

Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 265—272

Aufsatzteil

26. August 1919

Zur Kenntnis der Zellstoffschleime I.

Von CARL G. SCHWALBE und ERNST BECKER.

(Mittellung aus der Versuchsstation für Zellstoff- und Holzchemie in Eberswalde.)

(Eingeg. 27.7. 1919.)

Zellstoffschleime entstehen aus den Zellstoffen im Faulprozeß. In der mittelalterlichen Papiermacherei ließ man die Hadern faulen; der durch Bakterientätigkeit entstehende Schleim verbesserte das erzeugte Papier, machte es fester und dichter. Dieses Faulverfahren zur Erzeugung von Schleim ist im D. R. P. von Ruff¹⁾ wieder zu Ehren gekommen und durch einen nachträglichen Dörrprozeß des fertigen Papiers verbessert worden. Man hat sich aber in der Papierindustrie schon seit langem nicht mit dieser heiklen Art der Schleimherstellung begnügt, sondern durch den Mahlprozeß im „Holländer“ für Entstehung von Zellstoffschleim gesorgt. Wird die mit stumpfen Messern ausgerüstete Messerwalze im Holländer den ebenfalls stumpfen Messern des Grundwerkes sehr nahe gebracht, so werden die Fasern nicht zerschnitten, sondern zerquetscht. Bei lang andauerndem Mahlen werden die Fasern teils zu Fibrillen — insbesondere bei Flachs und Hanf — zerschlossen, teils zu gestaltlosem Schleim aufgelöst, bis schließlich die Faserstruktur verschwindet, die Fasern „totgemahlen“ sind und „Cellulith“ entstanden ist.

Es bestehen jedoch gewaltige Unterschiede in dem Zeitaufwand, der zum Totmahlen und zur Schleimbildung bei einzelnen Zellstoffarten erforderlich ist. Während z. B. Baumwollfasern sehr lange Zeit erfordern, mahlen sich gewisse Mitscherlichzellstoffe sehr rasch zu Schleim. Diese werden denn auch in großen Mengen zu dem schleimreichen Pergamentersatz und zu Pergamynpapieren verarbeitet.

Zur Herstellung von Zellstoffschleim muß eine sehr erhebliche Kraftmenge aufgewendet werden. Wie Schwalbe 1916²⁾ gefunden hat, ist nur ein sehr geringer Kraft- und Zeitaufwand zur Schleimbildung erforderlich, wenn dem Mahlen im Holländer eine Behandlung mit Säuren oder Säure absplendenden Substanzen vorhergeht³⁾. Bei der Behandlung von Zellstoffen mit Säuren schwindet die Festigkeit der Fasern, es entstehen hydrocelluloseartige Produkte oder Cellulosedextrine bis zu einem gewissen Betrage, die bei mechanischer Bearbeitung im Holländer oder ähnlich wirkenden Maschinen sehr rasch Zellstoffschleim entstehen lassen. Es findet gewissermaßen eine chemische Vorzerkleinerung durch die Säurebehandlung statt. Zur Ausübung des Verfahrens braucht man daher nicht von langfaserigen, hochwertigen, gesunden Zellstofffasern auszugehen, sondern man kann kurzfasrigen Zellstoffabfall verwenden, da ja Faserzerstörung unter Schleimbildung das Ziel ist.

Die Schleimbildung wird übrigens nicht nur durch saure Vorbehandlung der Zellstoffe begünstigt, in gleichem Sinne, wie Säuren wirken auch nach Schwalbe Oxydationsmittel⁴⁾. Nach von Weimarn⁵⁾ kann man auch durch Druckerhitzung der Zellstoffe in Salzlösungen eine Schleimbildung, ja völlige kolloide Lösung der Zellstoffe erreichen. Wie Schwalbe⁶⁾ nachgewiesen hat, ist jedoch diese Schleimbildung nur bei unreinen Zellstoffen möglich, Zellstoffe, die bei ihrer Herstellung mittels Säuren und Alkalien, insbesondere Oxydationsmitteln angegriffen sind, während reine Zellstoffe die Reaktion nicht zeigen, so daß erst die Gegenwart von Hydro- oder Oxycellulose die durch von Weimarn geschilderte Reaktion auslöst.

Es ist viel darüber gestritten worden, ob die Schleimbildung ein chemischer oder rein mechanischer Vorgang sei. Hans-Hofmann⁷⁾ ist z. B. auf Grund einer in Göttingen im Laboratorium von Tollens

ausgeführten Arbeit zu dem Schluß gekommen, daß chemische Vorgänge im Mahlprozeß nicht in Frage kommen und Zellstoffschleime lediglich durch mechanische Bearbeitung des Fasermaterials entstehen.

Wir haben eine Anzahl von Zellstoffschleimen, die teils durch bloße Mahlung, teils durch Säurebehandlung mit nachfolgender Mahlung erzeugt waren, eingehend untersucht und sind zu nachstehend mitgeteilten Ergebnissen gekommen, an Hand derer auch die Versuche von Hofmann kritische Besprechung finden sollen.

Untersucht wurden zunächst a) ein Natronzellstoffschleim, der durch Zermürben von Natronzellstoff mit Salzsäure nach dem Verfahren von Schwalbe⁸⁾ und nachheriges 20 Minuten langes Kollern des zermürbten Stoffes im Kollergang hergestellt war (Versuchsreihe A). Nach dem Kollern war der Zellstoff vollständig in Schleim verwandelt.

b) Ein auf genau dieselbe Weise aus ungebleichtem Sulfitzellstoff (hochbleichfähige Marke) hergestellter Schleim (Versuchsreihe B).

c) Ein durch Totmahlen in einem kleinen Versuchsholländer aus einem Pergamynzellstoff, d. h. einem für die Herstellung von Pergamynpapier besonders bereiteten und geeigneten Mitscherlichzellstoff erhaltener Schleim (Versuchsreihe C) und endlich

d) ein Schleim, der durch Totmahlen eines gewöhnlichen Sulfitzellstoffes (und zwar des eben erwähnten als Ausgangsmaterial für Versuchsreihe B dienenden) erhalten war. Die so erhaltenen Schleime hatten einen Gehalt an Trockensubstanz beim Natronzellstoffschleim von 18,57%, beim Sulfitzellstoffschleim von 15,10%, während die Trockensubstanz sämtlicher durch Totmahlen im Holländer erhaltener Schleime sich auf etwa 2,1–2,2% belief (nur der aus dem mit Wasser gedämpften Pergamynzellstoff der Versuchsreihe C, Nr. 1, also Nr. 4, hergestellte Schleim Nr. 5 hatte 1,95% Trockensubstanz), da jedesmal dieselbe Gewichtsmenge Zellstoff (100 g lufttrocken) auf 5 l Wasser angewendet wurde. Das Totmahlen wurde derart vorgenommen, daß man bei allen Schleimherstellungen mit gleichbleibender Entfernung der Messerwalze vom Grundwerk so lange mahlte, bis die kreisende Bewegung des Stoffbreies im Holländer vollständig zum Stillstand gekommen war.

