

5. Kunsthonigpulver, Kunsthonigessenz u. dgl.

a) Kunsthonigpulver, Kunsthonigessenz oder sonstige zur Bereitung von Kunsthonig bestimmte Erzeugnisse sind nur zuzulassen, sofern sie nach ihrer Beschaffenheit zu dem bezeichneten Zweck geeignet sind.

b) Zur Bereitung von Kunsthonig bestimmte Erzeugnisse müssen in ihrer Bezeichnung das Wort „Kunsthonig“ enthalten. Bezeichnungen, in denen das Wort Honig in anderer Verbindung als Kunsthonig oder der Name einer Honigsorte oder das Wort Biene oder das Wort Extrakt vorkommt, sowie Umhüllungen mit Abbildungen von Bienen, Bienenstöcken, Honigwaben oder dgl. sind als irreführend anzusehen.

c) Als Kunsthonigessenz sind reine, nicht mehr als 10% Chlorwasserstoff enthaltende Salzsäure und reine Phosphorsäure — beide auch gefärbt und aromatisiert — zulässig, sofern die einzelne Packung nicht wesentlich mehr Säure als die zur Überführung von 1 kg Zucker in Kunsthonig erforderliche Menge enthält und eine zur Verhütung mißbräuchlicher Anwendung der Säure geeignete Gebrauchsanweisung beigegeben ist; zur Überführung von 1 kg Zucker in Kunsthonig genügen 5 ccm 4% iger Salzsäure oder 5 ccm 25% iger Phosphorsäure.

d) Andere Mineralstoffe, insbesondere auch Alaun oder Bisulfate sind als Bestandteile von Kunsthonigessenz oder Kunsthonigpulver unzulässig.

6. Marmeladenpulver, Marmeladenextrakt und dgl.

Derartige Erzeugnisse sind nicht zuzulassen.

7. Geleepulver, Sülzepulver und dgl.

a) Unreiner Leim oder Gelatine, die den Anforderungen an Speisegelatine nicht entspricht, dürfen in Geleepulver und dgl. nicht enthalten sein.

b) Ersatzmittel zur Bereitung von Gelee oder dgl., in deren Bezeichnung auf Früchte oder bestimmte Fruchtarten hingewiesen wird, müssen als Kunsterzeugnisse (z. B. „Kunstgeleepulver“) gekennzeichnet sein. Sofern Früchte bei der Herstellung nicht verwendet worden sind, darf in der Bezeichnung auf Früchte gegebenenfalls nur in der Form „mit Himbeeraroma“ oder dgl. hingewiesen werden.

8. Puddingpulver, Speisepulver und dgl.

a) Unreiner Leim oder Gelatine, die den Anforderungen an Speisegelatine nicht entspricht, dürfen in Puddingpulver und dgl. nicht enthalten sein.

b) Mineralstoffe, mit Ausnahme von Kochsalz, sind als Zusatz zu Puddingpulver und dgl. unzulässig.

c) Bei Puddingpulver und dgl., in dessen Bezeichnung auf Früchte oder bestimmte Fruchtarten oder auf „rote Grütze“ hingewiesen wird, muß eine etwaige künstliche Färbung deutlich angegeben sein.

d) So ern Puddingpulver oder dgl. bei der Zubereitung im Haushalt noch einen Zusatz von Zucker erfordert, muß dies in der Gebrauchsanweisung angegeben sein.

9. Würzen, Extrakte und dgl.

a) Durch Abbau von Eiweiß oder eiweißähnlichen Stoffen hergestellte Erzeugnisse, die zum Würzen von Suppen, Tunken, Gemüsen bestimmt sind („Würzen“), müssen den nachstehenden Anforderungen entsprechen:

1. Zum Abbau des Eiweißes oder der eiweißähnlichen Stoffe darf Salzsäure nur als technisch reine, arsenfreie Salzsäure verwendet sein; Kalium- oder Calciumverbindungen dürfen bei der Herstellung nicht verwendet sein, Ammoniak oder Ammoniumverbindungen nur zum Abbau, nicht aber zur Neutralisation der Säure oder als nachträglicher Zusatz.

2. In 100 g der fertigen Würze sollen, je nachdem sie in flüssiger oder pastenartiger Form in den Verkehr gebracht wird, enthalten sein:

	bei flüssiger Würze	bei pastenartiger Würze
Organische Stoffe . . .	mindestens 20,0 g	36,0 g
Gesamtstickstoff . . .	„ 2,5 g	4,5 g
Aminosäurenstickstoff .	„ 1,0 g	1,8 g
Kochsalz	höchstens 21,0 g	46,0 g

b) Durch Ausziehen pflanzlicher oder tierischer Stoffe hergestellte Erzeugnisse, die zum Würzen von Suppen, Tunken, Gemüsen bestimmt sind, aber den Anforderungen unter a) 2. nicht entsprechen, dürfen nicht als „Würze“ — für sich oder in Wortverbindungen —

bezeichnet sein; als „Auszug“ oder „Extrakt“ dürfen sie nur dann bezeichnet sein, wenn zugleich der Rohstoff angegeben ist, aus dem sie durch Ausziehen hergestellt sind. Ihr Kochsalzgehalt darf 20% nicht übersteigen.

c) Würzen und Auszüge (Extrakte), die bei der Geschmacksprüfung einen unzulänglichen Würzwert aufweisen, sind nicht zuzulassen. Zur Geschmacksprüfung sind bei flüssigen Erzeugnissen 3,5 g, bei pastenartigen Erzeugnissen 2,0 g in 100 ccm warmem Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz von Kochsalz, aufzulösen.

10. Salatwürze, Salattunke und dgl.

Derartige Erzeugnisse sind nur zuzulassen, wenn die Bezeichnung den deutlichen Zusatz „ohne Öl“ enthält, und wenn im übrigen weder durch die Bezeichnung, Anpreisung oder Gebrauchsanweisung noch durch die Aufmachung (Gefäßform, Bezettung usw.) auf Öl oder Salatöl hingewiesen wird.

11. Tee-Ersatz.

a) Tee-Ersatzmittel, die in erheblicher Menge gesundheitlich bedenkliche oder wertlose Pflanzenteile enthalten, sind nicht zuzulassen.

b) Tee-Ersatzmittel, deren Bezeichnung oder Umhüllung den Anschein zu erwecken geeignet ist, daß sie aus echtem Tee (chinesischem Tee) bestehen, sind als irreführend bezeichnet anzusehen. [A. 19.]

Zur Kenntnis der Holzzellstoffe.

Von CARL G. SCHWALBE, Eberswalde.

Mitteilung aus der chemisch-technologischen Abteilung der Hauptstation forstlichen Versuchswesens in Preußen: Versuchsanstalt für Holz- und Zellstoff-Chemie in Eberswalde.

(Eingeg. 12/1. 1918.)

Technische Holzzellstoffe sind die bei der Aufschließung von Hölzern mit hydrolysierenden sauren oder alkalischen Reagenzien unter Druck verbleibenden cellulosereichen Rückstände. In Rücksicht auf die Inhaltsstoffe der Hölzer, Cellulose, zuckerartige Stoffe, unter denen pentosanähnliche vorwiegen — und das noch rätselhafte Lignin —, sind bei den aus den technischen Prozessen hervorgehenden Holzzellstoffen Rückstände dieser Inkrusten zu erwarten, die sich auch durch qualitative und quantitative Reaktionen zu erkennen geben. Neben Pentosan und Lignin spielen Fett aus dem Zellinhalt und bei den aus Nadelhölzern erkokten Zellstoffen — die den Hauptanteil der im Handel befindlichen Zellstoffe ausmachen — auch noch Harz die Rolle einer nie fehlenden, unter Umständen sehr lästigen Verunreinigung.

Die Holzzellstoffe kann man nach ihrem Herstellungsverfahren in zwei große Gruppen einteilen, die, wie gezeigt werden soll, auch in den chemischen Eigenschaften deutlich unterscheidbar sind. Mittels saurer Calciumbisulfatlösung werden die „Sulfitzellstoffe“, mit Hilfe von Ätznatron oder Ätznatron-Schwefelnatriumlösungen werden „Natronzellstoffe“ und „Sulfatzellstoffe“ gewonnen. Bei der sauren Aufschließung erhält man bei Verwendung von „direktem“ Dampf als Heizmittel und bei Temperaturen bis 150° und Druck von 4—5 Atmosphären binnen 8—18 Stunden, bei einem Gesamtschwefligsäuregehalt von etwa 4% die sogenannten „Ritter-Kellner-Sulfitzellstoffe“. Wird aber „indirekt“ mit Heizschlangen erhitzt, wird die Temperatur nicht über 150° und der Druck nicht über 3—4 Atmosphären gesteigert, dafür aber lange Kochzeit von 18—36 Stunden und eine Kochflüssigkeit von etwa 3% Gesamtschwefligsäuregehalt verwendet, so ergeben sich die „Mitscherlich-Zellstoffe“. Feinere Unterschiede in der Kochart ergeben die „unbleichbaren“ und „bleichfähigen“ Marken des Handels, die Sulfitzellstoffe mit „barter“ und „weicher“ Faser und dgl. mehr. Auch die Holzart, ob Fichte, Kiefer, Aspe usw., ist natürlich von Bedeutung; bei Sulfitzellstoffen z. B. schlechthin, kommen im allgemeinen nur die Fichte und Aspe in Frage, da Kiefer, wenigstens deren Kernholz, nicht nach dem Sulfitzellverfahren verkocht werden kann. Ähnliche Unterscheidungen wie bei den Sulfitzellstoffen werden auch bei den Natronzellstoffen gemacht. Eine eigenartige Unterabteilung dieser sind die „Kraftzellstoffe“, sehr feste und zähe Zellstoffsorten, die durch kürzere Aufschlußzeit und Mitverwendung der Ablauge früherer Kochungen gewonnen und allgemein als „Halbzellstoffe“ oder „Dreiviertelzellstoffe“ betrachtet werden; mit welchem Recht, wird unten noch zu erörtern sein.

Eine größere Reihe solcher Zellstoffe ist quantitativ und zum Teil qualitativ auf Inkrustengehalt und sonstige Inhaltsstoffe vom Verfasser und seinen Mitarbeitern untersucht worden; über einige Ergebnisse dieser Studien soll nachstehend berichtet werden.

Unter den Inkrustenresten treten der Menge nach entschieden die sogenannten „Pentosane“ hervor. T o l l e n s und seine Schüler haben diese als fast nie fehlende Begleiter der Cellulose in Pflanzenstoffen kennen gelehrt. Durch Destillation mit 13% iger Salzsäure werden sie unter Furfurolabspaltung zersetzt. Aus der Menge des Furfurols kann mittels eines Umrechnungsfaktors der Gehalt an Pentosan errechnet werden.

Hierbei ist allerdings vorausgesetzt, daß alles abgespaltene Furfurol Pentosanen oder den neuerdings in ihrer Existenz stark angezweifelte¹⁾ nahe verwandten „Furoiden“ entstammt. Nun haben aber die neuesten Forschungen von Ehrlich²⁾ gelehrt, daß man in Grashalmen, also wohl auch in anderen verholzten Pflanzenstoffen mit Pektingehalt zu rechnen hat. Das Pektin aber ist nach Ehrlich ein Methylester eines Galakturonsäurearabankomplexes und spaltet bei der Hydrolyse Furfurol ab. Ein Teil des Furfurols kann auch aus der Galakturonsäure hervorgehen, so daß die Gesamtmenge des Furfurols möglicherweise auch beim Holz³⁾, und damit auch bei den Holz Zellstoffen, nicht lediglich auf Pentosan umgerechnet werden dürfte. Vorderhand liegen allerdings Zahlenangaben über den Pektingehalt der Hölzer überhaupt noch nicht vor.

Eine weitere mögliche Fehlerquelle bei den Furfurolbestimmungen ist schon von J. K ö n i g erörtert worden. Es sollen nämlich nach Angaben der Fachliteratur die Oxycellulosen Furfurol bei der Destillation mit Salzsäure abspalten. Diese Literaturangaben, auch diejenige von K ö n i g , beziehen sich jedoch ausschließlich auf Oxycellulosen, die mit Hilfe von energisch wirkenden Oxydationsmitteln, Kaliumchlorat, Salzsäure, Chromsäure, Salpetersäure usw. gewonnen worden sind⁴⁾. Bei einigen dieser Oxycellulosen sind die Furfurolwerte erheblich, bei anderen zu vernachlässigen. Bei den Holz Zellstoffen des Handels würden in Rücksicht auf die Herstellungsmethoden von den Furfurol abspaltenden Oxycellulosen nur die durch Chlorkalk oder die durch Chlorbleiche entstehenden Oxycellulosen in Frage kommen. Die Chlorkalkoxycellulose ist auf ihr Furfurolabspaltungsvermögen noch nicht näher untersucht worden. An und für sich ist es wenig wahrscheinlich, daß solche Oxycellulosen die Werte für Furfurol, das sich aus Pentosan abspaltet, wesentlich zu verändern vermögen. Bei den technischen Holz Zellstoffen im gebleichten Zustande ist nämlich bei normaler Ware der Oxycellulosegehalt, der sich durch eine über den Mittelwert hinausstrebende „Kupferzahl“ zu erkennen gibt, so gering, daß der Furfurolwert des Pentosans offenbar nicht stark beeinflußt werden kann. So kann z. B. ein an Oxycellulose sehr reicher Natronzellstoff wesentlich geringere Kupferzahlwerte aufweisen, als ein pentosanreicher, ungebleichter Natronzellstoff. Die Untersuchung einer nach der bekannten Vorschrift von N a s t j u k o f f hergestellten Chlorkalkoxycellulose ergab nur 1,09% Furfurolabspaltung. Da für reine Baumwolle der Furfurolwert 0,24 gefunden wird, ist die Abspaltung im Vergleich zu der von anderen Oxycellulosen (3–4%) gering zu nennen, für die Pentosanahlen bedeutungslos, da die Chlorkalkoxycellulosen ja nur als Verunreinigung der Holz Zellstoffe auftreten. Es wurde ferner ein hochgebleichter R i t t e r - K e l l n e r - Sulfitzellstoff auf Furfurolabspaltung untersucht. Der gleiche Zellstoff wurde dann mit angesäuerter Chlorkalklösung derart stark überbleicht, daß die Kupferzahl von 5 auf 19 stieg. Mit diesem Zellstoff wurde wiederum eine Furfurolbestimmung ausgeführt: der Furfurolwert war sogar niedriger als beim erstgenannten Material. Oxycellulosen können demnach die Furfurolbestimmungen in ihrer Genauigkeit nicht beeinträchtigen.

