

Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 57—60

Aufsatzteil

9. März 1920

Zur Kenntnis der Zellstoffschleime II.

Von CARL G. SCHWALBE und ERNST BECKER.

(Mitteilung aus der Versuchsstation für Zellstoff- und Holzchemie in Eberswalde.)
(Eingeg. 20./12. 1919.)

Außer der in Teil I festgestellten hochwichtigen Tatsache, daß durch die rein mechanische Mahlung die Cellulose mit der Zeit durch Hydrolyse oder Oxydation chemisch verändert wird¹⁾, ist weiter bemerkenswert der Gehalt der untersuchten Pergamynzellstoffe an Methyl, das in der bekannten Weise nach Benedict und Bamberg bestimmt wurde. Die Methylzahlen sind hierunter, berechnet auf wasser- und aschefreie Substanz, zusammengestellt.

Zahlentafel VII²⁾.

Pergamynzellstoff (vgl. Zahlentafel II)	Methylzahl %	Pergamynzellstoff (vgl. Zahlentafel II)	Methylzahl %
Nr. 1	2,67	Nr. 6	6,61
“ 2	3,22	“ 7	7,78
“ 3	3,93	“ 8	11,57
“ 4	8,78	“ 9	8,79
“ 5	10,00		

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß die Methylzahl der meisten zur Pergamynbildung geeigneten Stoffe recht hoch ist. An und für sich dürften wohl die Ligninreste, die die Träger der Methylzahl sind, schwerlich selbst bei der Pergamynbildung beteiligt sein. Denn der Sulfitzellstoff Nr. 1 der Versuchsreihe B läßt sich nach dem Zermürben mit Salzsäure sehr leicht zu Schleim mahlen, weist aber nur eine Methylzahl von 2,44 auf. Der Pergamynzellstoff Nr. 4 der Tafel 2 (und Nr. 4 der Tafel 1) vgl. Versuchsreihe C, Tafel 1, zeigt auch nach dem Dämpfen mit Wasser nach Hauser und Herzfeld noch die hohe Methylzahl von 8,90% und wird doch erst nach 3 $\frac{3}{4}$ stündigem Mahlen zu Pergamyn. Die Pergamynbildung wird also, wie im ersten Teil dieser Arbeit nachgewiesen, durch dextrinartige Celluloseabkömmlinge³⁾ begünstigt. Möglicherweise zeigt aber die Methylzahl, welcher Art diese Körper sind. Bei den zermürbten Zellstoffen ist der Schluß berechtigt, daß es sich um künstliche dextrinartige Abbauprodukte der Cellulose handelt, wie sie auch nach Hauser und Herzfeld den charakteristischen Bestandteil der Hydrocellulosen bilden. Aber bei den meisten untersuchten Pergamynzellstoffen scheint doch die so hohe Methylzahl darauf hinzudeuten, daß die Kochung nur sehr schonend vorgenommen worden ist, so daß noch beträchtliche Mengen Lignin unangegriffen geblieben sind. Das gleiche wird auch dann für die bei hemicellulosenartigen Inkrusten gelten, die infolge ihrer kolloiden Beschaffenheit leicht die Schleimbildung begünstigen können. Dafür spricht auch, daß Cellulose, die aus bekanntlich stark hemicellulosehaltigen Rohstoffen, z. B. aus Stroh gewonnen ist, fast immer glasig ausfällt. Es ist auch leicht einzusehen, daß eine Mitscherlichkochung, die deshalb gerade für Schleimpapiere allein in Betracht kommt, infolge des bei ihr herrschenden verhältnismäßig niedrigen Atmosphärendruckes geeignet ist, derartige schleimbildende Naturprodukte zu erhalten, während sie bei schärferer Kochung zerstört würden. Ob tatsächlich diese Auffassung zu Recht besteht, darüber würden wohl die reichen Kocherfahrungen der Zellstoff-Fabriken Auskunft geben können. Andererseits ist es natürlich auch möglich, durch eine schärfere Kochung zum Ziel zu kommen. Dann werden zwar die natürlichen Dextreine zerstört, es bilden sich aber gleichzeitig infolge der scharfen Säurewirkung ähnlich wie bei der Zermürbung nach D. R. P. Nr. 303 498 aus der Cellulose Abbauprodukte, die ihrerseits eine Schleimbildung beim Mahlen begünstigen. Der Ligningehalt oder die Methylzahl

¹⁾ Inzwischen ist über dasselbe Thema eine Abhandlung von F. B. Seibert und J. E. Minor in Paper 24, 1007 [1919] erschienen, nach welcher auch diese Autoren eine Zunahme des Reduktionsvermögens durch bloßes Mahlen beobachtet haben. (Referat im Journ. Soc. Chem. Ind. 38, 713 [1919], Nr. 19 vom 15./10.)

