

Die oben erwähnten Versuche von Klasen und König über teilweise Auflösung verholzter Pflanzenmaterie unter Zurückbleiben des Ligninanteils legten es nahe, andere spezifische Lösungsmittel, nämlich Kupferoxydiammoniak⁶²⁾ und Chlorzinksalzsäure, zur Charakterisierung heranzuziehen. Gegen eine Verwendung von Kupferoxydiammoniak spricht der Umstand, daß Lösungen mit andauernd gleicher Lösefähigkeit und Haltbarkeit schwierig zu bereiten sind. Auch ist es umständlich, die erhaltenen Celluloseslösungen mit Säuren zu fällen und die gelöste Cellulose auszufällen und aufzubewahren. Es wurde deshalb versucht, Chlorzinksalzsäure in der Weise zu verwenden, daß auf Auffüllung 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 Substanzen vorhanden, um so freier sollte das Material von Inkrusten sein. Bei einer Reihe von Holzmehlen und Strohhäckseln, 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 ungeblich.	1,39	1,39
Baumwolle, rein	2,7	2,7

Es sind 29 Holzzellstoffe, dazu zum Vergleich Holzschliff 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

⁶²⁾ Kupferoxydiammoniak haben auch Mach und Ledercle, Landw. Vers.-Stat. 90, 269—289 [1917], zur Cellulosebestimmung in Futterstoffen benutzt.

⁶³⁾ Schwalbe und Schulz, Über die Aufschließung von pflanzlichen Rohstoffen mittels Salzsäure. Nur als Manuscript gedruckt.

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. Beziiglich 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 Abadie⁶⁴⁾ 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 Zellstofferzeugung mit einer Ausbeute von 80—90% denkbar. Bei Auslösung des Lignins allein aber wäre die mögliche Höchstausbeute auf 70—75% beschränkt. Zur Verwirklichung solcher Zellstoffe fehlt es aber noch an geeigneten Lösungsmitteln bzw. Hydrolyserungsmitteln. 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 Ansicht berücksichtigt aber nicht, daß es stark verholzte Fasern gibt, die technisch wohl verarbeitbar, ja spinnbar sind: die Jutefaser z. B. Derartige Fasern würden den Anforderungen des Papiernachters und des Spinners dann genügen, wenn sie einmal hinreichend geschmeidig, langfaserig und verfilzt sind und im Lichte nicht zu rasch, wie Holzschliff, vergilben und brüchig werden.

Die Spinnbarkeit der Fasern ist an eine gewisse Mindestlänge, die im allgemeinen auf 5 mm angegeben wird, gebunden. Die Zellennähen 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 vorsiegen läßt. Ein solcher Zerfall wird doch z. B. auch bei der Flachsreinigung ängstlich vermieden. Wird solch weitgehender Aufschluß verhindert, 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 vereinen. Die Erzeugung derartiger verspinnbarer 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 Steinkohlentieftemperaturteer von anderen Steinkohlenteeren.

Von FRANZ FISCHER und W. GLUUD.

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

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

Geschäftsstelle des Vereins deutscher Chemiker e. V.

⁶⁴⁾ Abadie, Paper Trade Journal 1910, 46.