Den Furfurol- und damit Pentosanwerten haftet insofern noch ein grundsätzlicher Fehler an, als auf einen Gehalt des Furfurols an Methylfurfurol meist keine Rücksicht genommen wird. Nach S e b e l i e n s ⁵⁾ Bestimmungen ist aber der Methylpentosangehalt

der Hölzer nicht unerheblich, bei Nadelhölzern größer als bei Laubhölzern. Gleiches zeigen die neuesten Bestimmungen von S c h o r g e r ⁶⁾. Man muß nun annehmen, daß von dem Methylpentosangehalt der Hölzer ein Anteil bei den Holz Zellstoffen verbleibt. Leider liegen über die Methylfurfurolwerte der Holz Zellstoffe noch keine vergleichbaren Werte⁷⁾ vor, so daß man sich vorderhand mit den rohen Furfurolwerten begnügen muß.

Einige Pentosanbestimmungen an Holz Zellstoffen hat schon T o l l e n s mit seinen Mitarbeitern veröffentlicht. Auch in den umfangreichen Untersuchungen von J. K ö n i g ⁸⁾ über Zellstoffbestimmungsmethoden findet sich eine Reihe derartiger Zahlen. Die vom Verfasser und seinen Mitarbeitern bestimmten Werte weichen zum Teil erheblich von denen genannter Autoren ab; auch ist deren Material insofern nicht mit dem neu mitzuteilenden unmittelbar vergleichbar, weil bei den genannten Autoren vielfach die Herkunftsbezeichnung und Angabe der Kochart fehlen. Es wurde deshalb nicht für überflüssig gehalten, diesen Pentosanbestimmungen erneute Aufmerksamkeit zu schenken, um so mehr, als bekanntlich bei der von T o l l e n s ausgearbeiteten Methode selbst geringfügige Abweichungen im Verfahren Änderungen der Werte herbeiführen.

Die Durchführung der Furfurolbestimmungen erfolgte nach der von B ö d d e n e r und T o l l e n s ⁹⁾ gegebenen Abänderung der ursprünglichen Methode. Da wie bekannt und mit Recht nochmals in neuerer Zeit von K o y d l ¹⁰⁾ nachdrücklich hervorgehoben, selbst scheinbar geringfügige Abänderungen (Gefäßgröße und Eintauchtiefe z. B.) erhebliche Abweichungen in den Ergebnissen bedingen, soll die Arbeitsweise hier genau beschrieben werden:

Furfurolbestimmung.

In einem Kolben von etwa 300–400 ccm Inhalt wurden ungefähr 2 g genau abgewogener Cellulose mit 100 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,06 im Ölbad auf 160° erhitzt. Das durch Wasserkühlung erhaltene Destillat wurde in einem als Vorlage dienenden Meßzylinder gesammelt; für jede überdestillierten 30 ccm wurden mittels eines durch den Stopfen des Kolbens führenden Tropftrichters 30 ccm frische Salzsäure nachgefüllt. Dies wurde so lange fortgesetzt, bis 270 ccm abdestilliert waren. Das Destillat wurde dann mit so viel Phloroglucinsalzsäurelösung versetzt, daß immer die doppelte der berechneten erforderlichen Menge und noch ein weiterer Überschuß von 0,15 g Phloroglucin vorhanden waren; dann wurde mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,06 auf 400 ccm aufgefüllt, und die Mischung auf 80–85° erwärmt. Nach 1½–2 Stunden wurde der Niederschlag in einem bei 95–98° getrockneten und gewogenen Goochtiigel mit Asbesteinlage gesammelt, mit etwa 150 ccm Wasser ausgewaschen unter Beobachtung der Vorsichtsmaßregel, daß der Niederschlag erst zum Schluß trocken gesaugt werden darf. Der Goochtiigel (in Wägegias) wurde bei 95–98° getrocknet und gewogen und das Furfurol nach der Formel berechnet:

$$\text{Furfurol} = (\text{Phloroglucid} + 0,001) 0,571,$$

$$\text{Furfurol} = \text{Pentosan} = 1 : 1,703.$$

Nach T o l l e n s soll so lange destilliert werden, bis ein überdestillierender Tropfen Anilinacetat-Papier nicht mehr rötet. Bei Zellstoffpräparaten bekommt man aber auch nach stundenlang fortgesetzter Destillation diese Rötung. Bei Untersuchung der einzelnen Destillatfraktionen hat sich aber ergeben, daß fast das gesamte Furfurol mit den ersten 60–90 ccm übergeht, während die folgenden Destillate sehr arm an Furfurol sind, das vermutlich nicht mehr den Pentosanen, sondern der Cellulose entstammt. Unter Benutzung dieser Beobachtung haben S c h w a l b e und J o h n s e n ¹¹⁾ die langwierige T o l l e n s s c h e Furfurolbestimmung, die etwa 10 Stunden erfordert, zu einer Schnellmethode, die sich in 2 Stunden durchführen läßt, umgestaltet. Da die Hauptentwicklung des Furfurols nach Abdestillieren von 60–90 ccm vorüber ist,

⁶⁾ S c h o r g e r, J. Ind. Eng. Chem. 9, 556–566 [1917]; referiert in J. Soc. Chem. Ind. 36, 867–868 [1917].

⁷⁾ H a n s H o f m a n n (Dissertation Göttingen 1906) hat bei einem Sulfitzellstoff Methylfurfurol bestimmt und fand auf 5,6% Pentosan 0,9% Methylpentosan.

⁸⁾ J. K ö n i g und F r. H ü h n, Bestimmung der Cellulose in Holzarten und Gespinnstfasern. Berlin 1912.

⁹⁾ B ö d d e n e r und T o l l e n s, J. f. Landwirtschaft 1910, 232.

¹⁰⁾ K o y d l, Österr.-ung. Zeitschr. f. Zuckerindustrie u. Landwirtschaft 43, 208–231 [1914].

¹¹⁾ Dr. Ing. B j a r n e J o h n s e n, Zur Charakteristik der Holz Zellstoffe. Quantitative und qualitative Bestimmungsmethoden. Dissertation Berlin 1914. Im Druck noch nicht erschienen.

¹⁾ A l f o n s H a u g, Über die Natur der Cellulose aus Getreidestroh. Dissertation Darmstadt 1916. Sonderdruck in Schriften des Vereins der Zellstoff- u. Papier-Chemiker, Band 11. Berlin 1917.

²⁾ Felix Ehrlich, Chem.-Ztg. 41, 197–200 [1917]; Angew. Chem. 30, II, 268 [1917].

³⁾ Auch von F e l l e n b e r g nimmt Pektingehalt im Holz an. (Mitteilungen f. Lebensmitteluntersuchung u. Hygiene d. Schweizer Gesundheitsamtes, Chem. Zentralbl. 1917, I, 1154.)

⁴⁾ Zusammenstellung vgl.: S c h w a l b e, Chemie der Cellulose, S. 229, 234, 236, 240–243, 250. Berlin 1911–1912.

⁵⁾ S e b e l i e n, Chem.-Ztg. 40, 401 [1916].

kann man zum aliquoten Teil des Destillats die zur Fällung erforderliche Menge Phloroglucin zusetzen, das Ausfällen des Phloroglucids durch Erwärmen beschleunigen und aus den Niederschlagshöhen den Pentosengehalt der Holzzellstoffe direkt abschätzen. Deutlicher noch werden aber die Unterschiede, wenn man die Fällung mit Amylalkohol in Berührung bringt. Der Niederschlag löst sich mit tiefgrüner Farbe, deren Intensität von der Menge des Phloroglucids abhängig ist. Durch Zusatz gemessener Mengen von Amylalkohol kann man colorimetrische Farbgleichheit bei verschiedenen Proben erreichen und aus dem Volumen bei Benutzung einer Testlösung mit bekanntem Phloroglucidgehalt die Furfurolmenge berechnen. Für die Durchführung im einzelnen kann folgende Arbeitsvorschrift gegeben werden:

2 g lufttrockener, auf einer Handwage abgewogener Zellstoff werden in einem Rundkolben mit 100 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,06 zusammengebracht und in ein auf 160° erhitztes Ölbad unter Verbindung mit einem Kühler eingehängt. Die Destillation wird in derselben Weise ausgeführt, wie bei der quantitativen Furfurolbestimmung nach Tollens, indem jedes 30 ccm-Destillat durch 30 ccm HCl ersetzt wird. Nachdem 60 ccm überdestilliert sind, wird das Destillat gut durchgeschüttelt, 1 ccm abgemessen und mit 1 ccm Phloroglucinlösung (5 g im Liter HCl vom spez. Gew. 1,06) in einem Reagensglas von etwa 8 mm Durchmesser gebracht. Das Reagensglas wird in ein mit 80° warmem Wasser gefülltes Becherglas gestellt, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat (5–10 Minuten). Nach Abkühlung unter der Wasserleitung wird vorsichtig Amylalkohol hinzugefügt, bis sich der Niederschlag gelöst hat, und die Lösung eben durchscheinend ist. Dann wird die Höhe der Amylalkohollösung durch Anlegen eines Maßstabs abgelesen und mit der verglichen, die ein sehr reiner Natronzellstoff oder ein unreiner Mitscherlichstoff von bekanntem Pentosengehalt bei der gleichen Behandlung liefert.

In dieser Weise wurden einige Versuche ausgeführt, wobei das Volumen der amyalkoholischen Lösung des in 1 ccm erhaltenen Niederschlags in gewöhnlichen Reagensgläsern abgemessen wurde. In der Tabelle sind aufgeführt die abgelesenen Höhen der amyalkoholischen Lösung, ferner die früher durch die quantitativen Bestimmungen gefundenen Furfurolwerte und endlich die aus den Höhen sich berechnenden Furfurolwerte, wenn man die Furfurolzahl eines Stoffes, in diesem Falle eines Natronstoffes, als bekannt zugrunde legt.

Material	Höhe der Lösung cm	Furfurolzahl quantitativ bestimmt	Furfurolzahl aus der Schicht- höhe der Lsg. berechnet.
Natronzellstoff, ungebleicht.	5,25	3,79	3,79
Mitscherlichsulfitzellstoff I b	3,3	2,67	2,38
Natronkraftzellstoff I	7,6	5,48	5,48
R.-K.-Sulfitzellstoff, gebleicht.	3,2	1,99	2,30

Die berechneten Werte liegen so nahe den quantitativ ermittelten Zahlen, daß die qualitative Reaktion zur Trennung der beiden Zellstoffarten als absolut zuverlässig angesehen werden darf und

bei einiger Übung wohl auch eine quantitative Bestimmung ersetzen kann, wo es mehr auf eine rasche Ausführung ankommt, als auf die ganz genauen Zahlenwerte.

Zur Ausführung einer quantitativen Bestimmung sind nämlich mindestens 10 Stunden erforderlich, während man bei dieser Schnellbestimmung das Ergebnis innerhalb 1½ Stunden hat.

Aus den Zahlen der untenstehenden Übersicht 1 ergibt sich mit voller Sicherheit, daß bei allen Natronzellstoffen die Furfurol- und Pentosanwerte erheblich höher sind, als bei den Sulfitzellstoffen. Man könnte daher eine Unterscheidung zwischen Natron- und Sulfitzellstoffen sowohl für sich allein in Pappenform, als auch im Gemenge im Papier auf Grund der abspaltbaren Furfurolmengen treffen: Ist der aus Furfurol berechnete Pentosanwert größer als 5, so hat man es mit Natronzellstoff oder Gemengen von Natronzellstoff und Sulfitzellstoff zu tun; ist der Wert kleiner als 5, so kommt nur Sulfitzellstoff in Frage. Für die Unterscheidung der Sulfit- und Natronzellstoffe in Pappenform genügt aber die vom Verfasser¹²⁾ angegebene Harz- bzw. Cholesterinprobe. Für Unterscheidung im Papier hat Paul Klemm¹³⁾ neuestens eine sehr sichere mikroskopische Färbemethode angegeben.

Die höchsten Pentosanwerte ergeben die Kraftzellstoffe mit 7,6–9,3%; es folgen die ungebleichten Natronzellstoffe mit 5,9 und 7,7%, ein gebleichter Natronzellstoff mit 6,5%. Man könnte also, wozu das Zahlenmaterial aber eigentlich noch zu dürftig ist, ableiten, daß durch die Bleiche die Natronzellstoffe etwas Pentosan verlieren. Bei den Sulfitzellstoffen zeigen die ungebleichten Mitscherlichzellstoffe 4,4–4,6%, die ungebleichten Ritter-Kellner 3,5 bis 4,7%, die gebleichten 3,3–3,8%. Hier vermischt sich der ohnehin noch problematische Unterschied zwischen gebleichten und ungebleichten Holzzellstoffen.