²⁾ Die Tafeln sind fortlaufend numeriert; vgl. die I. Abhandlung Angew. Chem. 32, 265 ff. [1919].

geht dann natürlich bis auf einen kleinen Rest zurück. Der erstere Weg scheint, falls keine spätere Bleiche des Stoffes beabsichtigt ist, die durch das zurückbleibende Lignin erschwert würde, der günstigere, insofern, als er eine höhere Ausbeute aus dem angewendeten Holz ermöglichen wird, und möglicherweise lassen sich, wie bereits im ersten Teil der Abhandlung angedeutet, beide Wege einschlagen.

Sodann wurde die physikalische Beschaffenheit einer Anzahl Zellstoffschleime und auch der Ausgangszellstoffe untersucht.

Unter dem Mikroskop zeigte sich, daß die ursprünglich langen Fasern je nach der Güte des Schleims durch das Mahlen im Holländer mehr oder weniger zerschlagen waren.

Das Aussehen der Schleime unter dem Mikroskop geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor.

Zahlentafel VIII.

- a) Schleim aus Baumwolle, 12-stündig Mahlen. Nur zertrümmerte Fasern, die vollständig strukturlos sind.
- b) Aus zermürbtem Natronzellstoff nach D. R. P. Nr. 303 498. 20 Minuten Kollern. Nur zertrümmerte Fasern, hier und da Struktur noch erkennbar.
- c) Aus zermürbtem ungebleichten Sulfitzellstoff nach D. R. P. Nr. 303 498. 20 Minuten Kollern. Hauptsächlich Brei aus zertrümmerten Fasern; Struktur zuweilen etwas mehr als bei b erkennbar.
- d) Aus Pergamynzellstoff Nr. 4 der Tafel II. (Abhandl. I.) 2 $\frac{1}{2}$ Stunden gemahlen. Nur wenige mäßig kurz Fasern in vielem Brei von Fasertrümmern.
- e) Aus demselben Zellstoff nach 34-stündigem Dampf mit Wasser. 3 $\frac{1}{4}$ Stunden gemahlen. Nur wenige ganz kurze Fasern, umgeben von großen Mengen Brei aus zertrümmerten Fasern.
- f) Aus ungebleichtem Sulfitzellstoff Nr. 1, Versuchsreihe B: 4 $\frac{1}{2}$ Stunden gemahlen. Ebenso.
- g) Aus Pergamynzellstoff Nr. 3, Tafel II. (Abhandlung I.) 3 $\frac{1}{4}$ Stunden gemahlen. Viele lange Fasern in Breiform von zertrümmerten Fasern.
- h) Aus Pergamynzellstoff Nr. 7 der Tafel II. 4 $\frac{1}{4}$ Stunden gemahlen. Viele lange Fasern zwischen verhältnismäßig geringen Mengen Fasertrümmern.

Die größte Schleimigkeit, d. h. die weitestgehende Zertrümmerung der Fasern ist beim Baumwollschleim erreicht worden, wie das bei dem 12ständigen Mahlen zu erwarten war, ferner bei den durch Kollern der nach Schwalbe zermürbten Zellstoffen erhaltenen beiden Schleimen.

In zweiter Reihe kommen die Schleime unter d, e und f, wobei zu bedenken ist, daß bei d, der aus einem typischen Pergamynzellstoff hergestellt ist, die Mahldauer nur 2 Stunden 10 Minuten betragen hatte, während für die anderen 3 $\frac{3}{4}$ oder 4 $\frac{1}{2}$ Stunden nötig waren, um denselben Schleimigkeitsgrad zu erreichen.

Die wenigst vollkommenen Schleime waren g und h, die sich beide auch wenig schleimig anfühlen. Von g ist schon im I. Teil gesagt, daß die hohe Quellfähigkeit des Zellstoffes in dem von uns verwendeten kleinen Versuchsholländer die Schleimigmahlung verhindert haben mag.

Die Bestimmung des Mahlgrades nach Schopper-Riegler³⁾ bestätigen diese mikroskopischen Feststellungen. (Vgl. Tafel IX.)

Das Prinzip dieses vorzüglichen, in der Papierindustrie vielfach gebrauchten Apparates besteht in der Messung des rasch ablaufenden oder des lange zurückgehaltenen Wassers, das aus einer bestimmten Menge eines Faserschleimgemisches durch ein Sieb von bestimmter Maschenweite und Größe abfiltriert werden kann.