Von den beiden erstgenannten nach vorheriger Zermürbung erhaltenen Schleimen wurde zur Untersuchung eine größere Menge an der Luft getrocknet und dann in einer Exzelsiormühle gemahlen, während die durch Totmahlen erhaltenen Zellstoffe vor dem Trocknen durch Absaugen von der größten Menge Wasser befreit wurden⁹⁾. Bei den Versuchsreihen A und B wurde zur Schleimbildung gekollert, bei C im Holländer gemahlen. Der Grund zur Verwendung des Kollerganges an Stelle des Holländers ist lediglich die so mögliche Ersparung an Versuchsmaterial. Man hätte im Versuchsholländer zur Erzielung der notwendigen Stoffdichte verhältnismäßig sehr große Zellstoffmengen anwenden müssen, die von den in mancherlei Richtung untersuchten Zellstoffen nicht mehr zur Verfügung standen.

Bei allen 4 Versuchsreihen wurde das Ausgangsmaterial sowie sämtliche daraus erhaltenen Schleime und Zwischenprodukte auf Wasser- und Aschengehalt, Kupferzahl, Hydratkupferzahl und Pentosan untersucht. Der Wasser- und Aschengehalt wurde auf die übliche Weise ermittelt¹⁰⁾, die Kupfer- und Hydratkupferzahl nach der Vorschrift von Schwalbe¹¹⁾, der Pentosengehalt nach der ursprünglichen Methode von Tollens¹²⁾ und Errechnung der Werte für Pentosan aus der Kröberchen¹³⁾ Pentosantabelle. Von den Zellstoffen wurde zu dieser Untersuchung eine größere Menge in einer Exzelsiormühle gemahlen oder an einem Reibeisen zerrieben.

Die Kupferzahlbestimmung und die Hydratkupferzahl wurde in Abänderung der ursprünglichen Methode in folgender etwas weniger

¹⁾ Ruff, D. R. P. 311 772 Kl. 8a vom 28./3. 1918.

²⁾ Schwalbe, D. R. P. 303 498 Kl. 55c Gruppe 2, vom 24./5. 1916.

³⁾ Die gleiche Behandlung mit Säuren zwecks Schleimbildung findet sich auch im D. R. P. 312 179 Kl. 8a vom 25./4. 1918 von Ruff erwähnt.

⁴⁾ Schwalbe, D. R. P. 303 305 Kl. 55b Gruppe 1.

⁵⁾ von Weimarn, Zur Dispersoidchemie der Cellulose I. Kolloid-Z. 11, 41 [1912].

⁶⁾ Schwalbe, Die chemischen Eigenschaften reiner Baumwollcellulose. Färber-Ztg. 24, 436 [1913].

⁷⁾ Hofmann, Untersuchung über Pergamyn, Dissertation, Göttingen 1906.

⁸⁾ D. R. P. 303 498 Kl. 55c Gruppe 2, vom 24./5. 1916.

⁹⁾ Daß dabei nennenswerte Mengen Schleimes, die gelöst sein könnten, nicht verloren gingen, wird später gezeigt.

¹⁰⁾ Schwalbe und Sieber, Die chemische Betriebskontrolle der Zellstoff- und Papierindustrie. Berlin 1919, Seite 48–54.

¹¹⁾ Schwalbe, Angew. Chem. 20, 2166; 22, 197; 23, 433 und 924; siehe Schwalbe und Sieber a. a. O. Seite 158.

¹²⁾ Siehe Schwalbe und Sieber a. a. O. S. 158.

¹³⁾ Siehe J. König, Untersuchung landw. und gewerbl. wichtiger Stoffe. Berlin [1911].

Zeit beanspruchenden Form ausgeführt. Der das ausgeschiedene Kupferoxydul, oder die absorbierte Fehlinglösung enthaltende Zellstoff wird nach dem üblichen Absaugen im Büchnertrichter in eine kleine Platinschale gebracht und vorsichtig mitsamt dem doppelten Filter verascht. Die Asche, die in der Hauptsache aus Kupferoxyd besteht, wird in heißer, verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung in eine Elektrolysenzelle filtriert und nach Auswaschen des Filters und Zusatz von etwas Schwefelsäure in der üblichen Weise elektrolysiert.

Die „Konstanten“ der Zellstoffe und der auf die oben angegebene Weise daraus hergestellten Schleime usw. sind folgende:

Zahlentafel I.

(Zahlenmittel aus zwei übereinstimmenden Analysen.)

Versuchsreihe A.

Natronzellstoff.

Material	Wasser %	Asche %	Berechnet auf wasser- und asche- freie Substanz			
			Kupfer- zahl	Korrig. Kupfer- zahl	Hydrat- kupfer- zahl	Pen- tosan %
1. Natronzellstoff . .	8,30	0,30	2,28	1,89	0,39	9,69
2. Natronzellstoff, zermürbt nach D. R. P. 303 498	11,24	1,13	14,39	14,02	0,37	9,77
3. Zellstoffschleim durch Kollern des zermürbten Stoffes, lufttrocken	8,48	4,49	11,81	11,35	0,46	9,98
4. Zellstoffschleim mit Wasser ausgewaschen	7,19	4,06	8,93	8,59	0,34	7,43
5. Zellstoffschleim (nach Hausser) 3 Std. mit Wasserdampf behandelt	6,45	3,36	4,50	3,94	0,56	7,22

Versuchsreihe B.
Ungebleichter Sulfitzellstoff.

1. Ungebleichter Sulfitzellstoff	5,73	0,51	1,56	1,42	0,14	7,00
2. Sulfitzellstoff, zermürbt nach D. R. P. 303 498	7,76	1,92	8,15	7,74	0,41	7,04
3. Schleim, durch Kollern des zermürbten Zellstoffes, lufttrocken	6,66	4,80	5,35	5,16	0,19	6,22
4. Schleim, ausgewaschen	5,81	3,61	2,12	1,69	0,43	5,61
5. Schleim, 3 Std. mit Wasserdampf behandelt	4,85	3,23	1,37	1,03	0,34	5,10
6. Schleim, durch Totmahlen des Sulfitzellstoffes im Holländer	6,89	0,68	2,92	2,23	0,69	6,33

Versuchsreihe C.
Mitscherlichzellstoff für Pergamynpapiere.