Den betonten Unterschied zwischen Natron- und Sulfitzellstoffen hat auch schon König¹⁴⁾ gefunden; nur liegen die von ihm angegebenen Werte durchweg höher (Natronzellstoff 8,59–11,15; Sulfitzellstoff 4,89–7,26). Nähere Angaben über die Kochart der untersuchten Zellstoffe fehlen. Die Werte stehen dagegen im Widerspruch mit Angaben von Tollens¹⁵⁾ (Natronzellstoff 6%, Sulfitzellstoff 7%) und von Kröber¹⁶⁾ (Natronzellstoff 6,4–7,8%, Sulfitzellstoff 7,09%). Möglicherweise sind die Abweichungen durch die Ausführungsform der Methode hervorgerufen. Bei lange fortgesetztem Destillieren wird die Cellulose selbst zu furfurolliefernden Stoffen abgebaut, auch kann die zur Beschleunigung angewendete heiße Fällung die niedrigeren Werte bedingen, während die früher empfohlene kalte Fällung höhere Werte ergibt.

Aus den Pentosanzahlen der Handelszellstoffe muß man den Schluß ziehen, daß die derzeit im Fabrikbetriebe für Holz verwendeten Aufschleißmethoden sehr ungeeignet sind, die Pentosane der Hölzer zu hydrolysieren oder zu lösen. Der Pentosengehalt von Fichtenholz wird mit 8–10% angegeben, der von Sulfitzellstoffen beträgt 3–4%. Es sind also recht erhebliche Anteile des

¹²⁾ Schwalbe, Wochenbl. f. Papierfabr. 36, 2640 [1916].

¹³⁾ Paul Klemm, Wochenbl. f. Papierfabr. 48, 2159–2161 [1917].

¹⁴⁾ J. König und Fr. Hühn, a. a. O.

¹⁵⁾ Tollens, Papier-Ztg. 32, 1286 [1907]; 38, 481 [1913].

¹⁶⁾ Kröber, J. f. Landwirtschaft 1901, 7.

Übersicht 1.

Stoffart	Furfurol			Pentosan			Holzgummi neutral.			Holzgummi sauer		
	Hw.	Nw.	Dw.	Hw.	Nw.	Dw.	Hw.	Nw.	Dw.	Hw.	Nw.	Dw.
Holz (Fichte)	—	—	6	—	—	10	—	—	7	—	—	—
Kraftzellstoffe	5,5	4,5	5,0 (3)	9,3	7,6	8,6 (3)	—	—	5,9 (1)	—	—	—
Natronzellstoffe ungebleicht	4,5	3,5	3,9 (4)	7,7	5,9	6,8 (4)	6,2	4,9	5,2 (4)	—	—	—
Natronzellstoff aus Aspe	—	—	8,1 (1)	—	—	13,6 (1)	—	—	8,0 (1)	—	—	—
Natronzellstoff gebl.	—	—	3,8 (1)	—	—	6,5 (1)	—	—	8,6 (1)	—	—	—
Mitscherlichzellstoffe ungebleicht	2,7	2,5	2,6 (3)	4,6	4,4	4,5 (3)	8,7	5,4	7,5 (3)	7,8	7,2	7,5 (2)
Mitscherlichzellstoffe gebl.	—	—	—	—	—	—	—	—	8,0 (1)	—	—	7,1 (1)
Ritter-Kellnerzellstoffe ungebleicht	2,7	2,1	2,4 (3)	4,7	3,5	3,9 (3)	5,9	4,5	5,0 (4)	5,0	4,7	5,0 (3)
Ritter-Kellnerzellstoffe gebleicht	2,2	2,0	2,1 (4)	3,8	3,3	3,5 (4)	9,4	5,0	6,7 (6)	8,5	5,7	7,7 (4)
Nitrierzellstoff	—	—	0,94 (1)	—	—	1,6 (1)	—	—	1,5 (1)	—	—	—
Nitrierbaumwolle	0,45	0,42	0,43 (2)	0,94	0,72	0,83 (2)	0,4	0,3	0,4 (2)	—	—	—
Baumwollcellulose, reinste	—	—	0,24 (1)	—	—	0,41 (1)	—	—	0,4 (1)	—	—	—

In den Tabellen bedeutet Hw. = Höchstwert, den höchsten auf völlig trockene Substanz bei 105° berechneten Wert; Nw. den entsprechenden niedrigsten Wert; Dw. bezeichnet den Durchschnittswert. Die Zahl der untersuchten Zellstoffe ist in einer Klammer beigelegt.

Pentosans bei saurer Aufschließung mit Calciumbisulfid der Auslösung entgangen. Bei alkalischer Aufschließung ist das Ergebnis noch weit kümmerlicher. 7—8% Pentosangehalt bei Natronzellstoffen zeigen an, daß selbst unter Berücksichtigung des Gewichtsverlustes durch die Ligninbeseitigung nur etwa 60% des Pentosans durch das Alkali ausgelöst sind. Selbst die Anwendung von Hochdruck und reichlichen Alkaliüberschüssen vermag also nicht, den Pentosananteil der Hölzer in Lösung überzuführen. An diesem Ergebnis wird nichts geändert, wenn man Kochzeit, Druck oder Laugenkonzentration erhöht. Nicht das Pentosan verschwindet, nur eine sehr erhebliche Ausbeuteverminderung wird erreicht.

Eine allmähliche Auslösung von Pentosan-Xylan aus Stroh und Strohzeilstoff hat Haug¹⁷⁾ erreicht. Bei fortgesetztem bis zu 5 Malen wiederholtem Digerieren mit 6% iger Natronlauge bei 140° gelang es, unter Verminderung der Zellstoffausbeute auf 35%, den verbleibenden Celluloserückstand bis auf 1—2% pentosanfrei zu machen. Aber es ist doch sehr fraglich, ob bei dieser Auslösung nicht tatsächlich eine Spaltung von chemisch verbundenen Atomkomplexen Platz gegriffen hat. Die Reaktionstemperatur und die Reagenskonzentration sind so hoch, daß ebensowohl von Zersetzung, wie von Lösung gesprochen werden kann.

Saure „Lösungs- oder Hydrolysiemittel“ scheinen zur Pentosanlösung weit geeigneter als alkalische zu sein. Das kann man aus den Pentosanzahlen der Sulfitzellstoffe, vor allem aber aus der erfolgreichen Pentosanentfernung bei der Cellulosebestimmungsmethode von J. König¹⁸⁾ schließen. Es gelang König, mit Glycerinschwefelsäure unter Druck die Pentosane zu entfernen. Wie in einer späteren Abhandlung über Cellulosebestimmung an Hand von Mikrophotographien gezeigt wird, kann dieses Ergebnis nur unter tiefgreifender Veränderung des Celluloseanteils erreicht werden.

Ein kleiner Rest Pentosan verbleibt auch hier. Man muß daher in Erwägung ziehen, daß Pentosangruppen zum Bestand des Celluloseanteils gehören. Selbst die reinste Baumwollcellulose enthält ja noch gewisse kleine Pentosanmengen.

In die Fabriklaboratorien hat die heikle Furfuralbestimmungsmethode für Furfural bzw. Pentosane in der Originalausführungsform verhältnismäßig wenig Eingang gefunden. Man zieht es vor, eine sogenannte Holzgummibestimmung durchzuführen.

Als „Holzgummi“ werden die durch Alkalien aus Zellstoffen ausgelösten Substanzen bezeichnet. Neben gewissen Mengen von Pentosanen geht alkalilöslicher Zellstoff als β -Cellulose in Lösung, der mit Pentosan gemischt beim Neutralisieren ausfällt. Diese Fällung ist aber nur sehr unvollkommen. Erhebliche Anteile des Ausgangsmaterials, die „ γ -Cellulose“, bleiben in Lösung. Für die Menge der β -Cellulose, des Holzgummis, bestimmend ist aber die Art der Fällung. Es ist keineswegs gleichgültig, ob die alkalische Flüssigkeit nur neutralisiert oder schwach angesäuert wird. Die im ersteren Falle erhältliche „neutrale Gummizahl“ ist stets größer als die im zweiten Falle bestimmte „saure Gummizahl“. Als Holzgummi wird auch mitbestimmt ein etwaiger Gehalt der Materialien an Hydro- und Oxycellulose, die ja gegen Alkali nicht beständig und darin teilweise wenigstens löslich sind.

Die üblichen Holzgummibestimmungen besitzen, abgesehen davon, daß einheitlicher Stoff nicht erhalten wird, noch einen weiteren erheblichen Fehler. Der schleimige Niederschlag reißt Mineralsubstanz, nämlich Kochsalz, in wechselnden Mengen hernieder, wie bei Holzgummibestimmungen in Baumwollcellulose schon früher¹⁹⁾ hervorgehoben worden ist. Aber auch bei den Holzzellstoffen kann der Aschengehalt der Holzgummieniederschläge nachgewiesen werden. Verfasser fand bei einer Anzahl solcher aus reinen Sulfitzellstoffen gewonnenen Präparaten Kochsalzgehalte, die zwischen 4 und 20% schwankten. Man sollte demnach bei allen Holzgummibestimmungen zum mindesten eine Aschenbestimmung ausführen und das Chlor in der Asche titrimetrisch bestimmen.

Verfasser fand mit Walter Schulz²⁰⁾ für ungebleichte Ritter-Kellnerzellstoffe für die neutrale Gummizahl Werte zwischen 5,9 und 4,5; für ungebleichte Mitscherlichzellstoffe zwischen 5,4 und 8,7; die sauren Gummizahlen waren durchweg um 0,5—1,3% niedriger. Bei den Mitscherlichzellstoffen findet sich dagegen der Höchstwert

bei den ungebleichten Marken; der Durchschnitt ist aber auch hier für ungebleichte Zellstoffe niedriger als für gebleichte. Ähnliche, allerdings in Rücksicht auf die kleine Zahl der untersuchten Zellstoffe nur mutmaßliche Gesetzmäßigkeiten kann man aus den Gummizahlen aus einer Reihe von Sulfitzellstoffen ableiten, die Vf. mit August Schrimppff²¹⁾ untersucht hat. (Übersicht 1.)

Die lange Dauer der Holzgummibestimmung, dazu auch der große Verbrauch an Alkohol beeinträchtigen den Wert der Methode für die Fabrikpraxis. In Kunstseidenfabriken ist eine Abänderung der Methode im Gebrauch, bei welcher diese Nachteile vermieden werden. Der zu untersuchende Zellstoff wird mit 17,5% iger Natronlauge angerieben, filtriert, ausgewaschen und ein Teil des Filtrats mit Salzsäure im schwachen Überschuß gefällt, filtriert, ausgewaschen und gewogen. Die Werte sind natürlich nicht vergleichbar mit denen der früher beschriebenen Methode. Bei einer Reihe von Natronzellstoffen, die von Schwalbe und Christiansen²²⁾ in einem Versuchskocher im Laboratorium gekocht waren, hat sich die skizzierte Methode, die zweckmäßig mit einer Rückstandsbestimmung, mit einer Bestimmung der β -Cellulose und der Feststellung der Menge der oxydierbaren Substanz in der alkalischen Lösung verbunden wird, als gut brauchbar erwiesen.

Man hat die langwierigen Holzgummibestimmungen durch andere schneller zum Ziel führende Untersuchungsmethoden zu ersetzen gesucht. Ein in der Sprengstoffindustrie übliches Verfahren der Untersuchung von Nitrierbaumwollen durch Kochung mit Schwefelnatrium ist von Schwalbe und Robinoff²³⁾ auf Baumwollcellulosen, von Schwalbe und Schrimppff auch auf Holzzellstoffe übertragen worden. Bei diesem Verfahren werden 1—2 g Material mit 50 g krystallinischem Schwefelnatrium und 200 ccm Wasser eine Viertelstunde lang gekocht. Die Schwefelnatriumzahlen lassen erkennen, daß Sulfitzellstoffe weit stärker angegriffen werden als Natronzellstoffe. Der Zellstoff in ersteren ist weit empfindlicher gegenüber der Wirkung alkalischer Flüssigkeiten. Eine Ausnahme macht jedoch der Aspenzellstoff, der, obwohl nach dem Natronverfahren gekocht, von Schwefelnatrium merkwürdigerweise besonders stark angegriffen wird.

Da im allgemeinen die mit Faserbrei gefüllten Gefäße sehr stark stoßen, sich leicht dabei örtlich überhitzen, und die Werte daher ungenau werden können, ist diese Methode wieder verlassen worden.

