauf hingewiesen, daß die *Leutritzsche* Erdmethode insofern nur schwer vergleichbare Ergebnisse bringen kann, als bei den einzelnen, über die ganze Welt verteilten Instituten die jeweils verwandte Erde zu viel unbekannte Eigenschaften mit sich bringt, so daß nach wie vor die deutsche DIN-Methode trotz aller ihr anhaftenden Mängel als die z. Zt. bestmögliche der Pilzprüfungen bezeichnet wurde. Vortr. wies darauf hin, daß aller Voraussicht nach auch die amerikanischen Prüfstellen nunmehr die Agar-Methode verlassen werden und die Klötzen-Methode nach den deutschen DIN-Normen übernehmen wollen.

K. MACHENS, Darmstadt: *Erste Ergebnisse der Mastenbeobachtungen nach dem Kriege.*

Die bisher veröffentlichten Ergebnisse der Mastenbeobachtung (*Christiani, Winnig*) bei der Deutschen Reichspost stellten statistisch die Ausfälle ganzer Mastenjahrgänge fest. Durch Kriegseinwirkung sind fast sämtliche Unterlagen verloren gegangen, so daß man sich seit 1945 an die am Mast selbst befindlichen Angaben (Nägel) halten muß. Die Bundespost hat eine Mastenabgangskartei eingerichtet, die im Lochkartenverfahren ausgewertet wird. Sie berücksichtigt Einflüsse des Standortes, Abmessungen, Holzart und Bodenart sowie die Imprägnierung. Für 1950 (2. Halbjahr) bis 1952 wurde umfangreiches Zahlenmaterial vorgelegt. Vortr. kommt zu dem Ergebnis, daß, wenn man die mittlere Lebensdauer eines Mastes in Jahren nicht mehr als Konstante, sondern als Veränderliche betrachtet, in gewisser Hinsicht die früher errechneten Ergebnisse nicht mehr mit den heute übermittelten übereinstimmen. So konnten bei den Lebensdauern teerölimprägnierter Masten, wie sie bei früherer Statistik ermittelt wurden, heute nicht mehr bestätigt werden.

K. LANG, Frankfurt/M.: *Bericht über das Versuchsprogramm des Westeuropäischen Instituts für Holzimprägnierung.*

Das Westeuropäische Institut für Holzimprägnierung in Den Haag ist eine Organisation, in der vorwiegend teerölverarbeitende Imprägnieranstalten aus 12 westeuropäischen Ländern vertreten sind. Das Institut hat mit einem Großversuch begonnen, bei dem 360 Eisenbahnschwellen aus Buchenholz und 480 Masten aus Kiefernholz untersucht werden. Diese Versuchshölzer werden in Schweden, Frankreich und Deutschland unter Praxisbedingungen eingebaut werden. Die letzten Ergebnisse werden voraussichtlich erst in 50 Jahren vorliegen.

W. SANDERMAN, Reinbek: *Chemismus der Fixierung von U- und UA-Salzen.*

Bei der Verwendung von Alkalifluorid / Alkalibichromatgemischen (U-Salze) sowie Alkalifluorid / Alkalibichromat / Alkalarsenat-Gemischen (UA-Salze) in der Holzschutztechnik werden Bichromate durch die Holzsubstanz reduziert zur grünen Chrom-Stufe. Gleichzeitig bilden sich schwerlösliche Chromverbindungen, z. B. Chromkryolith ($\text{Na}_2(\text{CrF}_5\text{H}_2\text{O})$), die eine Schutzwirkung gegen holzzerstörende Pilze besitzen und schwerauslaugbar sind. Vortr. untersuchte nun näher das Reduktionsvermögen des Holzes, insbes. die verschiedenen Holzhaltsstoffe auch bei verschiedenen Temperaturen. Es wurde gefunden, daß für die Reduktion des Bichromates und somit für die Fixierung des Fluorids das Lignin verantwortlich zu machen ist. An Modellversuchen mit reinem Lignin, mit Diazomethan methyliertem Lignin und Holzmehl sowie verschiedenen Lignin-Modellsubstanzen wies Vortr. nach, daß die phenolische OH-Gruppe des Lignin die Reduktion des Bichromates und somit die Fixierung der U- und UA-Salze verursacht. Wie zu erwarten, wurde eine starke pH -Abhängigkeit der Fixierung beobachtet.

A. SIMON und *E. BAUMGÄRTEL*, Dresden: *Zur Kenntnis des violetten und grünen Chrom-orthoarsenats und die Bildung von Arsenatokomplexen des Chroms im sauren Medium¹⁾.*

Vortr. fanden, daß bei der Holzimprägnierung mit „U“- bzw. „UA“-Salzgemischen die Auslaugbarkeit des Fluorids in Gestalt des Chromkryoliths $\text{Na}_2(\text{CrF}_5\text{H}_2\text{O})$ durch gleichzeitig gebildetes Chromarsenat erniedrigt wird. Die Annahme, daß aus diesen beiden Salzen neue Verbindungen höherer Ordnung gebildet würden, bestätigte sich nicht. Während der Nachweis der Einzel-Ionen im Holz keine Schwierigkeiten bereitet, ist Chromkryolith

nur physikalisch nachweisbar. Der Nachweis des Chromarsenats im Holz gelingt nicht. Aus diesem Grunde wurden Entstehungsbedingungen und die Zusammensetzung des Systems Chrom^{III}/Arsenat näher untersucht. Die Zusammensetzung eines grauvioletten und grünen Chrom^{III}-arsenats wurde beschrieben. Weitere Versuchsreihen beschäftigten sich mit der Frage, ob unter den beim Holzschutz üblichen Bedingungen noch andere Bodenkörper durch Variation der Konzentrationsverhältnisse und der Art des Arsens entstehen können. Es konnten keine weiteren definierten Chromarsenate gefunden werden. Das grüne Arsenat erwies sich als amorphe hochmolekulare Verbindung, die Arsensäure und Alkaliarsenate stark absorbiert.