1. Zellstoff	9,14	1,10	2,20	1,84	0,36	6,93
2. Schleim daraus, durch Totmahlen im Holländer, lufttrocken	7,87	1,43	2,31	1,73	0,58	6,75
3. Derselbe Schleim, nach 3 Wochen langem Stehen	8,90	1,56	1,74	1,30	0,40	6,44
4. 24 Std. mit heißem Wasser behandelter Zellstoff	4,93	0,98	1,17	1,03	0,14	7,00
5. Schleim daraus, durch Totmahlen im Holländer	6,17	1,41	2,91	2,30	0,61	5,53

Zunächst sollen die durch Zermürbung nach D. R. P. 303 498 und nachheriges Kollern gewonnenen beiden Schleime betrachtet werden. Hierbei fällt auf, daß die Kupferzahlen der zermürbten Zellstoffe und der daraus durch Kollern hergestellten Schleime außerordentlich hoch sind. Der Grund dafür liegt in der durch die Säurebehandlung bei der Zermürbung verursachten teilweisen Hydrolyse und Bildung von Hydrocellulose. Diese Hydrolyse geht teilweise bis zum wasserlöslichen Zucker, der durch Ausziehen des Schleimes mit

heißem Wasser und Kochen eines aliquoten Teiles mit alkalischer Kupferlösung nach K u m a G a w a und S u t o¹⁴⁾ ermittelt wurde. Er beträgt, bezogen auf wasser- und aschefreie Substanz beim Natronzellstoffschleim (Reihe A) 4,58%, beim Sulfitzellstoffschleim (Reihe B) 4,42%. Infolge der Löslichkeit dieser Zucker geht die Kupferzahl der Schleime beim Auswaschen bedeutend zurück, was aus den Kupferzahlen der Nummern 4 sowohl der Versuchsreihe A, als auch der Versuchsreihe B hervorgeht. Beim Auswaschen nimmt infolge des Verschwindens der löslichen Kohlenhydrate auch das Gewicht des Zellstoffschleims ab. Dieser Gewichtsverlust beträgt beim Natronzellstoffschleim 7,28 und beim Sulfitzellstoffschleim 3,60%. Diese Zahlen, wie alle übrigen in den Zahlentafeln enthaltenen, außer den Werten für Wasser und Asche wurden auf wasser- und aschefreie Substanz bezogen, weil durch das Kollern im Kollergang Mineralsubstanz sich von den Kollergangsteinen löst, und so die Asche beträchtlich vermehrt wird. Ohne diese Umrechnung würden sich die Werte überhaupt nicht mehr vergleichen lassen. Auch durch das Totmahlen im kleinen Versuchsholländer nimmt die Asche etwas zu infolge des Verschleißes der Bronzemesser des Holländers¹⁵⁾.

Die Tabelle I zeigt deutlich, daß die Säurebehandlung den Natronzellstoff bedeutend mehr angegriffen hat, als den Sulfitzellstoff. Dies bestätigt die alte Erfahrung, daß die Cellulose durch abweichende Behandlung mit Säuren und Alkalien besonders stark angegriffen wird. Behandlung mit Alkalien macht den Zellstoff also für Säuren sehr empfindlich und umgekehrt. In diesem Falle zeigt sich dies an den Kupferzahlen des zermürbten Natronzellstoffes und des daraus hergestellten Schleimes, die wesentlich höher sind, als die Kupferzahlen für den zermürbten Sulfitzellstoff und für den Sulfitschleim. Auch die eben angegebenen Werte für lösliche Zucker und insbesondere der große Auswaschverlust beim Natronzellstoffschleim bestätigen die große Bedeutung der Vorbehandlung für das chemische Verhalten der Zellstoffe.

Das ungewöhnlich schnelle Schleimigwerden der zermürbten, also wahrscheinlich viel Hydrocellulose enthaltenden Zellstoffe ließ die Vermutung aufkommen, daß die mehr Hydrocellulose enthaltenden Zellstoffe, also solche mit verhältnismäßig hoher Kupferzahl, am leichtesten sich zu Schleim mahlen lassen. Besonders gestützt schien diese Mutmaßung durch die Tatsache, daß Natronzellstoff, in dem also die Hydrocellulose (oder vielleicht auch reduzierende, leicht schleimig werdende hemicellulosenartige Körper, Holzgummi) durch die alkalische Kochung teilweise zerstört sind, sich besonders schwer zu Schleim mahlen läßt, während dies jedoch nach der Säurezermürbung solcher Natronzellstoffe nach S c h w a l b e s Verfahren, also nach einer erneuten Bildung von Hydrocellulose, mit leichter Mühe vonstatten ging.

Zur Unterstützung dieser Annahme, daß nämlich eine gewisse Menge Hydrocellulose zur raschen und leichten Schleimbildung nötig ist, wurden folgende Versuche mit nicht mit Säure nach S c h w a l b e vorbehandelten Zellstoffen gemacht. Zunächst wurde der auch zu den Versuchen der Versuchsreihe B benutzte Zellstoff (Nr. 1 dieser Versuchsreihe), also ein Zellstoff mit verhältnismäßig niedriger Kupferzahl, in Schleim verwandelt. In einem kleinen Versuchsholländer von 6 l Inhalt wurden 100 g dieses Zellstoffes mit 5 l Wasser aufgeschlagen und dann gemahlen. Das „Totmahlen“ dauerte 3¾ Stunden, also wesentlich länger, als die durch höchstens halbstündiges Kollern erreichte Schleimbildung aus dem gleichen, durch Säuren zermürbten Zellstoff. Die Konstanten des so hergestellten Schleims sind unter Nr. 6 der Versuchsreihe B eingetragen.

Es wurde ferner versucht, einen zur Pergamynherstellung besonders fabrizierten Mitscherlichzellstoff einer namhaften deutschen Fabrik, der eine ziemlich hohe Kupferzahl aufweist (Versuchsreihe C Nr. 1), daher eine größere Menge Hydrocellulose zu enthalten schien, schleimig zu mahlen. Die erforderliche Zeitdauer war wesentlich kürzer als bei dem Zellstoff mit niedriger Kupferzahl; es waren beim Aufschlagen und Mahlen von 100 g lufttrockenem Zellstoff mit 5 l Wasser nur 2 Stunden 10 Minuten bis zum Stillstand des Zellstoffbreies erforderlich.