Außer den Pentosanen finden sich in den Holzzellstoffen noch gewisse Mengen von Lignin. Zur Erkennung der Verholzung des Lignins ist eine größere Zahl von Farbreaktionen gebräuchlich, die eine mehr oder weniger erschöpfende Aufzählung und kritische Prüfung durch Czapek²⁴⁾ und Renker²⁵⁾ erfahren haben. Es kann nicht nachdrücklich genug darauf hingewiesen werden, daß die verbreitetste dieser Farbreaktionen, nämlich die mit Phloroglucinsalzsäure, durchaus nicht zuverlässig ist. Wie schon von Renker und an anderer Stelle vom Verfasser hervorgehoben worden ist, bleibt die Reaktion aus bei manchen noch stark verholzten Materialien, so z. B. bei schwach angebleichten Jutefasern. Nach dem derzeitigen Stande unserer Kenntnisse ist man nur dann sicher, unverholzte Materialien vor sich zu haben, wenn außer dieser Farbreaktion auch die auf einer teilweisen Chlorierung des Lignins beruhende Reaktion von Cross und Bevan, sowie die Mäule'sche Reaktion mit Kaliumpermanganat positiv ausfällt. Wenn also bei botanischen oder landwirtschaftlichen Untersuchungen die Verholzung von Materialien lediglich nach der Phloroglucinsalzsäurereaktion bewertet wird, so sind derartige Werturteile irreführend.

Für die landläufigen verholzten Fasern bleibt freilich die Phloroglucinsalzsäure eine sehr bequeme Prüfungsmethode; sie hat den Vorteil vor vielen anderen, daß weder Oxy- noch Hydrocellulose, noch reine Baumwolle diese Farbreaktion geben. Außerdem ist die Färbung so intensiv, daß sie auch neben der Naturfarbe der Zellstoffe, gelb bis braun, einigermaßen zur Geltung kommen kann.

²¹⁾ August Schrimppff, Nitrocellulosen aus Holzzellstoffen. Aus der noch unvollendeten Dissertation.

²²⁾ Chr. Christiansen, Über Natronzellstoff. Dissertation Darmstadt 1912. Sonderdruck in Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker. Berlin 1913. Gebr. Bornträger. S. 83.

²³⁾ Schwalbe und Robinoff, Robinoff Dissertation Darmstadt 1912. Sonderdruck. Berlin 1912. Gebr. Bornträger.

²⁴⁾ F. Czapek, Biochemie der Pflanzen, I, 567.

²⁵⁾ Renker, Über „Ligninreaktionen“. (Papierfabrikant, Festschrift, 1910, 38) und Dissertation: Die Bestimmungsmethoden der Cellulose. Berlin 1910.

¹⁷⁾ Haug, a. a. O.

¹⁸⁾ König, a. a. O.

¹⁹⁾ Schwalbe u. Robinoff, Angew. Chem. 24, 256—258 [1911]; Robinoff, Dissertation Darmstadt 1911. Berlin Gebr. Bornträger 1912. S. 32.

²⁰⁾ Walter Schulz, Zur Kenntnis der Cellulosearten. Dissertation Darmstadt 1910. Sonderdruck Berlin 1911, Gebr. Bornträger. S. 78—80.

Über-
Ligninreaktionen und Aus-

Nr.	Bezeichnung des Materials	Methylzahl	Phloroglucin- salzsäure	Paranitranilin	Anilinsulfat	Di-Lösung	Cross-Bevan
1	Natronkraftzellstoff I	3,38	rot	braun	braun	braun	rot
2	Natronkraftzellstoff II	—	rot	braun	braungelb	rötlichbraun	feuerrot
4	Natronzellstoff, ungebleicht	3,18	rötlichbraun	hellbraun	hellbraun	graubraun	schwach rot
5	Natronzellstoff, gebleicht	0,69	gelblichweiß	gelb	gelblichweiß	grauweiß	weiß
6	Natronzellstoff, ungebleicht	—	rötlichbraun	braun	gelblichbraun	braunrötlich	stark rot
7	Natronzellstoff aus Aspe, ungebleicht	1,76	gelb	gelb	schwach rötlich	bläulichgrau	rot
8	R.-K.-Sulfitzellstoff, ungebleicht	3,05	schwach rosa	rötlichbraun	schwach gelb	lilablau	rosa
9	R.-K.-Sulfitzellstoff, gebleicht	1,26	weiß	weiß	weiß	bläulichweiß	weiß
10	R.-K.-Sulfitzellstoff, gebleicht	1,30	weiß	weiß	weiß	bläulichweiß	weiß
11	R.-K.-Sulfitzellstoff, ungebleicht	1,61	schwach rosa	rötlichbraun	schwach gelb	schwach lilablau	schwach rosa
12	Mitscherlichsulfitstoff Ia, bleichfähig	4,21	rosa	rotbraun	gelb	lilarot	rosarot
13	Mitscherlichsulfitstoff Ib, ungebleicht	4,76	rosa	rotbraun	gelb	lilarot	rot
14	Reinste Baumwolle	—	weiß	weiß	weiß	bläulichweiß	weiß
15	Oxycellulose	—	weiß	weiß	schwach gelblich	bläulichweiß	weiß
16	Hydrocellulose	—	weiß	weiß	weiß	bläulichweiß	weiß

Erforderlich ist, um sich vor Täuschungen zu hüten, Verwendung von frisch bereiteten Lösungen. Man sollte deshalb nur das Phloroglucin, in Alkohol gelöst, für sich allein aufheben und erst kurz vor der Reaktion den Zusatz von starker Salzsäure machen. Eine Konzentration von 1 g Phloroglucin in 50 cm Alkohol und Zusatz von 25 cm konzentrierte Salzsäure auf diese Menge hat sich als zweckmäßig erwiesen; die Färbungen erreichen nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde ihre größte Tiefe²⁶⁾.

Die eingangs erwähnten Holzzellstoffe sind auch mit Paranitranilin geprüft worden. Eine 2% ige Lösung in Salzsäure vom spez. Gew. 1,06 wurde mit dem Zellstoff kurz erwärmt. Die Färbung der Sulfitzellstoffe ist im allgemeinen rot, die der Natronzellstoffe gelb bis braun. — Das bekannte Anilinsulfat (5 g Anilinsulfat in 50 cm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure) reagiert zwar nicht mit reiner Baumwolle, aber auch nicht mit den gebleichten Sulfitzellstoffen. Bei der Oxycellulose macht sich eine schwache Gelbfärbung bemerkbar, die auch bei einem ligninfreien Natronzellstoff, der viel Oxycellulose enthält, sichtbar ist. Die Unterschiede in den Färbungen der Sulfit- und Natronzellstoffe sind nicht besonders scharf, das Reagens ist für Holzzellstoffe nicht zu empfehlen.

Wurster²⁷⁾ hat eine Lösung von Dimethyl-p-phenylen-diaminchlorhydrat empfohlen (zu 1% in 5% iger Natriumacetatlösung unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure gelöst). Bei den Zellstoffen konnten lebhafte rote Farben nicht, sondern nur bläuliche und lilarote Tönungen beobachtet werden, die aber keinen Aufschluß geben über die Reinheit der Zellstoffe, insbesondere da reine Baumwolle, wie auch Oxy- und Hydrocellulose gefärbt werden. Die Lösung ist zudem außerordentlich unbeständig und für Prüfung von Zellstoffen, wie gesagt, wertlos.

Empfehlenswert für die Prüfung der Zellstoffe ist die Mäule'sche Reaktion, die, wie schon erwähnt wurde, den Vorteil vor anderen Farbreaktionen besitzt, daß sie in Fällen gelingt, wo die Phloroglucinsalzsäurereaktion versagt. Die Fasern werden $\frac{1}{4}$ Stunde lang in 0,1% ige Kaliumpermanganatlösung eingelegt, ausgewaschen und in Salzsäure vom spez. Gew. von 1,06 bis zur Auflösung des gebildeten Braunsteins gebracht. Nach dem Auswaschen wird Ammoniakgas

über die Fasern geleitet. Das Mäule'sche Reagens gibt mit den gebleichten Zellstoffen weiße bis rote Tönungen, während die ungebleichten Natronzellstoffe bräunlichrote Töne, die ungefärbten Sulfitzellstoffe stärker rote Farbtöne erkennen lassen.

Die von Cross und Bevan vorgeschlagene Ligninreaktion mit einer Mischung zu gleichen Teilen von $\frac{1}{2}$ -n. Ferrichlorid und $\frac{1}{2}$ -n. Ferricyankalium ist bei Zellstoffen ganz brauchbar, wenn Lösungen in schwächerer Konzentration ($\frac{1}{10}$ -n.) zur Verwendung kommen. Allerdings wird, wie schon Renker festgestellt hat, auch die reine Baumwollcellulose schwach blau angefärbt. Aus der Intensität der Blaufärbung kann man aber auf den Ligningehalt schließen.

Die sogenannte Klason'sche Probe gab günstige Ergebnisse, wenn mit ganz bestimmten Mengen von Zellstoff und Säure während bestimmter Zeit gearbeitet wurde. 0,02 g Zellstoff wurden in 5 cm konzentrierter Schwefelsäure im Reagensglase gelöst und 1 Stunde stehen gelassen. Die Intensität der Färbung steigt mit der Einwirkungsdauer und mit der Menge des Zellstoffs. Die Reaktion ist außerordentlich scharf und wegen ihrer großen Einfachheit zu empfehlen. Zellstoffe verschiedener Kochart versagen jedoch häufig bei dieser Probe. So sind nur sehr mäßige Ergebnisse von Bernheimer²⁸⁾ und Christiansen²⁹⁾ erzielt worden.

Vor einigen Jahren hat Beltzer³⁰⁾ das Rutheniumrot als Reagens auf verholzte Fasern empfohlen. Bei der Nachprüfung ergab sich, daß sämtliche Zellstoffe nach $\frac{1}{4}$ stündiger Einwirkung der 0,02% igen Lösung sich lilarot angefärbt hatten. Die Unterschiede in den Farbtönen waren sehr gering; Baumwolle wurde hellrosa angefärbt, Oxycellulose tief lilarot bis purpurblau. Als Ligninreaktion ist demnach die Ausfärbung mit Rutheniumrot von keiner Bedeutung.

Die besten Ergebnisse bei der Prüfung der Zellstoffe auf Lignin hat die Methode von Cross und Bevan ergeben. Es hat sich

²⁸⁾ N. Bernheimer, Beiträge zur Kenntnis des Zellstoffkochverfahrens nach System Mitscherlich. Dissertation Darmstadt 1912. Sonderdruck als Schrift des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker, Nr. 5.

²⁹⁾ Chr. Christiansen, a. a. O.

³⁰⁾ F. J. G. Beltzer, Moniteur Scientifique 1, 633—641 [1911]; Chem.-Ztg., Rep. 36, 110 [1912]; Kolloid-Z. 10, 154 [1912].

²⁶⁾ Man vergleiche die Übersicht 2a auf dieser Seite.

²⁷⁾ C. Wurster, Ber. 19, 3217 [1886].

sicht 2a.

färbungen von Holzzellstoffen usw.

Mäules Reaktion	Ferrichlorid, Ferri- cyan-kallium	Konz. H ₂ SO ₄	Rutheniumrot	Nitrosaminrot		Primulin	Nr.
				in wässriger Lsg.	in Diazolsg.		
braun	tief blau	dunkelrotbraun	dunkellilarot	dunkellilabraun	tief braun	rötlichbraun	1
rotbraun	tief blau	tief braun	dunkellilarot	dunkellilabraun	tief braun	braunrötlich	2
hellbraun	dunkelblau	braun	schmutzig lilarot	lilabraun	dunkelbraun	rotbraun	4
weiß	blau	gelb-braun	lilarot	hellbraun	gelbbraun	rosa	5
rötlichbraun	dunkelblau	dunkelrotbraun	schmutzig lilarot	lilabraun	dunkelbraun	rostbraun	6
schwach rötlich	blau	braun	hellilarot	lila	hellbraun	schwach rosa	7
rötlich	dunkelblau	braun	hellilarot	lila	braun	dunkelrosa	8
weiß	hellblau	gelbbraun	hellilarot	bräunlich	schwach bräunlich weiß	rosa	9
weiß	hellblau	gelbbraun	hellilarot	schwach lila	schwach bräunlichweiß	rosa	10
schwach rötlich	blau	hellbraunrot	hellilarot	dunkellila	braun	schmutzig rosa	11
rot	tief blau	dunkelrotbraun	lilarot	dunkellila	dunkelbraun	schwach rosa	12
rot	tief blau	dunkelrotbraun	lilarot	dunkellila	tief braun	schwach rosa	13
weiß	schwach blau	gelblich	hellrosa	schwach lila	schwach bräunlichweiß	stark rosa	14
weiß	graubraun	gelblich	tief lilarot bis purpurblau	bräunlichweiß	bräunlich	stark rosa	15
weiß	hellblau	gelblich	hellrosa	schwach lila	weiß	stark rosa	16

Übersicht 2b.

Ligninreaktionen und Ausfärbungen mit gereinigten Zellstoffen.