Weiterhin ergab sich eine sehr starke pH -Abhängigkeit der Chrom(III)-arsenat-Bildung. Chrom(III)-Salze bilden Chrom(III)-arsenat mit prim. Arsensäure erst bei sehr großen Überschüssen, mit sek. erst bei einem Überschuß von ca. 30–40 % und mit tert. Arsensäure bei 80–90 % der stöchiometrischen Menge. Noch weitere Erhöhung des sek. oder tert. Arsens führen dann zur Bildung von Chrom(III)-hydroxyd. —TSH. [VB 577]

Hauptversammlung der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure¹⁾

vom 22. bis 25. Juni 1954 in Baden-Baden

W. KOBELITZ, Köln-Weidenpesch: *Die Bedeutung der Gitterstruktur im Celluloseanthogenat für Lösungszustand und Lösungsmechanismus bei der Viscose.*

Die Reaktion der Natriumcellulose mit Schwefelkohlenstoff stellt eine Schichtgitterreaktion dar, bei der sich die Natriumxanthogenat-Gruppe zwischen die schichtartigen Gitterebenen einschiebt, wobei sich nur der Abstand der Gitterschichten verändert. Es wurde festgestellt, daß dieser Netzebenenabstand des Xanthogenats den Zustand und den Mechanismus der Auflösung des Xanthogenats zur Viscose bestimmen (gemessen als Viscosität und Filterwert). Durch Vorversuche wurde der Einfluß des NaOH- und des CS_2 -Gehaltes auf den Lösungszustand ermittelt. Das Minimum der Viscosität, das man bei einem bestimmten NaOH-Gehalt findet, fällt weg, wenn man nur das nicht durch CS_2 gebundene Natriumhydroxyd als Variable benutzt.

Beim Altern des Xanthats verschwinden Xanthogenat-Gruppen; der Netzebenenabstand bleibt aber erhalten, wie Röntgenuntersuchungen zeigten. Als Folge davon werden niedrigere Viscositäten und bessere Filterwerte beobachtet, ohne daß ein nennenswerter Abbau eingetreten wäre. Niedrige Sulfidiertemperaturen führen zu schlechtlöslichen Xanthaten. Eine Nacherwärmung vervollständigt die Gitteraufweitung und verbessert die Löslichkeit. Ebenso weitet sich das Gitter auf, wenn man die Tauchlaugenkonzentration im Gebiet geringer CS_2 -Aufnahme steigert. Auch dann beobachtet man bessere Löslichkeit des Xanthogenates.

Beim Auflösen des Xanthogenates beobachtet man zuerst eine Quellung. Als Quellungsmittel wandte man Mischungen aus Isopropylalkohol und Wasser an. Die Quellung und Gitteraufweitung nimmt mit steigendem Wasseranteil zu. Beim Quellungsvorgang geht zunächst der gleichmäßige Schichtenabstand verloren, während der Seitenabstand der Molekellketten in den Schichten gewahrt bleibt.

Beim Fällen der Viscose beobachtet man zuerst die Interferenzen, die dem Seitenabstand der Molekellketten innerhalb einer Schichtebene entsprechen. Gefallte Viscosen haben also auch Schichtstruktur ohne einheitlichen Schichtabstand.

Der Lösungszustand der Viscose steht also in Zusammenhang mit dem Netzebenenabstand des Xanthats. Man darf daher annehmen, daß die Quellung und Zerteilung des Xanthogenats zunächst an den Gitterschichten angreift. Schlechteren Lösungszuständen entsprechen dann möglicherweise Zerteilungen in Schichtpakete.

R. BARTUNEK, Oberbruch: *Über die Viscosierung von Cellulose mit verschiedenartigen Alkalien.*

Zellstoffe wurden in einer oder in drei Stufen anstatt mit NaOH mit KOH oder LiOH viscosiert. Die erhaltenen Xanthogenate zeigten Unterschiede beim Lösen sowohl in der Löslichkeit als auch in der Quellfähigkeit in Abhängigkeit von der Tauchlaugenkonzentration. Die Ergebnisse liegen so, daß dem Viscosierprozeß unter Verwendung von NaOH der Vorzug gegenüber demjenigen unter Anwendung von KOH und LiOH gegeben werden muß. Man kann versuchen, die Ergebnisse durch das andersartige Hydratisierungsverhalten der verschiedenen Laugen zu deuten. Je nach der Wechselwirkung zwischen Wasser und den Elektrolyt-Ionen und je nach den Konzentrationsverhältnissen können sich

¹⁾ Vgl. a. die Referate über Vorträge vorliegend chem.-techn. Inhalts demnächst in Chemie-Ing.-Technik 26, Heft 11 [1954].