Nunmehr wurden 100 g desselben Pergamynzellstoffes 24 Stunden im Wasserbade mit heißem Wasser (etwa 3 l) behandelt, das durch Zuleiten von Dampf auf annähernd 100° gehalten wurde. Nach dem Absaugen wurde die ganze so behandelte Masse ebenfalls mit 5 l Wasser im Versuchsholländer aufgeschlagen und totgemahlen, was

¹⁴⁾ K u m a G a w a und S u t o, S a l k o w s k y - Festheft [1904], siehe L e u c h s, Biochemische Zeitschr. **23**, 47 [1907] und B r a c h, Biochemische Zeitschr. **38**, 468 [1912].

¹⁵⁾ Über den Bronze- oder Kupfergehalt der im Holländer gemahlenden Cellulosen und Nitrocellulosen vergleiche man S c h w a l b e und S c h r i m p f f, Angew. Chem. **27**, 662 [1914].

diesmal $3\frac{3}{4}$ Stunden dauerte. Dies war nach der oben geäußerten Annahme zu erwarten, da die wesentlich geringere Kupferzahl von nur 1,17 auf ein teilweises Verschwinden der Hydrocellulose schließen ließ. Der mit Wasser behandelte Zellstoff ist unter Nr. 4 der Versuchsreihe C, der daraus erhaltene Schleim unter Nr. 5 aufgeführt. Der Versuch, durch Behandeln mit heißem Wasser die Hydrocellulose zu entfernen, geht auf eine Arbeit über reine Hydrocellulose aus Baumwolle von Hauser und Herzfeld¹⁶⁾ zurück, die durch langes Auswaschen von Hydrocellulose mit heißem Wasser im Soxhlet einen Rückstand erhielten, den sie für reine Cellulose ansehen, während die Hydrocellulose ihrer Ansicht nach ein Gemenge von Cellulose mit mehr oder weniger leicht löslichen, durch die Säurebehandlung entstandenen Dextrinen ist; eine Anschauung, die in ähnlicher Form auch schon von Harrison¹⁷⁾ geäußert worden ist. — Diese Dextrine sollten durch die obengenannte Behandlung mit heißem Wasser entfernt werden und somit ein Zellstoff mit möglichst wenig Hydrocellulose, d. h. also ohne größere Mengen beigemengter Cellulosedextrine erhalten werden.

Die Hypothese von Harrison und Hauser und Herzfeld als richtig vorausgesetzt¹⁸⁾, würde also das Vorhandensein von Cellulosedextrinen in Zellstoffen die Entstehung des Schleimes begünstigen. Zweifellos entstehen solche Abbauprodukte der Cellulose in großer Menge bei der Zermürbung der Zellstoffe nach D. R. P. 303 498, was auch aus der hohen Kupferzahl der zermürbten Zellstoffe hervorgeht. So erklärt sich die überaus kurze Zeit, die zum Schleimigkollern nötig ist.

Auch der Pergamynzellstoff Nr. 1 der Versuchsreihe C mit einer ziemlich hohen Kupferzahl ließ sich daher leicht zu Schleim mahlen, während der daraus durch Dämpfen hergestellte Zellstoff der Reihe C Nr. 3 und der nicht zermürbte Sulfitzellstoff der Reihe B Nr. 1, die beide eine sehr geringe Kupferzahl haben, nur schwierig und langsam gemahlen werden konnten.

Bei Zellstoffen mit ursprünglich geringer Kupferzahl steigt diese während des Totmahls erheblich an (bei B Nr. 6 von 1,42 bis 2,23; bei C Nr. 5 von 1,84 bis 2,30). Dies scheint dafür zu sprechen, daß durch das Mahlen mit der Zeit auf irgend eine Weise allmählich ein Abbau geringer Cellulosemengen eintritt, und so infolge der Bildung von Cellulosedextrinen oder Hydrocellulose, schließlich doch Schleimbildung erfolgt. Dies geht aus den Kupferzahlen der Schleime unter B Nr. 6 und unter C Nr. 4 hervor, die wesentlich höher sind, als die der ursprünglichen Zellstoffe unter C Nr. 3 und B Nr. 1. Bei den Zellstoffen, die schon im ursprünglichen Zustand größere Mengen Dextrine enthalten, geht die Kupferzahl infolge der erforderlichen nur kurzen Mahldauer nicht mehr wesentlich hinauf. Bei den aus zermürbten Zellstoffen hergestellten Schleimen (A 3 und B 3) ist die Kupferzahl den zermürbten Zellstoffen gegenüber sogar etwas zurückgegangen, wahrscheinlich infolge einer beim Eintrocknen des Schleimes erfolgten Zersetzung der durch vollständigen Abbau entstandenen leichtlöslichen Zucker.

Bemerkenswert ist auch das Ansteigen der Hydratkupferzahl beim Totmahlen, was auf eine Zunahme der Quellung während des Mahlens hinweist.

Die Pentosane scheinen beim Schleimigmahlen an und für sich nicht oder nur ganz unwesentlich angegriffen zu werden. Beim Zermürben mit Säuren wird jedoch ein Teil der löslichen Pentosane abgebaut, die beim Auswaschen und noch mehr beim vorherigen Dämpfen mit Wasserdampf in Lösung gehen.

Das vor dem Trocknen der totgemahlenen Schleime abgesaugte Wasser der Schleime wurde ebenfalls auf seinen Gehalt an reduzierenden Stoffen untersucht. In der zu 2 g Schleim gehörenden Wassermenge — 100 ccm — wurde das Reduktionsvermögen bestimmt und die Kupferzahl auf 100 Teile des wasser- und aschefrei gedachten Schleims umgerechnet.

Schleim durch Totmahlen	Reihe B Nr. 8	Reihe C Nr. 2	Reihe C Nr. 3	Reihe C Nr. 5	Reihe D Nr. 1	Reihe D Nr. 2	Reihe D Nr. 3	Schleim aus Baum- wolle
Kupferzahl des Filtrates auf 100 g Zellstoff berechnet . .	0,39	0,27	0,22	0,11	0,25	0,30	0,06	0,45

Der Auswaschverlust der totgemahlenen Zellstoffschleime beträgt höchstens etwa 0,1—0,2%. Es handelt sich, wie aus diesen Zah-

len hervorgeht, um reduzierende Substanz, anscheinend um durch den Mahlungsprozeß entstandene Zucker oder wasserlösliche Dextrine.