Nr.	Bezeichnung des Materials	Methyl- zahl	Phloro- glucin- Salzsäure 1/4 St.	Para- nitranilin	Anilin- sulfat	Di-Lösung	Cross- Bevan	Mäules Reaktion	Ferrichlorid- Ferri-cyan- kaliumlösung	Konz. H ₂ SO ₄	Primulin
1	Natronkraftzellstoff I	1,08	gelblich	gelb	schwach rötlich- gelb	hellbraun	hell- bräunlich	schmutzig- gelb	grünlich- blau	hellbraun	rosa
4	Natronzellstoff, ungebleicht	1,26	weiß	weiß	schwach gelblich	schmutzig- weiß	weiß	weiß	hellblau	gelblich- bräunlich	
5	Natronzellstoff, gebleicht		weiß	weiß	weiß	bläulich- weiß	weiß	weiß	hellblau	gelblich	rosa
7	Natronzellstoff, ungebleicht, aus Aspe	0,86	weiß	weiß	weiß	bläulich- weiß	schwach rötlich	weiß	hellblau	gelb- braun	rosa
8	R.-K.-Sulfitzellstoff, unge- bleicht	1,14	gelblich- weiß	weiß	schwach gelblich	grauweiß (bläulich)	weiß	weiß	hellblau	gelb- bräunlich	rosa
9	R.-K.-Sulfitzellstoff, ge- bleicht		weiß	weiß	weiß	bläulich- weiß	weiß	weiß	hellblau	gelblich	
11	R.-K.-Sulfitzellstoff, unge- bleicht	1,17	weiß	weiß	weiß	bläulich- weiß	weiß	weiß	hellblau	gelblich	
12	Mitscherlichsulfitstoff Ia, bleichfähig	1,33	schwach rötlich	weiß	gelblich	schmutzig- weiß	weiß	weiß	blau	gelb- braun	rosa
13	Mitscherlichsulfitstoff Ib, ungebleicht	1,54	schwach rötlich	weiß	gelblich	schmutzig- weiß	rötlichen Stich	weiß	blau	gelb- braun	

als zweckmäßig erwiesen, die zu prüfenden, gefeuchteten Fasern in einen Saugtrichter aus Glas einzulegen, Chlorgas darüber zu leiten, hierauf schweflige Säure als Gas durchzusaugen und mit etwas Wasser auszuwaschen, worauf mit 2% iger Natriumsulfitlösung gewaschen wird. Es ist auf diese Weise möglich, alle notwendigen Operationen in einem und demselben Gefäß durchzuführen. Die gelbe Farbe, die bei der Einwirkung des Chlors sich bemerkbar macht,

wie auch die Rötung nach Zugabe des Natriumsulfits war bei allen untersuchten Zellstoffen sehr deutlich; Baumwolle, Oxy- und Hydro-cellulose werden nicht angefärbt, die hochgebleichten Zellstoffe (ebensowenig, die ungebleichten je nach ihrem Ligningehalt mehr oder weniger stark rot.

Eine scharfe Ligninreaktion kann durch Lösungen von sogenanntem Nitrosamin (Paranitrophenylnitrosaminnatrium) hervor-

gerufen werden³¹⁾. Die Nitrosaminlösung zu 2% in Wasser gelöst und mit den Fasern $\frac{1}{4}$ Stunde lang in Berührung gelassen, dann abgesaugt und ausgewaschen und mit 1% iger Natronlauge durchtränkt, ergibt je nach dem Grade der Verholzung helle oder dunkle lila Farbtöne, je schwächer die lila Farbe, um so reiner der Zellstoff. Noch deutlicher sind diese Färbungen, wenn man an Stelle des Nitrosamins die aus diesem durch Einwirkung von Salzsäure erhaltliche Diazolösung (Paranitrodiazobenzolchlorid) anwendet. Die Zellstoffe werden $\frac{1}{4}$ Stunde lang in die 2% ige Lösung eingelegt, dann abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Je nach der Menge des Lignins sind die Färbungen mehr oder weniger hell- oder dunkelbraun; völlig unverholzte Faser ist nahezu weiß. Wenn die mit Diazolösung in Berührung gebrachten Zellstoffe nach dem Auswaschen mit β -Naphthollösung behandelt werden, so schlagen die braunen Farben in tief Violett um.

Auch mit Primulinlösung kann man den Verholzungsgrad der Zellstoffe ermitteln. 0,25 g Zellstoff wurde mit 15 ccm Primulinlösung (0,715 g im Liter) unter Zusatz von 5 ccm einer 0,5% igen Kochsalzlösung bei 50° während $\frac{1}{4}$ Stunde gefärbt, dann warm ausgewaschen und nunmehr in eine angesäuerte Natriumnitritlösung gebracht (0,04% ige Natriumnitritlösung und 5 ccm 0,5% ige Schwefelsäure). Nach $\frac{1}{4}$ stündiger Behandlung in der Kälte wird wieder, diesmal mit kaltem Wasser, ausgewaschen und mit 10 ccm verdünnter β -Naphthollösung (0,014%) ausgefärbt. Bei Baumwolle ist die Färbung am lebhaftesten; bei den Holzzellstoffen nimmt die Intensität der roten Farbe mit dem Grade der Unreinheit ab.

Die Inkrusten der Holzzellstoffe lassen sich nicht nur mittels Diazolösung anfärben, sie reagieren umgekehrt auch mit salpetriger Säure. Verfasser hat mit L. Walter bei einer Reihe von Sulfitzellstoffen, die in einem kleinen Versuchskocher hergestellt waren, erhebliche Unterschiede in den Tiefen der braungelben Farbtöne beobachten können, die entstehen, wenn nach der Behandlung mit salpetriger Säure Natronlauge hinzugegeben wird. Die Reaktion hat Johnson³²⁾ zu einer Bestimmung des Bleichgrades ausgebaut.

Auch Methylenblau wurde versuchsweise zur Anfärbung der Zellstoffe verwendet, jedoch ohne Erfolg. Die Unterschiede waren zu unbedeutend und das Auswaschen des Methylenblaus überaus langwierig. Dagegen sind, woran bei dieser Gelegenheit erinnert werden soll, bei Bestimmung des Bleichgrades mit Methylenblau ganz günstige Erfahrungen gemacht worden.

Die vorstehenden zahlreichen Farbreaktionen gestatten eine qualitative Erkennung des Verholzungsgrades. Auch zur quantitativen Bestimmung des Ligningehalts ist eine ganze Anzahl von Methoden vorgeschlagen worden. Nach Cross und Bevan soll man Chlorgas auf den feuchten Zellstoff einwirken lassen und die gebildete Menge Salzsäure bestimmen³³⁾. Eine Nachprüfung durch Richter³⁴⁾ ergab die Ungenauigkeit der Methode; zu dem gleichen Ergebnis kamen Heuser³⁵⁾ und Sieber, die feststellten, daß mehr Salzsäure gebildet wurde, als dem entstandenen Ligninchlorid entspricht. Ebenso wenig brauchbar ist nach Richter die von Cross und Bevan vorgeschlagene Jodabsorption. Empfehlenswert nach Richter ist dagegen die Ligninbestimmungsmethode von Hempel und Seidel³⁶⁾. Sie beruht darauf, daß die Inkrusten der Holzzellstoffe in Berührung mit Salpetersäure Stickoxyde abspalten, deren Menge titrimetrisch gemessen wird. Richter hat die Methode etwas vereinfacht und Werte erhalten, die nach ihm mit denen durch direkte Bestimmung des Cellulosegehalts nach Cross und Bevan gut übereinstimmen³⁷⁾. Die von Richter angegebenen Cellulosewerte sind allerdings auffällig hoch, was in einem späteren Abschnitt der Abhandlung noch Erörterung finden wird.

Die schon erwähnte Klasonsche³⁸⁾ Methode der Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure ist von dem Autor auch zur quantitativen Bestimmung des Ligningehalts empfohlen worden. Klason hat 22 mg lufttrockenen Zellstoff in einem Meßzylinder mit Glasstopfen in 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die erhaltene Lösung mit einer Testlösung verglichen, die einen Zellstoff enthält, dessen Ligningehalt bekannt ist. Zu der dunkler

gefärbten Lösung wird dann so lange Schwefelsäure zugesetzt, bis beide Proben in der Färbung übereinstimmen. Aus dem Verhältnis der Volumina kann man den Ligningehalt der beiden Cellulosen ableiten. Die Methode ist sowohl nach den Erfahrungen Richters³⁹⁾ wie nach denjenigen des Verfassers und seiner Mitarbeiter — wie schon oben erwähnt wurde — nicht bei allen Stoffen verwendbar; sie versagt bei Stoffen weit voneinander abweichender Kocharten. Sie ist vorzüglich geeignet für die Fabrikkontrolle, wenn Tag aus Tag ein der gleiche Zellstoff erkocht wird.

Cross und Bevan⁴⁰⁾ haben angelegentlich die Phloroglucinabsorptionsmethode empfohlen. Phloroglucin gibt nicht nur eine Rotfärbung mit der verholzten Faser, sondern wird auch in ziemlich erheblicher Menge von der verholzten Faser festgehalten. Mißt man nun die nichtabsorbierte Phloroglucinmenge zurück, so kann man aus der verschwundenen Menge den Ligningehalt ableiten, wenn man für die vollständig verholzte Faser, natürlich auch für das Holz selbst, einen bestimmten Absorptionswert festlegt. Der Absorptionswert des Holzes kann nun nicht mit dem der Zellstoffe verglichen werden, denn durch die Kochung des Holzes mit Chemikalien kann die Absorptionsfähigkeit der Zellstoffe derart verändert werden, daß sie nicht mehr dem Methylgehalt entspricht, demnach ein quantitativer Vergleich mit der Absorptionsfähigkeit des Holzes selbst nicht statthaft ist.

Ost⁴¹⁾ und Wilkening haben zur Ermittlung des Ligningehalts die Cellulose in 72% iger Schwefelsäure gelöst und den Rückstand gewogen. Der nach König⁴²⁾ schwarzbraun gefärbte Rückstand zeigt noch die Zellstruktur, enthält aber noch 2% Schwefelsäure, wahrscheinlich in Sulfobindung. König hat von derartigen Rückständen Elementaranalysen gemacht und aus ihnen die Formel des Lignins berechnet. Da kaum angenommen werden kann, daß Lignin die Einwirkung starker Schwefelsäure unverändert übersteht, haben diese Ligninformeln sehr problematischen Wert.

Eine indirekte Ligninbestimmung ist schließlich jede Cellulosebestimmung, aber die Methode ist unzuverlässig, da bei der Isolierung der reinen Cellulose neben dem Lignin auch andere Verunreinigungen, wie Pentosane und Harz, vor allen Dingen aber Cellulose selbst weggelöst werden.

Als schärfste derzeit bekannte Methode zur quantitativen Ligninbestimmung muß die von Benedikt und Bamberger⁴³⁾ angegebene „Methylzahl“-Methode bezeichnet werden. Das Lignin ist verhältnismäßig stark methyhaltig; die reinste Cellulose sozusagen methyfrei. Nach der Methode von Zeisel⁴⁴⁾ kann man nun durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure das Methyl abspalten, in Methyljodid überführen und als Jodsilber wägen. Benedikt und Bamberger haben aus diesen Methylzahlen einen Ligningehalt berechnet. Da man aber über die Elementarformel des Lignins nichts Genaueres weiß, ist an und für sich diese Berechnung nicht statthaft; hinzu kommt aber noch, daß das Methyl nicht allein dem Lignin zuzuschreiben ist, sondern auch aus einem Gehalt der Pflanzestoffe an Methylpentosanen herrühren kann. Möglicherweise stammt auch ein Teil des Methyls aus dem Methylalkohol des — noch hypothetischen — Holzpektins. Zur Bestimmung des Methyls erwies sich die von Hans Meyer vorgeschlagene Apparatur ohne jede Korkverbindung als sehr geeignet, jedoch war es nötig, um den Apparat einem Mantel mit warmem Wasser anzuordnen, da die von Meyer empfohlene Luftkühlung zu ungleichmäßig sich erwies. Neuerdings wurde die von Stritar⁴⁵⁾ angegebene Apparatur als noch besser geeignet erkannt. Bei Methylbestimmungen in Zellstoffen ist auf die Probenahme äußerste Sorgfalt zu verwenden. Damit die Jodwasserstoffsäure angreifen kann, ist es notwendig, die meist in der Form von Pappen vorliegenden Zellstoffe zu zerkleinern, was am besten auf einer Handreibe oder einer maschinell getriebenen Reibetrommel geschieht. Das erhaltene Pulver wird mit der Pinzette von groben Faserteilen befreit und erst so gereinigt zur Bestimmung verwendet. Je größere Mengen Zellstoff zerrieben werden, um so leichter wird es sein, eine wirkliche Durchschnittsprobe zu erhalten. Da nur 0,3 g Zellstoff für eine Bestimmung angewendet werden können, ist eine gute Durchschnittsprobe natürlich ausschlaggebend für brauchbare Zahlen. (Forts. folgt.)

³¹⁾ Über Bereitung haltbarer Nitrosaminpaste s. Schwalbe, *Angew. Chem.* **20**, 1098 [1907].

³²⁾ Bjarne Johnson, *Papierfabrikant* **11**, 977—979 [1913].

³³⁾ Textbook of Papermaking, S. 328.

³⁴⁾ Richter, *Wochenbl. f. Papierfabr.* **1912**, 1631.

³⁵⁾ Heuser, *Angew. Chem.* **26**, I, 801 [1913].

³⁶⁾ Seidel, *Dissertation* Dresden 1907.

³⁷⁾ Renker, *Cellulosebestimmung*, S. 88 [1910].

³⁸⁾ Schwalbe, *Chemie der Cellulose*, S. 63.

³⁹⁾ Richter, *Wochenbl. f. Papierfabr.* **1912**, 1633.

⁴⁰⁾ Cross, Bevan und Briggs, *Papier-Ztg.* **32**, 4113, 4479 [1907].

⁴¹⁾ Ost, *Chem.-Ztg.* **34**, 461 [1910].

⁴²⁾ König, *Angew. Chem.* **26**, I, 481 [1913].

⁴³⁾ Bamberger, *Wiener Monatsheft* **15**, 509 [1894].

⁴⁴⁾ Meyer, *Analyse und Konstitutionsermittlung org. Verbindungen*, S. 726 [1909].

⁴⁵⁾ Stritar, *Z. anal. Chem.* **42**, 579 [1903].

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 57—60

Aufsatzteil

12. März 1918

Zur Kenntnis der Holzzellstoffe.

