

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

Bei der Diskussion über die Bignung der einzelnen Prüfmethode 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 Klotzchen-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 bes. die 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. SANDERMANN, Reinbek: *Chemismus der Fixierung von U- und UA-Salzen.*

Bei der Verwendung von Alkalifluorid / Alkalibichromatgemischen (U-Salze) sowie Alkalifluorid / Alkalibichromat / Alkaliarsenat-Gemischen (UA-Salze) in der Holzschutztechnik werden Bichromate durch die Holzsubstanz reduziert zur grünen Chromstufe. Gleichzeitig bilden sich schwerlösliche Chromverbindungen, z. B. Chromkryolith ($\text{Na}_2(\text{CrF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O})$), die eine Schutzwirkung gegen holzerstörende Pilze besitzen und schwerauslaugbar sind. Vortr. untersuchte nun näher das Reduktionsvermögen des Holzes, insbes. die verschiedenen Holzinhaltsstoffe auch bei verschiedenen Temperaturen. Es wurde gefunden, daß für die Reduktion des Bichromats 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 Bichromats und somit die Fixierung der U- und UA-Salze verursacht. Wie zu erwarten, wurde eine starke p_H -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 $\text{Na}_2(\text{CrF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 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 Einzelionen 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 grau-violetten 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 p_H -Abhängigkeit der Chrom(III)-arsenat-Bildung. Chrom(III)-Salze bilden Chrom(III)-arsenat mit prim. Arsenaten erst bei sehr großen Überschüssen, mit sek. erst bei einem Überschuß von ca. 30–40 % und mit tert. Arsenat bei 80–90 % der stöchiometrischen Menge. Noch weitere Erhöhung des sek. oder tert. Arsenats 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 Cellulosexanthogenat 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 einschleibt, 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 benützt.

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 Sulfidtemperaturen 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 Molekelketten in den Schichten gewahrt bleibt.

Beim Fällen der Viscose beobachtet man zuerst die Interferenzen, die dem Seitenabstand der Molekelketten innerhalb einer Schichtebene entsprechen. Gefällte 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 Quellsfähigkeit in Abhängigkeit von der Tauchlaugenkonzentration. Die Ergebnisse liegen so, daß dem Viscoseprozeß 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. diese Ztschr. 64, 84 [1952].

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

hydratisierte Ionenhydrate, hydratisierte Ionenhydratpaare, hydratisierte Dipolhydrate und im Grenzfall (der nicht realisiert zu sein braucht) unhydratisierte Molekeln bilden. Bei den Alkalilaugen soll zuerst ein Ionenhydrat und dann sollen mit wachsender Laugenkonzentration Dipolhydrate entstehen, die eine bestimmte Zahl Wassermolekeln enthalten. Die Hypothese, die das verschiedene Quell- und Löse-Verhalten der Xanthogenate erklären soll, besteht darin, daß Ionenhydrate besonders quellungsaktiv sind. Diese liegen bei einer bestimmten von Lauge zu Lauge verschiedenen Laugenkonzentration vor und können die Bindekräfte zwischen fibrillären Strukturelementen der Cellulose wie auch des Cellulosexanthogenates sprengen.

Aussprache:

K. Hess, Rubl b. Oberstdorf (Allg.): Untersuchungen haben ergeben, daß die Verätherungs- und Veresterungsreaktionen der Cellulose größtenteils micellarheterogener Natur sind. Im Gegensatz dazu erweist sich die Xanthogenierung von Natriumcellulose als eine Schichtgitterreaktion. Es muß bezweifelt werden, daß die Xanthogenierung von Kalicellulose denselben Reaktionsmechanismus aufweist. Wir haben bei unseren Untersuchungen bisher keine Hydrate der Alkalilaugen gefunden. Es bleibt daher noch nachzuprüfen, ob der verschiedene Reaktionsmechanismus oder der Lösungszustand der Alkalilaugen die verschiedenen Löslichkeiten und das Quellungsverhalten der Alkalixanthogenate bedingen.