Die aus den zermürbten Zellstoffen hergestellten Schleime wurden, wie erwähnt, mit dem Wasser, das eine beträchtliche Menge reduzierender zum Schleim gehörige Stoffe enthält, eingedunstet.

Für das Vorhandensein von Cellulosedextrinen in dem Schleime spricht auch das Zurückgehen der Kupferzahl bei langem Stehen des Schleimes an der Luft. Der Schleim verfärbt sich dabei und wird schwach rosa. Vielleicht werden die Cellulosedextrine von gewissen Bakterien zerstört, und daher kann alkalische Fehlinglösung nicht mehr so stark reduziert werden. Die Konstanten eines durch lange Lagerung verdorbenen Schleimes sind in der Zahlentafel I unter Nr. 3 der Versuchsreihe C gegeben.

Zur weiteren Stütze der oben angeführten Hypothese über die Rolle der Hydrocellulose oder der Cellulosedextrine, bei der Schleimbildung wurden eine Anzahl Zellstoffe, die nach Angabe der liefernden Fabriken eigens für die Schleimbildung hergestellt waren, und die uns von einigen Firmen freundlichst überlassen wurden, untersucht. Die folgende Tabelle zeigt die Konstanten dieser Zellstoffe.

Zahlentafel II.

Lfd. Nr. des Zell- stoffes	Wasser %	Asche %	Berechnet auf wasser- und aschefreie Substanz			
			Kupferzahl	Korrig. Kupferzahl	Hydrat- kupferzahl	Pentosan %
1	6,51	0,79	2,53	1,76	0,77	5,69
2	6,50	0,85	2,24	1,13	1,11	5,11
3	6,15	0,63	2,40	1,60	0,80	5,53
4	9,14	1,10	2,20	1,84	0,36	6,93
5	11,02	1,08	2,41	1,98	0,43	5,91
6	10,56	0,96	2,53	2,01	0,52	5,32
7	10,70	1,09	1,59	1,26	0,33	5,30
8	9,61	1,25	2,57	2,28	0,29	5,08
9	8,93	0,97	2,46	2,00	0,46	6,13

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die Kupferzahlen dieser zur Pergamynherstellung dienenden Mitscherlichzellstoffe mit Ausnahme von Nr. 7 tatsächlich ziemlich hoch sind. Nr. 7 scheint entweder durch fehlerhafte Kochung entstanden oder durch eine Verwechslung in der Fabrik zu den anderen uns gelieferten Pergamynzellstoffen gekommen sein. Dieser Zellstoff müßte also zur Pergamynbildung nicht geeignet sein.

Zum Beweise dieser Vermutung wurden 100 g des Zellstoffes mit 5 l Wasser in dem Versuchsholländer aufgeschlagen und bis zum Stillstand des Zellstoffbreies gemahlen. Der vollständige Stillstand trat erst nach $4\frac{1}{4}$ Stunden ein, was mit unserer Annahme sehr gut übereinstimmt. Eine vollständige Schleimbildung war aber selbst zu diesem Zeitpunkt noch nicht eingetreten. Die chemischen Konstanten dieses Zellstoffschleimes sind in der Zahlentafel III unter Nr. 1 zu finden.

Die Hydratkupferzahlen sind bei den untersuchten Zellstoffen ziemlich hoch, sie schwanken zwischen 0,3 und 0,4. Die Nr. 1—3 haben sogar eine über doppelt so hohe Hydratkupferzahl. Um festzustellen, ob auch diese einen Einfluß auf die Schleimbildung hat, wurden 100 g des Zellstoffes Nr. 3¹⁹⁾ im Holländer mit 5 Liter Wasser aufgeschlagen und versucht, ihn zu Schleim zu mahlen. Das Mahlen dauerte bis zum Stillstand des Zellstoffbreies im Holländer fast $3\frac{1}{4}$ Stunden. Der Zellstoff nahm im Holländer ein recht großes Volumen ein, was einen hohen Quellgrad anzeigt, der ja auch schon durch die hohe Hydratkupferzahl ausgedrückt wird. Beim vollständigen Stillstand war auch hier eine vollkommene Schleimbildung noch nicht eingetreten. Die Pergamynbildung scheint demnach nicht nur von einer hohen Kupferzahl, sondern von einer möglichst hohen korrigierten Kupferzahl (also einer kleinen Hydratkupferzahl) begünstigt zu werden. Ein hoher anfänglicher Quellgrad, der durch eine hohe Hydratkupferzahl ausgedrückt ist, wirkt außerdem, wenigstens im kleinen Versuchsholländer, ungünstig, da er vorzeitigen Stillstand des Faserbreies und damit unzureichende Zerkleinerung veranlaßt. Die Konstanten für diesen Schleim sind in der Zahlentafel III unter Nr. 2 niedergelegt. Die sehr hohe Hydratkupferzahl war nach der Mahlung etwas zurückgegangen.

Die anscheinend verwickelten Quellungsvorgänge beim Mahlen durch Messung zu verfolgen, ist gegenwärtig Gegenstand noch nicht abgeschlossener Untersuchungen.

Endlich wurde noch aus den neun untersuchten Zellstoffen Nr. 9 als Typ eines für Pergamynpapiere besonders geeigneten Zellstoffes herausgegriffen und 100 g mit 5 l Wasser in dem Versuchsholländer

¹⁹⁾ Vom Zellstoff Nr. 2 mit noch höherer Hydratkupferzahl war nicht mehr die genügende Menge vorhanden.

¹⁶⁾ Chem.-Ztg. 39, 689 [1915].

¹⁷⁾ Harrison, Journ. Soc. Dyers and Colourists 28, 224 [1912].

¹⁸⁾ Eine im Gange befindliche Untersuchung über das Verhalten von Hydrocellulosen scheint eine Stütze für diese Hypothese zu sein.

aufgeschlagen und gemahlen. Die Zeitdauer des Mahlens bis zur völligen Schleimbildung bestätigte die bisherigen Versuche, sie betrug genau 2 Stunden. Die Ergebnisse der chemischen Untersuchung dieses Schleims sind in der Zahlentafel III unter Nr. 3 eingetragen.

Zahlentafel III.
Versuchsreihe D.