Von CARL G. SCHWALBE, Eberswalde.

Mitteilung aus der chemisch-technologischen Abteilung der Hauptstation forstlichen Versuchswesens in Preußen: Versuchstation für Holz- und Zellstoff-Chemie in Eberswalde.

(Schluß von S. 56.)

In der unten folgenden Übersicht 3 sind nach dem Vorgang von Benedikt und Bamberger die Methylmengen für 1000 g Zellstoff angegeben. Man sieht aus der Übersicht, daß die ungebleichten Zellstoffe erheblich mehr Methyl enthalten als die gebleichten, daß demnach die Bleiche eine methylenfernende Operation ist. Die höchsten Methylzahlen (4,2—4,8) weisen die Mitscherlichzellstoffe auf, Zahlen, die bemerkenswerter Weise sogar noch höher sind, als die der Kraftzellstoffe (3,4—4,2). Die Kraftzellstoffe werden gewöhnlich als Halbzellstoffe bezeichnet. Nach der Methylmenge zu schließen, ist diese Bezeichnung durchaus nicht gerechtfertigt, da sie von der verholzenden Materie weniger enthalten, als Mitscherlich Zellstoffe. Auffällig gering sind die Methylzahlen einiger Ritter-Kellnerzellstoffe (1,3—1,7—3,1), sowohl im gebleichten wie im ungebleichten Zustande. Den geringsten Wert für Methyl weist ein gebleichter Natronzellstoff (0,7) auf. Vergleicht man lediglich ungebleichte Holzzellstoffe, so zeigt sich, daß das saure Verfahren dem alkalischen

Zu all diesen Ursachen einer nicht einheitlichen Cellulosesubstanz kommt nun noch der Einfluß der Kochart. Ein Teil der Holzzellstoffe war bei der Herstellung dem Angriff der Säuren unter Druck, ein anderer Teil der Wirkung von Ätznatron unter Hochdruck ausgesetzt. Unter diesen Umständen ist es nicht verwunderlich, wenn die Holzzellstoffe eine sehr verschiedene Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien aufweisen und teilweise gar nicht der Begriffsbestimmung der Cellulose: als eines gegen Chemikalien sehr widerstandsfähigen, fast unempfindlichen Stoffes entsprechen.

Die aus dem alkalischen Prozeß hervorgehenden Zellstoffe sind fast durchweg empfindlich gegen Säuren. Werden Natron- und Sulfitzellstoffe mit verdünnter Säure unter gleichen Bedingungen gekocht, so ist die Menge der entstehenden reduzierenden Substanzen bei den Natronzellstoffen stets größer als bei den Sulfitzellstoffen. Umgekehrt sind die aus dem sauren Prozeß hervorgehenden Sulfitzellstoffe recht empfindlich gegen Alkalien; es werden erhebliche Mengen von Cellulose gelöst. Das zeigt sich auch bei der versuchten Reinigung der Sulfitzellstoffe von ihrem oft sehr störenden Harzgehalt. Bei alkalischer Kochung gehen erhebliche Prozentsätze an Fasermaterial in Lösung. Der abwechselnden wiederholten Behandlung mit Säuren und Alkalien widerstehen sowohl Sulfit- wie Natronzellstoffe sehr schlecht. Gering ist unter solchen Bedingungen allerdings auch die Widerstandsfähigkeit von sehr reinen Baumwollcellulosen.

Übersicht 3.

Stoffart	Methylzahl in % ₁₀₀			Cellulose in %		
	Hw.	Nw.	Dw.	Hw.	Nw.	Dw.
Holz (Fichte)	—	—	22,5	—	—	60,0
Kraftzellstoffe	4,2	3,4	3,8 (2)	—	—	91,6 (1)
Natronzellstoffe ungebleicht	3,2	3,1	3,2 (2)	—	—	92,9 (1)
Natronzellstoffe aus Aspe	—	—	1,8 (1)	—	—	95,3 (1)
Natronzellstoffe gebleicht	—	—	0,7 (1)	—	—	91,0 (1)
Mitscherlichzellstoffe ungebleicht	4,8	4,2	4,5 (2)	88,4	87,1	87,7 (1)
Mitscherlichzellstoffe gebleicht	—	—	—	—	—	—
Ritter-Kellnerzellstoffe ungebleicht	3,1	1,7	2,4 (2)	92,1	90,3	91,2 (1)
Ritter-Kellnerzellstoffe gebleicht	—	—	1,3 (2)	—	—	91,7 (1)
Nitrierzellstoff	—	—	—	—	—	97,2 (1)
Nitrierbaumwolle	—	—	—	—	—	—
Baumwollcellulose reinste	—	—	0,7	—	—	99,9 (1)

nicht nur bei der Pentosan-, sondern auch bei der Ligninentfernung überlegen ist. Im Vergleich zur Methylzahl des Holzes, 22,5 bei Fichte, 26,6 und 30 bei Buche, sind alle diese Methylzahlen verhältnismäßig geringfügig.

Der vorstehend gekennzeichnete Befund steht teilweise im Widerspruch mit den Angaben von J. König, der dem Sulfitverfahren nachrühmt, daß es die Lignine fast ganz entfernt, während sie durch das Natronverfahren nur zum Teil gelöst werden. Nach den Zahlen der dieser Arbeit beigegebenen Tabelle zu schließen, liegt die Sache geradezu umgekehrt. Die gebleichten Natronzellstoffe sind in bezug auf Methyl und damit in bezug auf Verholzung reiner als die Sulfitzellstoffe. Ein völliges Verschwinden der Methylzahl ist nicht zu erreichen. Es entspricht dies dem Verhalten der Baumwolle, die nach J. König noch eine Methylzahl von 0,70 besitzt, die auf die Anwesenheit von Methylpentosan zurückzuführen ist. Bei dem erwähnten gebleichten Natronzellstoff der Tabelle beträgt nun die Methylzahl 0,69 und entspricht damit der der Baumwolle.

Der Hauptbestandteil der Holzzellstoffe, die Cellulose, kann völlig einheitlich schon deshalb nicht sein, weil sie aus Gemengen von schwammigem, lockerem Sommerholz und dichterem Herbstholz hervorgeht. Dies im Gegensatz zur Baumwolle, die in der Vegetationsperiode eines einzigen Jahres entsteht und daher als einheitlich gelten kann. Aber auch der Standort der Hölzer, die Höhenlage, die Güte des Bodens, geographische Breite und Sonnenbestrahlung werden von Einfluß sein. So sollen die auf magerem Boden in höheren Breitengraden erwachsenen Hölzer die besten, d. h. die festesten Cellulosen liefern.

Durch Oxydationsmittel wird wenigstens bei Sulfitzellstoffen die Empfindlichkeit gegen Alkali stark gesteigert. Gebleichte Sulfitzellstoffe geben sehr hohe Gummizahlen, auch wenn sie nicht überbleicht sind, demnach Oxycellulose als Quelle des sogenannten Holzgummis nicht in Frage kommt. Die Oxydationsmittel wirken direkt jedoch weit kräftiger auf Natronzellstoffe als auf Sulfitzellstoffe ein. Die Gefahr der Bildung von Oxycellulose durch Überbleiche ist bei den Natronzellstoffen weit größer, als bei den Sulfitzellstoffen.

Für die quantitative Bestimmung der Cellulose sind vorwiegend zwei Methoden im Gebrauch: die sogenannte Chlormethode von Cross und Bevan und die König'sche Methode. Bei ersterer wird mit gasförmigem Chlor chloriert, das Reaktionsprodukt mit Natriumsulfittlösung ausgewaschen. Bei letzterer werden durch Glycerin-Schwefelsäurebehandlung unter Druck zunächst die Pentosane entfernt, hierauf das Lignin mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak weg oxydiert. Die Nachteile dieser Methoden sollen in einer besonderen Abhandlung erörtert werden; an dieser Stelle möge der Hinweis genügen, daß mit Hilfe von salpetriger Säure eine bessere, mildere Reinigung möglich ist. Die salpetrige Säure vermag nämlich gleichzeitig zu hydrolysieren und zu oxydieren. Für stark verholzte Fasern ist freilich diese Methode nicht brauchbar. Die Erörterung der Frage, ob eine Universal-methode der Zellstoffbestimmung überhaupt möglich ist, muß ebenfalls der in Aussicht gestellten Abhandlung vorbehalten bleiben.

Mit Hilfe der neuen Methode hat Johnson eine Reihe von Cellulosebestimmungen in Holzzellstoffen durchgeführt. Aus den

in der Übersicht 3 gegebenen Werten läßt sich ableiten, daß die Sulfit- und Natronhandelszellstoffe im allgemeinen 90–92% Cellulosegehalt besitzen. Der niedrigste Cellulosewert findet sich bei den Mitscherlichsulfitzellstoffen, nicht aber, wie hier schon hervorgehoben sein mag, wie bei den vielfach als Halbzellstoffe bezeichneten Kraftzellstoffen.

Zur Bestimmung des Celluloseanteils ist in den Kunstseidefabriken die Bestimmung der sogenannten α -Cellulose gebräuchlich, die mit der Holzgummibestimmung, wie oben auseinandergesetzt, verbunden werden kann. Man braucht nur den Faserrückstand nach dem Absaugen der alkalischen Flüssigkeiten auszuwaschen, zu trocknen und zu wägen. Freilich muß man bezüglich der Menge des Waschwassers bestimmte Vereinbarungen treffen, d. h. gleiche Arbeitsweise einhalten, da beim Auswaschen die Faser mit heißer Natronlauge wechselnder Konzentration (durch Verdünnung mit Waschwasser) in Berührung ist, und neue Anteile an Cellulose gelöst werden. Eine Reihe von Werten für α -Cellulose, die zwischen rund 75 und 96% schwanken, wurden nach dieser Vorschrift von Christiansen gelegentlich seiner Arbeit über Natronzellstoffe an einer Anzahl von Schwalbe und Christiansen im Laboratorium erkochter Natronzellstoffe bestimmt.

Die mit Hilfe von salpetriger Säure gereinigten Holzzellstoffe wurden wie die Handelsmarken mit den oben erwähnten Reagenzien Nikrosamin, Primulin usw. auf charakteristische Farbreaktionen geprüft. Die Ergebnisse sind in Übersicht 2b (siehe S. 55) zusammengestellt; eine eingehende Erörterung erübrigt sich.

Die Verzuckerung von Holzzellstoffen ist schon verschiedentlich versucht worden. Sehr schlechte Ausbeuten an Zucker haben Schwalbe und Schulz⁴⁶⁾ erhalten. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist diese mangelhafte Ausbeute darauf zurückzuführen, daß bei der Ausfällung der Schwefelsäure mit Bariumcarbonat die Zuckerlösung nach Abfiltrieren des Bariumsulfats nicht von gelösten Bariumsalzen befreit wurde. Auf die Schädlichkeit dieser Bariumsalze haben Ost und Wilkening⁴⁷⁾ aufmerksam gemacht.

In der Arbeit von Schwalbe und Schulz ist ferner die Behauptung enthalten, daß der Nachweis der quantitativen Verzuckerung von Baumwollcellulose durch Flechsig⁴⁸⁾ noch nicht erbracht sei. Diese Feststellung ist von einer ganzen Reihe von Autoren⁴⁹⁾ angezweifelt worden, aber auch bei erneuter Prüfung der Flechsig'schen Originalarbeit muß diese Behauptung aufrecht erhalten werden. Flechsig gibt auf Seite 534 in seiner Abhandlung eine Tabelle über die Ausbeuten an Zucker aus Baumwollcellulose. Wie aus dem vorhergehenden Text ersichtlich ist, wurden diese Werte nach Allihn bestimmt; es sind also Reduktionswerte für die Lösung. Flechsig hat nun die erhaltenen Zuckerlösungen nach der Neutralisation mit Baryt teilweise auf dem Wasserbade, teilweise bei niedriger Temperatur eingedampft. In der Beschreibung seiner Versuche findet sich nun auf Seite 537 folgende Stelle:

„Die gelb gefärbten Krystallkomplexe werden durch Pressen zwischen Filtrierpapier und Waschen mit absolutem Alkohol von dem Sirup befreit, in Wasser gelöst, mit gut gereinigter Tierkohle entfärbt und bei niedrigen Temperaturen abermals zur Krystallisation

eingedampft, die fast farblosen Krystalle endlich dreimal teils aus absolutem Äthylalkohol, teils aus Methylalkohol umkrystallisiert.“

Mit diesem Krystallzucker hat Flechsig dann die Identitätsproben angestellt, indem er das Rotationsvermögen einerseits, das Reduktionsvermögen andererseits bestimmte und mit den Konstanten für Glucose übereinstimmend fand. Flechsig hat also nur festgestellt, daß die Zuckerlösung Krystalle abscheidet, denen die Eigenschaften reiner Glucose zukommen; er hat aber nicht festgestellt und auch nicht behauptet, daß nun die Gesamtmenge der in der Lösung enthaltenen reduzierenden Stoffe Traubenzucker gewesen sei. Der Nachweis, daß die Hydrolyse der Baumwollcellulose zu 80–90% vergärbaren Zucker, wahrscheinlich Traubenzucker, ergibt, ist erst von Ost und Wilkening geführt worden, die durch Vergärung die angegebene Ausbeute erhalten haben und aus dem Drehungsvermögen der Lösungen diesen vergärbaren Zucker als Traubenzucker nachweisen konnten. Gleiches wie für Baumwollcellulose gilt für Holzzellstoffe. Ost und Muhlmeister⁵⁰⁾ haben dann auch nachgewiesen, daß Ritter-Kellnersulfitzellstoffe der Hauptsache nach in vergärbaren Zucker überführbar sind. Nach Haug sind vermutlich alle Cellulosen, die aus Pflanzenstoffen abgeschieden werden, einheitlicher Natur und identisch mit der Baumwollcellulose. Dieser Schluß, aus dem Verhalten der Strohcellulose abgeleitet, ist bei aller Wahrscheinlichkeit doch nicht zwingend. Weder die Polarisation, d. h. das Drehungsvermögen, noch die Gärfähigkeit genügen zur einwandfreien Charakterisierung eines Zuckers. Das Drehungsvermögen kann unter Umständen Cellulosedextrinen zukommen, gärfähig sind außer Traubenzucker noch andere Zuckerarten. Endlich können sehr verschieden zusammengesetzte Zucker eine und dieselbe Glucose beim Abbau liefern.