Besonders bemerkenswert ist, daß durch das 12ständige Mahlen die Baumwollfaser in derartig feine Teilchen zerschlagen war, daß sie glatt durch das Sieb des Schopper-Rieglerapparates hindurchging und etwa 850 ccm des in 1 Liter verteilten Schleimes (2 g Trockensubstanz) als „schnelles Wasser“ abließen.

Eine Bestimmung des Mahlgrades von reinem Schleim, der durch Kollern des zermürbten Natron- oder Sulfitzellstoffes erhalten

³⁾ Ausführliche Beschreibung Herzberg, Papierprüfung. Berlin 1915, Springer. 4. Auflage. Seite 226.

Zahlentafel IX.

	Schnelles Wasser ccm	Langsames Wasser ccm	Festgehalte- nes Wasser ccm	Mahlgrad
Pergamynzellstoff Nr. 4 der Tafel II	880	75	45	12
Ungebleicht. Sulfitzellstoff Nr. 1. Versuchsreihe B	850	75	75	15
Pergamynzellstoff Nr. 3 der Tafel II	868	70	62	13
Pergamynzellstoff Nr. 7 der Tafel II	858	102	40	14
Schleim aus Pergamynzellstoff der Tafel II Nr. 4, vgl. Nr. 2 Versuchsreihe C	30	630	340	97
Schleim aus demselben Stoff nach Dämpfen mit heißem Wasser Siehe Tafel I Nr. 5. Versuchsreihe C	20	500	480	98
Schleim aus ungebleicht. Sulfitzellstoff Nr. 1. Versuchsreihe B. Vgl. Nr. 6. Vers.-Rehe B)	32	620	348	97
Schleim aus Pergamynzellstoff Nr. 3 der Tafel II	80	820	100	92
Schleim aus Pergamynzellstoff Nr. 7 der Tafel II	90	820	90	91

wurde, war ebenfalls nicht möglich, da auch dieser Schleim durch das Sieb des Apparates hindurchging.

Bei den durch längeres Mahlen im Holländer erzeugten Schleimen ist aber der mit dem Apparat nach Schopper-Riegler bestimmte Mahlgrad ein sehr guter Ausdruck für die erreichte Schleimigkeit, wie auch die Erfahrungen der Praxis bestätigen, und wie aus der Übereinstimmung des Mahlgrades mit den Befunden unter dem Mikroskop hervorgeht.

[Art 206a.]

Zur Kenntnis der Zellstoffschleime III.

(Die Hygroskopizität schleimhaltiger Papiere in mit Wasserdampf gesättigter Luft.)

Von CARL G. SCHWALBE und ERNST BECKER.

(Mitteilung aus der Versuchsstation für Zellstoff- und Holzchemie in Eberswalde.)
(Eingeg. 20/12. 1919.)

Schon aus dem Anwachsen der Kupferhydratzahlen der Zellstoffe durch die Mahlung geht hervor, daß während des Mahlens eine starke Quellung eintritt. Diese sollte auch eine vermehrte Fähigkeit, Wasser aufzunehmen, im Gefolge haben. Es wurden daher die Zellstoffe oder die dazugehörigen Schleime in Mengen von 2–3 g in kleinen Wägegläschchen unter einer großen Glasglocke wasserdampfgesättigter Luft ausgesetzt und von Zeit zu Zeit zur Feststellung einer annähernden Gewichtskonstanz gewogen. Die größtmögliche Wasseraufnahme dauerte 3–4 Wochen. Zur Abkürzung dieser Zeit wurde später so verfahren, daß ein feuchter Luftstrom langsam durch ein Filterrohrchen geleitet wurde, in dem sich die abgewogene Substanz auf einem Leinenfilter befand. Die Luft war durch einen mit Glasscherben beschickten Turm gegangen, der von Wasser durchrieselt wurde. Für Zellstoffe dauerte diese Methode etwa 5 Stunden, für Zellstoffschleime, die getrocknet und verrieben waren, ein Vielfaches davon, so daß diese Arbeitsweise wegen der Langwierigkeit des Versuchs und des großen Wasserverbrauchs aufgegeben wurde. Es hat sich dann herausgestellt, daß man am schnellsten zum Ziel kommt, wenn man das zu untersuchende Material in Pappen- oder Papierform in den mit Wasserdampf gesättigten Raum einhängt.

Die Wasseraufnahme wurde in der Weise berechnet, daß die Substanz, nachdem ihr Gewicht im wasserdampfgesättigten Raum konstant geworden war, bei 105° wieder bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Auf diese Weise wurde der gesamte Wassergehalt des Stoffes in wasserdampfgesättigter Luft erhalten.