Zellstoff	Wasser Asche		Für wasser- und aschefreie Substanz			
	%	%	Kupferzahl	Korrig. Kupferzahl	Hydratkupferzahl	Pentosan %
1. Zellstoff Nr. 7 der Zahlentafel II, totgemahlen	5,39	1,01	1,86	1,36	0,50	5,18
2. Zellstoff Nr. 3 der Zahlentafel II, totgemahlen	7,31	0,76	2,40	1,87	0,53	5,18
3. Zellstoff Nr. 9 der Zahlentafel II, totgemahlen	13,57	1,20	3,30	2,87	0,43	5,42

Interessant ist noch ein Vergleich mit Baumwolle. Schwalbe und Robinoff²⁰⁾ haben diese im Holländer gemahlen und ebenfalls eine beträchtliche Zunahme der Kupferzahl und der Hydratkupferzahl festgestellt. Folgendes sind die Werte, die dafür gefunden worden sind.

Zahlentafel IV. (Aus Robinoff, a. a. O.)

Normale Maccobaumwollcellulose.

Dauer des Mahlens in Stunden	Wasser %	Kupferzahl	Korrig. Kupferzahl	Hydratkupferzahl
0	6,27	0,51	0,22	0,25
1	6,60	0,56	0,27	0,29
4	7,87	1,06	0,49	0,58

Zum genaueren Vergleich mit den untersuchten Holzzellstoffen wurden 100 g einer gewöhnlichen Nitrierbaumwolle mit 5 l Wasser in dem kleinen Versuchsholländer aufgeschlagen und dann versucht, sie totzumahlen. Nach 12 stündigem Mahlen war der Stoff immer noch nicht zum Stillstand gekommen; allerdings war vollständige Pergamynbildung eingetreten. Dieser Schleim wurde getrocknet genau wie der aus den Zellstoffen hergestellte Schleim, und ebenso untersucht.

Die chemischen Konstanten der Baumwolle und des daraus hergestellten Schleims sind in der folgenden Tafel angegeben.

Zahlentafel V.

	Wasser Asche		Berechnet auf wasser- und aschefreie Substanz			
	%	%	Kupferzahl	Korrig. Kupferzahl	Hydratkupferzahl	Pentosan %
Nitrierbaumwolle	5,83	0,03	0,58	0,28	0,30	1,30 ²²⁾
Schleim daraus .	9,53	5,20 ²¹⁾	2,38 ²¹⁾	1,62	0,76	2,01 ²²⁾

Die Kupferzahl und auch die Hydratkupferzahl sind also noch ganz wesentlich höher geworden, als sie Robinoff für die Mahldauer von 4 Stunden fand. Die korrigierte Kupferzahl stieg um das Vierfache, während die Hydratkupferzahl um mehr als das Doppelte in die Höhe ging, wozu noch die im Schleimwasser vorhandene reduzierende Substanz im Betrage von 0,45 kommt. Die zur Schleimbildung erforderliche lange Mahldauer spricht wieder dafür, daß zur Schleimbildung eine gewisse Menge Hydrocellulose oder Cellulosedextrine (Hemicellulosen?) in der Cellulose vorhanden sein muß. Fast reine Cellulose, wie es die Baumwolle mit ihrer geringen Kupfer-

²⁰⁾ Robinoff, Über die Einwirkung von Wasser und Natronlauge auf Baumwollecellulose. Dissertation, Darmstadt 1912. Sonderdruck bei Gebr. Bornträger, Berlin 1912.

²¹⁾ Der Kupfergehalt des Schleims, entstanden durch den Verschleiß der Bronzemesser bei dem überaus langen Mahlen von 12 Stunden betrug 2,67%. Dieser Wert ist auch in der ursprünglich erhaltenen Kupferzahl und Hydratkupferzahl enthalten gewesen, in dieser Tabelle aber abgezogen, so daß die Werte für Kupfer- und Hydratkupferzahl nur von im Schleim vorhandener reduzierender Substanz herrühren. Bei den Kupfer- und Hydratkupferzahlen der anderen, kürzer gemahlenen Schleime war eine Korrektur unnötig, da der Wert für ein eingelagertes Kupfer 0,01—0,02% im höchsten Falle 0,04% betrug.

²²⁾ Eine Erklärung für diese Zunahme des Pentosanwertes kann vorerhand noch nicht gegeben werden.

zahl ist, läßt sich wegen der Abwesenheit von Cellulosedextrinen nur schwer schleimig mahlen.

Auch aus dem Zahlenmaterial der Tafeln I und II muß ferner geschlossen werden, daß eine gewisse Hydrolyse durch Säure zur Schleimbildung nötig ist, oder aber, daß es erforderlich ist, die von Natur vorhandenen, leicht Schleim bildenden Kohlehydrate von Art der Hemicellulosen während der Kochung vor Hydrolyse zu bewahren. Wenn diese Substanzen fehlen, werden sie scheinbar durch langes Mahlen im Holländer erzeugt, wofür das Heraufgehen der Kupferzahlen spricht. Für die Fabrikation müßte also eine hohe korrigierte Kupferzahl und eine verhältnismäßig niedrige Hydratkupferzahl für Pergamynzellstoffe erstrebt werden. Es muß allerdings betont werden, daß die Schlußfolgerungen insbesondere die in bezug auf die Hydratkupferzahl, also den Quellgrad, zunächst nur für die Arbeitsbedingungen in dem hier benutzten Versuchsholländer gilt. Dieser bewältigt nur eine Stoffkonzentration von 2%, während die großen Fabrikholländer mit einer solchen von etwa 8% arbeiten. Die Bedingungen für die Schleimbildung sind in diesen günstiger, da die großen Mahlholländer mit viel stumpferen Messern arbeiten als der kleine Versuchsholländer, also viel höhere Quetschwirkung ausüben können. Es muß daher Aufgabe der Fabriken bleiben, diese Frage unter ständiger Analysenkontrolle in der oben aufgeführten Form nachzuprüfen.

Um die Zusammenhänge, die nach den beschriebenen im Versuchsholländer ausgeführten Versuchen zwischen korrigierter Kupferzahl und vielleicht Hydratkupferzahl einerseits und der Zeit, die bis zur Schleimigmahlung andererseits bestehen, in übersichtlicher Weise zeigen zu können, sind diese Zahlen in der folgenden Tafel noch einmal zusammengestellt.

Zahlentafel VI.