Bei den Holzzellstoffen sind nun ebensowenig wie bei Strohcellulose die letzten Reste Methyl und Pentosan entfernbar, es kann dies an der Unvollkommenheit der Reinigungsmethoden liegen; ebensowohl aber ist es möglich, daß mehr oder weniger fest gebundene Methyl- und Pentosangruppen zum Bestand des Cellulosemoleküls gehören.

Der sogenannte Harzgehalt der Zellstoffe schwankt in sehr weiten Grenzen, wie die Zahlen der Übersicht 4 auf dieser Seite leicht erkennen lassen. Die Sulfitzellstoffe sind, wie lange bekannt, weit harzreicher als die Natronzellstoffe. Die Durchschnittswerte liegen weit höher, als Herzberg mit 0,5 für den Durchschnitt von allerdings nicht weniger als 79 Sulfitzellstoffen angegeben hat. E. Richter gibt auch für canadische und amerikanische Zellstoffe weit höhere Durchschnittswerte an. Deutlich erkennbar ist die durch Bleiche bedingte Abnahme der Harzzahlen. Alle gebleichten Zellstoffe weisen geringeren Harzgehalt als die ungebleichten auf.

Die Extrakte mittels organischer Lösungsmittel enthalten durchaus nicht nur Harz, sondern auch entsprechend dem Rohharz des Ausgangsmaterials des Fichtenholzes auch Fett. Wie der Verfasser mit Sieber⁵¹⁾ nachgewiesen hat, ist das sogenannte Harz der Sulfitzellstoffe noch fettreicher als das Rohharz aus Fichtenholz. Es wurden Fettgehalte von 62,9–70,3% beobachtet, während Fichtenholz etwa 50% Fett enthält.

Die Natronzellstoffe sind (vgl. Übersicht 4) im Vergleich zu den Sulfitzellstoffen weit harzärmer; Alkali ist eben ein Lösungsmittel

⁴⁶⁾ Schwalbe und Schulz, Ber. 43, 913–917 [1910]. Schulz, Dissertation a. a. O.

⁴⁷⁾ Ost und Wilkening, Chem.-Ztg. 34, 461 [1910].

⁴⁸⁾ Flechsig, Z. physiol. Chem. 7, 523 [1883].

⁴⁹⁾ Ost und Wilkening, Chem.-Ztg. 34, 461 [1910]; Hägglund, Die Hydrolyse des Holzes, Stuttgart 1915, S. 17; Willstätter und Zechmeister, Ber. 46, 2401 [1913].

⁵⁰⁾ Muhlmeister, Dissertation Hannover.

⁵¹⁾ Sieber, Über das Harz der Nadelhölzer, Dissertation, Berlin 1914, S. 38 a. a. O.

Übersicht 4.

Stoffart	Ätherharz			Alkoholharz			Gesamtharz		
	Hw.	Nw.	Dw.	Hw.	Nw.	Dw.	Hw.	Nw.	Dw.
Holz (Fichte)	—	—	0,60	—	—	0,38	—	—	0,98
Kraftzellstoffe	0,24	0,10	0,17 (6)	0,59	0,11	0,43 (6)	0,74	0,21	0,60 (6)
Natronzellstoffe ungebl.	0,33	0,10	0,22 (8)	0,27	0,09	0,20 (6)	0,53	0,26	0,39 (6)
Natronzellstoffe aus Aspe	—	—	0,59 (1)	—	—	0,76 (1)	—	—	1,35 (1)
Natronzellstoffe gebl.	—	—	0,05 (1)	—	—	0,24 (1)	—	—	0,29 (1)
Mitscherlichzellstoffe ungebl.	0,99	0,59	0,68 (9)	0,47	0,15	0,31 (8)	1,46	0,80	1,01 (8)
Mitscherlichzellstoffe gebl.	0,73	0,67	0,70 (2)	0,56	0,47	0,52 (2)	1,29	1,14	1,21 (2)
Ritter-Kellnersulfitzellstoffe ungebl.	1,04	0,64	0,86 (10)	0,82	0,18	0,49 (10)	1,82	1,00	1,35 (10)
Ritter-Kellnersulfitzellstoffe gebl.	0,98	0,43	0,65 (12)	0,62	0,15	0,45 (12)	1,60	0,81	1,11 (12)
Nitrierzellstoffe	—	—	0,16 (1)	—	—	0,35 (1)	—	—	0,51 (1)
Nitrierbaumwolle	0,14	0,13	0,14 (2)	0,27	0,20	0,23 (2)	0,40	0,34	0,37 (2)
Baumwollcellulose reinste	—	—	0,1	—	—	0,2	—	—	0,3

für die Harze und Fette, die saure Sulfatlauge nicht. Immerhin ist der Gehalt bei manchen Natronzellstoffen nicht unerheblich. Besonders die Kraftzellstoffe sind durch höheren Harzgehalt ausgezeichnet. Auffällig ist, daß der Alkoholextrakt bei diesen höheren Wert als der Ätherextrakt aufweist. Dieser hohe Gehalt an harzartigen Stoffen ist von A b a d i e ⁵²⁾ als Ursache der hohen Faserfestigkeit der Holzzellstoffe angesehen worden. Die Harze der Natronzellstoffe und insbesondere der Kraftzellstoffe sind leider noch nicht näher untersucht⁵³⁾. Sie unterscheiden sich wesentlich von denen der Sulfitzellstoffen, nur letztere geben die Cholesterinreaktion mit Essigsäure anhydrid und konzentrierter Schwefelsäure. Durch den alkalischen Kochprozeß scheint Cholesterin zerstört zu werden.

Werden die Natronzellstoffe vor der Extraktion mit Säure behandelt, so wachsen die Extraktzahlen erheblich. So fand Christiansen für Natronzellstoffe, die im Laboratorium erkocht waren, bei einem mit Säure behandelten Natronzellstoff beispielsweise 0,5% Ätherextrakt gegen 0,06% beim unbehandelten Zellstoff. Für den Alkoholextrakt waren die entsprechenden Zahlen 2,02 und 1,3. Es können also unter Umständen nicht unerhebliche Mengen von harzsauren Salzen auf der Zellstofffaser niedergeschlagen sich vorfinden.

Die Charakterisierung der Holzzellstoffe erfordert, wie vorstehende Ausführungen zeigen, ziemlich umständliche, quantitative, analytische Feststellungen. Es ist daher, allerdings leider ohne Erfolg bisher, versucht worden, einfachere Methoden zur Charakterisierung auszuarbeiten.

Leicht bestimmbar ist z. B. die Hygroskopizität der Zellstoffe durch einfache Trockenbestimmung. Diese Trockenbestimmungen kann man, wenn man nach dem Destillationsverfahren arbeitet, in sehr kurzer Zeit — $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde — durchführen. An Stelle der vom Verfasser früher vorgeschlagenen Kupferrotorte empfiehlt sich trotz ihrer Zerbrechlichkeit die von Besson ⁵⁴⁾ angegebene Glasapparatur. Schwierig ist nur die Dichtung des Korkstopfens gegen Toluol-Xyldämpfe. Sie gelingt leicht durch Überziehen des Stopfens mit einem Stanniolblatt.

Die Werte für hygroskopische Feuchtigkeit liegen jedoch selbst bei sehr verschiedenen Typen von Holzzellstoffen so nahe aneinander, daß irgendwelche Gesetzmäßigkeiten nicht abgeleitet werden können.

Die Bestimmung des Reduktionsvermögens ist, wie der Verfasser früher gezeigt hat, vorzüglich geeignet, um zahlenmäßig etwaige Schädigungen bei der Bleiche festzulegen. Es war nicht ausgeschlossen, daß auch bei ungebleichten Zellstoffen infolge eines Gehalts an reduzierenden Inkrusten sich Unterschiede ergeben würden. Sehr umfangreiche Untersuchungen⁵⁵⁾ haben aber gezeigt, daß mit den gewonnenen Zahlen nicht viel anzufangen ist. Es sind zu vielerlei Stoffe, die Reduktion bewirken können; vor allem liegen aber die gefundenen Werte, selbst bei sehr verschiedenen Typen von Holzzellstoffen, zu nahe aneinander.

Da offenbar die Inkrusten von Einfluß auf die Werte für das Reduktionsvermögen sind, wurden die Holzzellstoffe nach der oben angedeuteten Methode mit salpetriger Säure gereinigt, und hierauf das Reduktionsvermögen — die Kupferzahlen — der von Inkrusten möglichst befreiten Zellstoffe bestimmt. Aber auch bei diesen Materialien ergaben sich charakteristische Unterschiede nicht. Dagegen zeigte sich wiederum einwandfrei, daß man mit der vom Verfasser vor langen Jahren vorgeschlagenen Bestimmung des Reduktionsvermögens ein vorzügliches Mittel zur Bleichkontrolle besitzt. Die Werte für die gebleichten Holzzellstoffe zeigen deutlich, daß jede zu scharfe Bleiche die Kupferzahlen hinaufschnellen läßt.

Zur Unterscheidung der Zellstoffarten hat Verfasser ferner im weitestgehenden Maße die Hydrolyse mittels verdünnter Säuren studieren lassen. Wie vorweg gesagt werden soll, leider ohne dauernden Erfolg. Ausgehend von der vor längeren Jahren an Baumwollcellulose gemachten Feststellung, daß die sogenannten Hydratzustände der Cellulose sich außer durch den Gehalt an hygroskopischem Wasser auch durch verschieden große Hydrolysierfähigkeit unterscheiden, sind alle Typen von Holzzellstoffen der Kochung mit Säure und Bestimmung des Reduktionsvermögens der Flüssigkeit unterworfen worden. Bei den Sulfitzellstoffen stellte sich heraus,

daß offenbar die Inkrusten die Reduktionsziffern stark beeinflussen; einigmaßen deutliche Gesetzmäßigkeiten sind nicht ableitbar.

Teilweise etwas günstigere Ergebnisse, klarere Zahlen sind bei Anwendung der Methode auf eine Anzahl von mit salpetriger Säure gereinigten Sulfitzellstoffen erzielt worden. Aber bei gewissen gereinigten Sulfitzellstoffen, die nach Kochart genau bekannt waren, ergaben wiederum sehr voneinander abweichende Typen — „überkochte“ und bleichfähige Halbzellstoffe — annähernd gleiche Werte. Bei Natronzellstoffen waren die Zahlen ermutigender; vielleicht weil beim Natronverfahren die störenden unbekannten Begleitstoffe aus- gelöst worden sind.

Von Richter ⁵⁶⁾ sind Hydrolysierzahlen im Betriebe einer Zellstoffabrik bestimmt worden, die ein gutes Bild von Kochstörungen ergaben, indem die Zahlen dann stark vom Durchschnitt abwichen. Richter fand auch die Hydrolysierzahlen verschieden bei feuchtem und bei trockenem Holzzellstoff. Die Hydrolysierzahlen nahmen beim Trocknen von 4,6—5,4 zu. Bei den vielen Unsicherheiten der Methode kann es sich, um zufällige Schwankungen gehandelt haben. Größeres Zahlenmaterial scheint nicht vorzuliegen. Keineswegs ist ein Einfluß beim Trocknen auf die Hydrolysierzahl sicher gestellt.

Mag auch bei Herstellung stets der gleichen Zellstoffsorten, also das Verfahren der Hydrolyse als Betriebskontrolle, sich in Einzelfällen als nützlich erweisen, so ergibt doch eine Zusammenfassung aller sehr umfangreichen Erfahrungen, daß die Hydrolyse von Holzzellstoffen eine außerordentlich empfindliche Reaktion ist, die von zu vielen Faktoren beeinflusst wird, um als ein sicheres Verfahren zur Unterscheidung von Holzzellstoffen dienen zu können.

Herzog ⁵⁷⁾ hat gezeigt, daß bei starkem Inkrustengehalt von Flachs das Aufsaugevermögen der Faser für Kupfersulfat erheblich ist. Nach einer Untersuchung von Rassow und Leuchs ⁵⁸⁾ zeigt sich auch bei Baumwolle, daß Inkrustengehalt die Festhaltung von Kupfersulfat bedingt. Je reiner die Baumwolle, um so geringer die fixierte Kupfersulfatmenge. Auch bei Holzzellstoffen könnte der Inkrustengehalt sich vielleicht durch starkes Aufnahmevermögen für Kupfersulfat anzeigen. Verfasser hat deshalb Bernheimer ⁵⁹⁾ veranlaßt, die Holzzellstoffe auf ihre Kupfersulfataufnahme zu untersuchen. Die Holzzellstoffe, die in einem Versuchskocher hergestellt waren, wurden in eine kalte 0,1% krystallinisches Kupfersulfat enthaltende Flüssigkeit für 24 Stunden eingelegt. Die Zahlen zeigten, daß, je weiter ein Zellstoff aufgeschlossen ist, je freier also auch von Inkrusten, um so kleiner auch die Kupfersulfatzahl ist. Als Kupfersulfatzahl soll die von 100 g Zellstoff an kalter Lösung in 24 Stunden aufgenommene Kupfersulfatmenge bezeichnet werden. Für Holzzellstoffe des Handels liegt Zahlenmaterial noch nicht vor. Die Methode wäre an sich einfach genug, die lange Zeitdauer ließe sich vielleicht durch Anwendung der Schüttelmaschine noch wesentlich abkürzen.