W. BANDEL, Kassel-Bettenhausen: *Verfolgung des oxydativen Abbaues von Buchensulfat-Zellstoffen mittels Kettenlängen-Verteilungsdiagramm.*

Die Polymolekularität kann z. B. nach der Ultrazentrifugemethode, aus Bestimmungen des Gewichts- und Zahlenmittels mit Hilfe viscosimetrischer und osmotischer Messungen und durch Fraktionierung ermittelt werden. Die letztgenannte Methode wurde zur Untersuchung von Buchensulfat-Zellstoffen in verschiedenen Stadien des Verarbeitungsprozesses angewandt. Dabei wurden aus sehr verdünnten Lösungen die in Aceton gelösten Cellulosenitrate mit Aceton-Wasser-Mischungen oder Wasser fraktioniert ausgefällt. Es wurden Zusammenhänge zwischen der Verteilungskurve und den verschiedenen Eigenschaften der Zellstoffe gesucht. So ergab sich z. B., daß die Kennzahlen (Alkalilöslichkeiten usw.) von vier verschiedenen Buchensulfat-Zellstoffen keine Unterschiede aufwiesen, die die verschiedene Abbaugeschwindigkeit bei der Vorreife erklärten. Es ergab sich aber eine Symbasie mit der Menge derjenigen niedermolekularen Anteile, die unterhalb dem Polymerisationsgrad 150 lagen, wie man aus Verteilungskurven entnehmen konnte. Ebenso konnten aus den Verteilungsdiagrammen Hinweise auf die Filtrierbarkeit entnommen werden. Den schädlichen Einfluß langkettiger Molekeln auf die Filtrierbarkeit kann man durch vermehrte CS_2 -Zugabe beheben; nur geringfügig verbessern läßt sich dagegen der Einfluß niedermolekularer Anteile, da diese als „Schwefelkohlenstofffräuer“ auftreten. Der Einfluß des oxydativen alkalischen Abbaus während der Vorreife auf die Verteilungskurven wurde unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Im Verlauf des Abbaus bei 22 °C entstanden an verschiedenen Stellen des Polymerisationsgradbereiches Maxima, was auf einen Abbaumechanismus schließen läßt, der Lockerstellen in der Molekel bevorzugt. Nimmt man den Abbau bei 26 °C vor, so erhält man diese Maxima nicht mehr: der Abbau scheint statistisch vor sich zu gehen. Nach einem Abbau bei 150 °C im Trockenschrank erhält man wieder ein anderes Verteilungsbild, in dem die niedermolekularen Bestandteile sehr angereichert sind.

G. JAYME und M. HARDERS-STEINHÄUSER, Darmstadt: *Optische Erfassung von Ungleichmäßigkeiten beim Sulfitaufschluß* (vorgetr. von G. Jayme).

Zur Kenntlichmachung von Ungleichmäßigkeiten des Sulfitzellstoffes, die durch den Aufschluß bedingt sind, eignet sich neben Malachitgrün besonders p-p'-Azodimethylanilin, das von Green und Yorston zur Unterscheidung von Sulfit- und Sulfatzellstoff vorgeschlagen wurde. Malachitgrün zeigt Lignin, der Azofarbstoff Ligninsulfosäure an. Zur Bestimmung der Uneinheitlichkeit wurde die Farbtiefe sowohl bei Malachitgrün als auch bei dem Azofarbstoff in 4 Klassen eingeteilt und die Anzahl der Fasern, die in eine der Klassen fielen, ausgezählt. Das Verfahren führte nur zu reproduzierbaren Ergebnissen, wenn ein konstanter pH -Wert eingehalten wurde. Nach den beiden Anfärbverfahren wurden nun verschiedene Zellstoffe auf ihre Uneinheitlichkeit untersucht und gleichzeitig ihr Lignin-Gehalt nach Halse bestimmt. Je weniger Lignin die Zellstoffe enthielten, umso mehr überwog der Anteil der ungefärbten Fasern. Trotzdem waren selbst bei den am weitesten aufgeschlossenen Zellstoffen noch Faseranteile vorhanden, die tief gefärbt waren, also noch einen hohen Lignin-Gehalt besaßen. Ein ungebleichter Mitchell-Zellstoff zeigte besonders große Einheitlichkeit. Die Unterscheidung zwischen Sulfit- und Sulfatzellstoff dürfte mittels des Azofarbstoffes schwer fallen, weil dieser auch einen Teil Sulfitzellstoffasern, die gut auf-

geschlossen sind, ungefärbt läßt. — Verfolgt man die Lignin-Entfernung mit Natriumchlorit während einer Bleiche, so ergibt sich, daß mit zunehmender Bleichzeit die farblose Zone sich von den Faserenden her nach der Mitte der Faser ausbreitet. Es bleibt offen, ob das Lignin bei der Bleiche wirklich von den Faserenden her entfernt wird, oder ob nach der Kochung an den Faserenden schon weniger Lignin als in der Mitte vorlag. Auch innerhalb der verschiedenen Bereiche ein und derselben Faser findet man Unterschiede im Ligningehalt. Nach P. W. Lange soll die Kochflüssigkeit durch die Hoftüpfel vordringen und zuerst die Mittellamelle zwischen den Fasern herauslösen und dann erst das Lignin von außen her angreifen. Mit dem Azofarbstoff behandelte Fasern zeigen nun, daß die Lignin-Entfernung in der Umgebung der Hoftüpfel besonders stark ist. Teilweise konnte auch eine Aufhellung von Fasern vom Rande her beobachtet werden. Bei anderen Fasern aber fehlen alle Anhaltspunkte, daß die Lignin-Herauslösung von außen her vonstatten geht. Der Azofarbstoff ist auch gut geeignet, an den isolierten Fasern die Stellen kenntlich zu machen, an denen im ursprünglichen Holzverband mehrere Fasern zusammenstießen. — L. [VB 585]