Zellstoff	Kupferzahl	Korrig. Kupferzahl	Hydratkupferzahl	Dauer der Mahlung	Bemerkungen
Nach D. R. P. 303 498 zermürbter Natronzellstoff. Versuchsreihe A, Nr. 2	14,39	14,02	0,37	20 Min.	geköllert
Ungebl. Sulfitzellstoff. Vers.-Reihe B, Nr. 1	1,56	1,42	0,14	3 3/4 Std.	—
Ungebl. Sulfitzellstoff nach D. R. P. 303 498 zermürbt. Versuchsreihe B, Nr. 2	8,15	7,74	0,41	20 Min.	geköllert
Pergamynzellstoff Nr. 4 der Tafel II, u. Nr. 1 der Versuchsreihe C	2,20	1,84	0,36	2 Std. 10 Min.	—
Ders. Zellstoff, 24 Std. mit Wasser gedämpft. Versuchsreihe C, Nr. 4	1,17	1,03	0,14	3 3/4 Std.	—
Pergamynzellstoff Nr. 7 der Tafel II	1,59	1,26	0,33	4 1/4 Std.	—
Pergamynzellstoff Nr. 9 der Tafel II	2,46	2,00	0,46	2 Std.	—
Nitrierbaumwolle . . .	0,58	0,28	0,30	12 Std.	Nach 12 stündig. Mahlen war zwar Schleimbildung, aber noch kein Stillstand eingetreten.

Die äußerliche Ähnlichkeit der Zellstoffschleime mit den durch Alkalien gequollenen Cellulosen legt die Vermutung nahe, daß beide Arten gequollener Zellstoffe mit Jodjodkalium oder Chlorzinkjodlösung unter Entstehung blauschwarzer, schwer auswaschbarer Farbflecke reagieren. Wie aber Schwalbe²³⁾ schon früher nachgewiesen hat, ist der Jodfleck bei den durch Mahlen erzeugten Zellstoffschleimen sowie bei den Pergamynpapieren durchaus unbeständig. Er schwindet in wenigen Minuten, während bei den merzerisierten Zellstoffen das Auswaschen des blauen Jodfleckes Stunden in Anspruch nehmen kann. Wir haben unser sämtliches vorhandenes Schleimmateriale mit den Jodlösungen geprüft und die Angaben von Schwalbe vollauf bestätigt gefunden.

In der eingangs erwähnten Arbeit über Pergamyn hat Hofmann²⁴⁾ den Nachweis geführt, daß bei der Hydrolyse von Sulfitzellstoffschleim ziemlich genau ebensoviel Zucker gebildet wird, wie aus dem Sulfitzellstoff selbst vor der Mahlung zu Schleim. Er hat daraus, wie schon erwähnt, den Schluß gezogen, daß die Schleim-

²³⁾ Schwalbe, Chemie der Cellulose. Berlin 1911. Seite 164.

²⁴⁾ Hans Hofmann, Untersuchung über Pergamyn. Dissertation, Göttingen [1906].

bildung ein lediglich mechanischer Vorgang sei, chemische Umwandlungen nicht in Frage kommen. Die bei den vorstehend geschilderten Versuchen gewonnenen Zahlen zeigen aber, daß diese Anschauung irrig ist. Nicht nur mechanische, auch chemische, wahrscheinlich hydrolytische Vorgänge spielen sich ab, die in einer deutlichen Erhöhung der Kupferzahl und Hydratkupferzahl (des Quellgrades) ihren Ausdruck finden. Die Hydrolyse der Zellstoffe mit Säuren ist ein Vorgang, der nur mit großer Vorsicht bei messenden Versuchen verwendet werden kann. Zwar ist es Schwalbe²⁵⁾ gelungen, die verschiedenen Quellungsgrade der Baumwollcellulose, die durch Natronlaugen verschiedener Konzentrationen hervorgerufen werden, mittels saurer Hydrolyse nachzuweisen. Aber nur bei solchen verhältnismäßig groben Unterschieden im Quellgrade ist selbst bei der einheitlichen Baumwollcellulose ein Erfolg zu erzielen. Bei feineren Unterschieden versagt die Methode sowohl bei der Baumwollcellulose²⁶⁾ selbst, als auch bei Holzzellstoffen²⁷⁾, die neben Cellulose doch auch noch recht erhebliche Mengen anderer Stoffe, nämlich viel. Pentosan, enthalten. Die Hydrolyse als Meßmethode versagt also bei den nicht einheitlichen Zellstoffen.

Bei solchem nicht einheitlichen Material überlagern sich gewissermaßen die Reaktionen. Eine Kupferzahl kann vom Zellstoff selbst, aber auch von den noch vorhandenen Inkrusten herrühren; eine Hydratkupferzahl hat vielleicht ihre Ursache mehr im Quellgrad der Inkrusten, als in demjenigen der Zellstoffe. Es ist also sehr wohl der Fall denkbar, daß ein Zellstoff von mittlerer Kupferzahl Cellulose von hohen Inkrusten, aber von niederem Reduktionsvermögen enthält, und eine mittlere Hydratkupferzahl gefunden wird, wenn die Cellulose einen sehr niederen Quellgrad, die Inkrusten einen sehr hohen besitzen. Weitere Abänderungen der „Konstanten“ können sich dann durch das sehr verschiedene Mengenverhältnis von Zellstoff und Inkrusten ergeben. Also nicht nur die chemischen Eigenschaften der einzelnen Bestandteile der Zellstoffe, auch deren Mengenverhältnis müssen die Konstanten beeinflussen. Nur eine Verfeinerung der noch zu groben Untersuchungsmethoden kann hier Abhilfe schaffen.

Mit den vorstehend erwähnten Vorbehalten lassen sich aus dem mitgeteilten Zahlenmaterial etwa nachstehende Schlußfolgerungen ableiten:

1. Zellstoffschleime entstehen durch mechanische Zerkleinerung unter Anwachsen des Reduktionsvermögens (der Kupferzahl) und des Quellgrades (der Hydratkupferzahl).
2. Die Schleimbildung erfährt wesentliche Beschleunigung, wenn vor der mechanischen Bearbeitung die Zellstoffe mit Säuren behandelt werden,
3. Die Schleimbildung scheint demnach auf der Bildung von hydrolytischen Abbauprodukten (Cellulosedextrinen), die sich von den Zellstoffen durch erhöhtes Reduktionsvermögen (höhere Kupferzahl) unterscheiden, zu beruhen.
4. Die für Schleimpapiere — Pergamynpapiere — besonders fabrikatorisch hergestellten Mitscherlich-Zellstoffe zeigen fast durchweg hohe Kupferzahlen, enthalten also wohl erhebliche Mengen von Cellulosedextrinen oder vielleicht Hemicellulosen.
5. Das Schleimbildungsvermögen der Zellstoffe wird durch längeres Kochen mit Wasser oder Ausdämpfen erheblich herabgesetzt.