Die Speicherung von Metallsalzen ⁶⁰⁾ hat übrigens der Verfasser vor einigen Jahren erfolgreich zur Unterscheidung von Sulfit- und Natronzellstoffen benutzt. Färbt man die Zellstofffasern zunächst mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung, dann mit Ferrocyanidkaliumlösung an, so zeigen die Sulfitzellstofffasern eine tiefblaue, die Natronzellstoffe eine schwach gelbgrüne, zuweilen schwach bläuliche Farbtonung, teilweise auch keinerlei Färbung. Bei einigen untersuchten amerikanischen Zellstoffen hat jedoch diese Reaktion versagt. Die Abweichung im Verhalten deutscher und amerikanischer Zellstoffe ist offenbar im Kochverfahren begründet.

Wie E. Richter ⁶¹⁾ gefunden hat, können Sulfitzellstoffe sauer sein, d. h. Natronlauge verbrauchen, auch wenn die gewöhnlichen Indikatoren, Methylorange usw., versagen. Mit Jodeosin oder Rosolsäure als Indicator und unter Anwendung von $\frac{1}{100}$ -n. Kalilauge konnte Richter feststellen, daß aus 1000 g Zellstoff eine zu 0,05—0,39 g Schwefelsäure sich berechnende Säuremenge ausgezogen wird. Die Säuremenge erwies sich proportional dem Lignin und dem Aschengehalt. Vielfach kommen neutrale, ausnahmsweise aber auch alkalisch reagierende Zellstoffe vor. Leider läßt sich nach dem vorhandenen Zahlenmaterial nicht beurteilen, ob die einfache Bestimmung der wahren Säurezahl einen diagnostischen Wert besitzt.

⁵²⁾ Richter, Wochenbl. f. Papierfabr. 45, 1198 [1914].

⁵³⁾ Herzog, Zeitschrift f. Farbenindustrie 7, 186, 281 [1908].

⁵⁴⁾ Rassow und Leuchs, vgl. Leuchs Dissertation. Leipzig 1910.

⁵⁵⁾ Bernheimer, a. a. O.

⁵⁶⁾ Schwalbe, Wochenblatt f. Papierfabr. 44, 2196—2198 [1913].

⁵⁷⁾ E. Richter, Wochenbl. f. Papierfabr. 43, 4517 [1912].

⁵²⁾ A b a d i e, Paper Trade Journal, 1910, Nr. 6, 46.

⁵³⁾ Eine Untersuchung hat der Vf. in Angriff genommen und hofft, bald darüber berichten zu können.

⁵⁴⁾ Besson, Chem.-Ztg. 39, 860 [1915].

⁵⁵⁾ Schulz, a. a. O.; Christiansen, a. a. O.

Die oben erwähnten Versuche von Klason und König über teilweise Auflösung verholzter Pflanzenmaterie unter Zurückbleiben des Ligninanteils legten es nahe, andere spezifische Lösungsmittel, nämlich Kupferoxydammoniak⁶²⁾ und Chlorzinksalzsäure, zur Charakterisierung heranzuziehen. Gegen eine Verwendung von Kupferoxydammoniak spricht der Umstand, daß Lösungen mit andauernd gleicher Lösefähigkeit und Haltbarkeit schwierig zu bereiten sind. Auch ist es umständlich, die erhaltenen Celluloselösungen mit Säuren zu fällen und die gelöste Cellulose auszufällen und aufzubewahren. Es wurde deshalb versucht, Chlorzinksalzsäure in der Weise zu verwenden, daß auf Ausfällung der Cellulose verzichtet wird, und die Reinheit eines Cellulosematerials aus der Menge Rückstand beurteilt wird, die bei der Behandlung des Ausgangsmaterials während einer bestimmten Zeit verbleibt. Je mehr lösliche Substanz vorhanden, um so freier sollte das Material von Inkrusten sein. Bei einer Reihe von Holzmehlen und Strohhackseln, die mit Salzsäure aufgeschlossen waren, hatte das Verfahren sich als gut brauchbar zur Ermittlung des Aufschlußgrades erwiesen⁶³⁾. Man kann freilich gegen die Methode einwenden, daß, da Aufschließung zum Teil ein Löschmachen bedeutet, die in Lösung gehende Substanz nicht allein als Cellulose gewertet werden darf, denn auch z. B. die Pentosane gehen in Lösung. Für Vergleichswerte fällt aber dieser Einwand nicht ins Gewicht. Außerdem kann man durch eine besondere Bestimmung leicht und rasch ermitteln, wieviel wasserlösliche Substanz das zu untersuchende Material enthält, und den hierfür gefundenen Wert zur Korrektur der „Chlorzinksalzsäurezahl“ benutzen. Diese Zahl soll angeben, wieviel Prozente des Untersuchungsmaterials in einer Chlorzinksalzsäurelösung bestimmter Konzentration auflösbar sind. Bei der Anwendung des Verfahrens auf Holzzellstoffe fand Verfasser mit Walter Schulz, daß bei Verwendung sehr starker Chlorzinksalzsäure die Auflösung zwar sehr rasch vor sich geht, daß aber die verbleibenden Rückstände so schleimig sind, daß eine Filtration zur Unmöglichkeit wird. Minder man aber die Konzentration der Chlorzinksalzsäure so weit herab, daß Filtrationsschwierigkeiten nicht mehr bestehen, so erweist sich die Angreifbarkeit der Holzzellstoffe als sehr gering, weit geringer als die von mit Salzsäure aufgeschlossenen Pflanzenstoffen, selbst bei Berücksichtigung der Korrektur für wasserlösliche Substanz, die übrigens in Holzzellstoffen überhaupt nicht vorhanden ist. Nachstehende kleine Übersicht läßt die geschilderten Verhältnisse erkennen.

Material	Chlorzinksalzsäurezahl	Wahre Chlorzinksalzsäurezahl
Fichte, roh	2,0	0,1
„ aufgeschlossen	28,0	8,8
Stroh, roh	14,7	6,0
„ aufgeschlossen	39,8	17,6
Mitscherlichholzzellstoff I b ungebleicht	1,39	1,39
Baumwolle, rein	2,7	2,7

Es sind 29 Holzzellstoffe, dazu zum Vergleich Holzschnitz und Nitrierzellstoff mittels Chlorzinksalzsäure untersucht worden; die erhofften Unterschiede zwischen den einzelnen Typen haben sich jedoch nicht erkennen lassen.

Zusammenfassung.

Die mitgeteilten Daten und Tatsachen lassen erkennen, daß die Handelszellstoffe eine überraschende Gleichmäßigkeit im Cellulosegehalt besitzen. Auffallenderweise findet sich, wie dies die Tabelle zeigt, der geringste beobachtete Wert bei einem Mitscherlichzellstoff, während Kraftzellstoffe, die man bisher als unvollkommen aufgeschlossene Halbzellstoffe betrachtete, einen höheren Cellulosegehalt aufweisen. Die Mitscherlich- und Ritter-Kellnersulfitzellstoffe kann man im übrigen als verhältnismäßig pentosanarm, die Natronzellstoffe als relativ pentosanreich bezeichnen. In bezug auf den Lignin- bzw. Methylgehalt sind wesentliche Unterschiede zwischen den beiden großen Gruppen von Holzzellstoffen nicht vorhanden. Dagegen zeigt

sich deutlich bei allen Holzzellstoffen, daß durch die Bleiche — einen Oxydationsvorgang — der Methylgehalt zurückgeht. Hinsichtlich des Harzgehalts oder, besser gesagt, der Menge des Ätherextraktes zeigen sich die Sulfitzellstoffe durchweg harzreicher als die Natronzellstoffe. Bezüglich des Alkoholharzes ist sehr bemerkenswert der verhältnismäßig große Reichtum der Kraftzellstoffe an solchem Alkoholextrakt. Man kommt hierdurch zu der Vermutung, die auch schon, wie erwähnt, von A b a d i e⁶⁴⁾ ausgesprochen worden ist, daß die Kraftzellstoffe ihre hervorragenden Festigkeitseigenschaften, ihre Zähigkeit, diesem Harzgehalt verdanken. Aus dem Zahlenmaterial für Cellulose, Pentosan und Lignin läßt sich aber ferner ableiten, daß die Bezeichnung Halbzellstoffe oder Dreiviertelzellstoffe für Kraftzellstoffe nicht aufrecht erhalten werden kann. Diese unter Mitverwendung alter Ablauge unter vorzeitiger Abbrechung der Kochung erzeugten Holzzellstoffe entstehen zwar in etwas besserer Ausbeute als die gewöhnlichen Natronzellstoffe; das Mehr an Ausbeute ist aber nicht auf Rechnung größeren Inkrustenreichtums zu stellen, sondern ist offenbar durch schwächere Weglösung von Cellulose bedingt. Die geringere Lösekraft der verwendeten Kochlauge zeigt sich ja auch im Pentosangehalt; die Höchstwerte für Pentosan finden sich bei den Kraftzellstoffen.

Eigentliche Halb- oder Dreiviertelzellstoffe müßten noch einen erheblichen Teil der Inkrusten, entweder eigentliches Lignin oder zuckerartige Stoffe, enthalten. Da im Holz 25—30% eigentliches Lignin, 10—15% pentosan- und zuckerartige Stoffe neben 60% Cellulose angenommen werden können, sind zwei Klassen von Halbzellstoffen denkbar, die ligninreichen, und die pentosanreichen. In bezug auf die Wirtschaftlichkeit der Herstellung solcher noch hypothetischer, wahrer Halbzellstoffe wäre die Klasse der pentosanreichen vorzuziehen. Wird nämlich nur das Pentosan herausgelöst, so wäre Zellstoffherzeugung mit einer Ausbeute von 80—90% denkbar. Bei Auslösung des Lignins allein aber wäre die mögliche Höchstaussbeute auf 70—75% beschränkt. Zur Verwirklichung solcher Zellstoffe fehlt es aber noch an geeigneten Lösungsmitteln bzw. Hydrolyseierungsmitteln. Technisch von gleicher Wirkung würde es sein, wenn man einen Teil des Lignins und des Pentosans weglöst und Zellstoffe erzeugt, die lignin- und pentosanreich sind. Verholzte Fasern werden freilich als zu unbiegsam und zu starr für technische Verwendung angesehen. Diese Anschauung berücksichtigt aber nicht, daß es stark verholzte Fasern gibt, die technisch wohl verarbeitbar, ja spinnbar sind; die Jutfaser z. B. Derartige Fasern würden den Anforderungen des Papiermachers und des Spinners dann genügen, wenn sie einmal hinreichend geschmeidig, langfaserig und verfilzbar sind und im Lichte nicht zu rasch, wie Holzschnitz, vergilben und brüchig werden.

Die Spinnbarkeit der Fasern ist an eine gewisse Mindestlänge, die im allgemeinen auf 5 mm angegeben wird, gebunden. Die Zelllängen der Holzzellstoffe betragen durchschnittlich nur 2—3 mm. Es scheint nun aber auch nicht notwendig zu sein, daß man den Aufschluß der verholzten Fasern bis zum Zerfall in Zellen vorschieben läßt. Ein solcher Zerfall wird doch z. B. auch bei der Flachreinigung ängstlich vermieden. Wird solch weitgehender Aufschluß verhütet, so braucht deshalb nicht notwendigerweise das entstehende Erzeugnis zu unbiegsam, steif und spröde zu sein. Man kann sich Faserbündel denken, die mit genügender Geschmeidigkeit zum Verspinnen hinreichende Länge in sich vereinigen. Die Erzeugung derartiger verspinbarer Faserbündel aus Holz würde bei genügend hoher Ausbeute von etwa 75—80% für die Zellstoffgarne vielleicht sogar den Wettbewerb mit den Jutegarnen ermöglichen.

Unterscheidung von Steinkohlentemperaturteer von anderen Steinkohlenteeren.

Von FRANZ FISCHER und W. GLUD.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.)

Veröffentlichung dieses Aufsatzes ist vorläufig nicht zugänglich. Auf den Empfänger eingetragene Sonderdrucke werden an uns bekannte vertrauenswürdige Interessenten des Inlandes zum Preise von —80 M unter Nachnahme versandt. Empfänger übernehmen die Verpflichtung der sorgfältigen Aufbewahrung.

Geschäftsstelle des Vereins deutscher Chemiker e. V.

⁶⁴⁾ A b a d i e, Paper Trade Journal 1910, 46.

⁶²⁾ Kupferoxydammoniak haben auch M a c h und L e d e r l e, Landw. Vers.-Stat. 90, 269—289 [1917], zur Cellulosebestimmung in Futterstoffen benutzt.

⁶³⁾ S c h w a l b e und S c h u l z, Über die Aufschließung von pflanzlichen Rohstoffen mittels Salzsäure. Nur als Manuskript gedruckt.