28. Glastechnische Tagung

25. bis 27. Mai in Hamburg

Die 22. Mitgliederversammlung und die Hauptversammlung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft fanden vom 25. bis 27. Mai 1954 in Hamburg statt¹⁾. Nach der Eröffnungsansprache durch den Vorsitzenden, Niels v. Bülow, den Begrüßungsansprachen von Senator Prof. Dr. Wenke als Vertreter der Stadt und Prof. Dr. H. Schimank für die Universität Hamburg sprach Prof. Dr. Th. Litt, Bonn, über „Naturwissenschaft und Technik als geschichtsbildende Mächte“.

A. DIETZEL, Würzburg: *Gleichgewichtszustände im flüssigen Glas.*

Es wurde untersucht, ob bei gegebener chemischer Zusammensetzung und Temperatur im flüssigen Glas verschiedene Strukturzustände möglich sind, wie dies auf Grund einiger fremder Beobachtungen zu sein schien. Dazu wurden einfache und zusammengesetzte Alkali-Silicat-Gläser unterhalb 870 °C (im Stabilitätsbereich des Quarzes) bzw. bei höheren Temperaturen homogen durchgeschmolzen, abgeschreckt und bei 750 °C entglast. Die verschiedene Schmelzhöhe brachte keine Unterschiede, lediglich die verschiedene chemische Zusammensetzung wirkte sich in der bevorzugten Bildung von Quarz bzw. Tridymit als Entglasungsprodukt aus. Weiter wurde z. B. ein Glas aus dem Ausscheidungsgebiet der inkongruent schmelzenden Verbindung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ unterhalb bzw. oberhalb der Zersetzungstemperatur erschmolzen und die Kristallisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Auch hier wurde kein Unterschied gefunden, obwohl die Kristallisationsgeschwindigkeit auf Strukturänderungen empfindlich anspricht, wie an anderen Beispielen im einzelnen nachgewiesen wurde. Die Beobachtungen, die strukturell verschiedene Zustände vermuten ließen, können auf andere Weise erklärt werden (nicht vollkommene Verglasung von Sandkörnern bei der Herstellung von Quarzglas, das dann wieder zu Quarz entglast, normalerweise aber zu Cristobalit). Aus den Versuchen wurde geschlossen, daß sich das Strukturgleichgewicht im flüssigen Glas so rasch einstellt, daß dies mit den üblichen Methoden nicht verfolgt werden kann. Erst in der Nähe des Einfrierbereiches werden, wie bekannt, diese Zeiten ausreichend lang, um die zeitlichen Strukturänderungen im Glas messend verfolgen zu können.

P. G. MIGEOTTE und H. P. C. VANDECAPELLE, Charleroi (Belgien): *Das Verhalten des Glases: Fließen und Relaxation* (vorgetr. von Vandecapelle).

Es wurden Methode und Versuchseinrichtung gezeigt, mit der das Verhalten des Glases unter Druck bei erhöhter Temperatur untersucht wurde. Mit größeren Probekörpern gelang es, die mechanischen Einflüsse von den Struktureinflüssen zu trennen. Insbes. war es möglich, die Spannungen, die von der Meßeinrichtung ausgingen, beliebig festzusetzen und andererseits die Wärmevergangenheit und den Zustand des Glases zu erfassen.

An einem Alkali-Kalk-Silicatglas wurde unter Druck und nahe dem Transformationsbereich (~ 475 °C) untersucht: 1.) bei konstanter Belastung (Fließvorgang) und 2.) bei konstanter Formänderung, d. h. Verkürzung (Relaxation der angelegten Spannungen). Die zur Stabilisierung des Glases erforderlichen Zeiten betrugen z. B. bei 450 °C mehr als 1000 h, bei 540 °C ungefähr 10 h. Aus der momentanen elastischen Deformation konnten über einen

¹⁾ Alle Vorträge erscheinen in den Glastechn. Ber.