[A. 119.]

Technische Fetthärtung mit Nickel als Katalysator.

Von Prof. Dr. L. UBBELOHDE und Dr. TH. SVANOE.

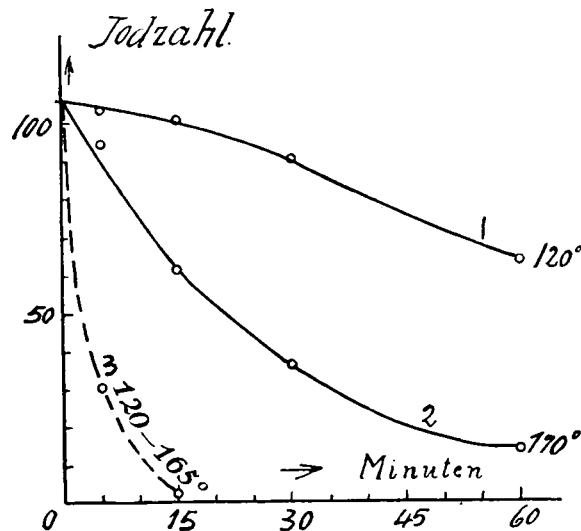
(Fortsetzung von S. 262.)

Vergleichung des Wirkungsgrades der Verfahren von Normann und Wilbuschewitsch.

Bei dem Verfahren von Normann tritt der Wasserstoff mit dem Ölkatalysator an der Oberfläche der Wasserstoffblasen, bei dem Verfahren von Wilbuschewitsch jedoch an der Oberfläche der fein verteilten Ölkatalysatortröpfchen zusammen. Die beim Einleiten von Gas in eine Flüssigkeit erzeugten Gasblasen besitzen bekanntlich erhebliche Größe von in der Regel nicht weniger als 100 mm³ Inhalt. Bei der Zerstäubung von Flüssigkeiten dagegen wird mit Leichtigkeit ein Flüssigkeitsstaub erzielt, dessen einzelne Tropfen außerordentlich viel feiner sind. Infolgedessen dürfte durch die viel

größere Berührungsfläche das Verfahren von Wilbuschewitsch in bezug auf Reduktionsgeschwindigkeit überlegen sein. Dies ergaben auch die praktischen Versuche.

Bei der Vergleichung zogen wir Versuche mit gleichen Mengen desselben Katalysators heran und wählten für den Normannschen Apparat die günstigsten Versuche (Tourenzahl 3200 und 50 l Wasserstoff in der Stunde). Für den Apparat von Wilbuschewitsch wählten wir normale Verhältnisse, d. h. diejenige Umdrehungsgeschwindigkeit der Pumpe, welche die normale Düsenstreuung her-

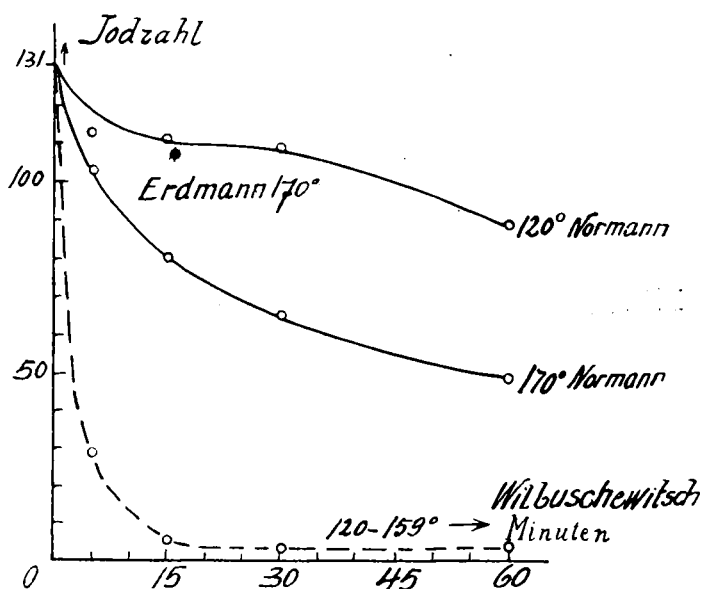


Tafel 12. Vergleichung der Apparate von Normann (ausgezogen) und Wilbuschewitsch (gestrichelt).

Cottonöl. — Germania-Katalysator; 0,15 % Ni.

Normannscher Apparat.
H₂-Menge = 50 l Std.
Tourenzahl = 3200.

Wilbuschewitscher Apparat.
H₂-Druck = 8 Atm.
Tourenzahl = 2600.



Tafel 13. Vergleichung der Apparate von Normann, Wilbuschewitsch und Erdmann.

Tran. — Germania-Katalysator; 0,3 % Ni.

Normannscher Apparat.
H₂-Menge = 50 l Std.
Tourenzahl = 3200.

Wilbuschewitscher Apparat.
H₂-Druck = 8 Atm.
Tourenzahl = 2600.

vorbringt und den im praktischen Betrieb benutzten Überdruck von 8 Atmosphären. Die Temperatur von 120° bei Beginn stieg bei solchen Versuchen bis auf 165°. Da also nicht dieselbe Temperatur während der ganzen Dauer der Versuche herrschte, so haben wir zwei Versuche mit dem Normannschen Apparat zum Vergleich herangezogen, einen mit der Anfangstemperatur des Wilbuschewitschen Versuchs (120°) und einen mit der Endtemperatur des Wilbuschewitschen Versuchs noch etwas übersteigenden Temperatur von 170°. Der zweite Versuch hätte durch die dauernd höhere Temperatur überlegen sein müssen. Wie jedoch aus Tafel 12 ohne weiteres hervorgeht, ist der Wilbuschewitschsche Apparat selbst diesem Versuch gegenüber ganz außer-

²⁵⁾ Schwalbe, Angew. Chem. 21, 1321 [1908]; 22, 197 [1909].

²⁶⁾ Robins off, Über die Einwirkung von Wasser und Natronlauge auf Baumwollcellulose. Dissertation, Darmstadt [1912].

²⁷⁾ Schulz, Zur Kenntnis der Cellulosearten. Berlin [1911].