Die Zahlen für die Wasseraufnahme in wasserdampfgesättigter Luft sind in der Zahlentafel X gegeben.

Aus diesen Zahlen ist zu erkennen, daß das Aufnahmevermögen für Wasser bei allen Schleimen im Gegensatz zu dem Ursprungszellstoff ganz erheblich gestiegen ist. Der Wassergehalt der Zell-

Zahlentafel X.

Hygroskopizität im wasserdampfgesättigten Raum.

Bezeichnung des Zellstoffes	Wassergehalt im wasserdampfgesättigten Raum in % ursprünglicher Stoff	Schleim
a) Ungebl. Sulfitzellstoff Nr. 1, Versuchsreihe B	19,83	29,90
b) Derselbe Stoff nach D. R. P. Nr. 303 498 zermürbt	24,88	32,65
c) Natronzellstoff Nr. 1, Reihe A	24,29	—
d) Derselbe Stoff nach D. R. P. Nr. 303 498 zermürbt	27,24	37,85
e) Pergamynzellstoff Nr. 1, Tafel II	17,51	—
f) " Nr. 2, " II	20,33	—
g) " Nr. 3, " II	17,24	30,42
h) " Nr. 4, " II	19,21	32,62
i) " Nr. 5, " II	19,70	—
k) " Nr. 6, " II	19,04	—
l) " Nr. 7, " II	18,15	30,39
m) " Nr. 8, " II	23,23	—
n) " Nr. 9, " II	19,42	32,76
o) Nitrierbaumwolle	20,37	32,38

stoffe bewegt sich zwischen 19 und 24%, nur die zermürbten Stoffe haben ein größeres Wasseraufnahmevermögen. Die Hygroskopizität der Schleime dagegen liegt um 30%. Der aus zermürbtem Natronzellstoff hergestellte Schleim hat sogar einen Wassergehalt von 37,85%.

Es wurde nun versucht, durch die Bestimmung der Wasseraufnahmemöglichkeit in wasserdampfgesättigter Luft einen Unterschied zwischen Papier aus gewöhnlichem Zellstoff und solchem aus teilweise schleimig gemahlenem, also Pergamyn- oder Pergamentersatzpapier zu finden. Daß solche Unterschiede in auffallender Form bestehen, geht aus der Tafel XI hervor. Um dieser Be-

Zahlentafel XI.

Bezeichnung des Zellstoffes oder Papiers	Wassergehalt in gewöhnlicher Luft	Wassergehalt nach 4-stünd. Verweilen im wasserdampfgesättigten Raum	Wassergehalt nach 2-stündiger Erhitzung auf 120° und nach folgendem 4-stündigen Verweilen im wasserdampfgesättigten Raum
1. Pergamynzellstoff	7,09	17,83	16,57
2. Pergamentersatzpapier	7,61	25,74	18,25
3. Pergamentersatzpapier	7,81	26,81	17,31
4. Pergamynzellstoff	8,10	17,29	17,34
5. Pergamynpapier	7,28	24,01	14,93
6. Cremeersatzpapier	6,97	24,70	18,50
7. Pergamynzellstoff	8,35	18,05	17,25
8. Pergamentersatzpapier	8,15	26,33	17,15
9. Pergamynpapier	8,72	26,92	17,76
10. Filterpapier, Schleicher-Schüll Nr. 589.	5,52	15,62	15,25

stimmungsmethode praktische Brauchbarkeit zu sichern, wurde von vornherein auf die Bestimmung der Wasseraufnahme bis zur Gewichtskonstanz verzichtet, insbesondere da nach 8 stündigem Einhängen der Papiere in wasserdampfgesättigte Luft die Wasseraufnahme nicht wesentlich höher war als nach 4 Stunden, und die Unterschiede deutlich hervortraten. Verfahren wurde folgendermaßen: Zur bequemsten Erzeugung eines wasserdampfgesättigten Raumes wird in eine flache Krystallisierschale a, die auf einer Glasplatte b steht, ein geräumiger Glasstutzen c gestellt. Die Krystallisierschale sowie der Stutzen sind einige Zentimeter hoch mit Wasser gefüllt; vom Rande des Stutzens hängen nach außen und nach innen Kattunstreifen d herab, die in das Wasser tauchen. Oben in den Stutzen wird ein Ring aus Kupferdraht e eingehängt. Das Ganze ist von einer großen Glasglocke bedeckt, die die Glasplatte am Boden dicht abschließt. Das Wasser wird durch die Kattunstreifen aufgesaugt und verdunstet, so daß sich die Luft in der Glasglocke mit Wasserdampf sättigt. (Vgl. nebenstehende Figur.)

Das zu untersuchende Papier wird in Streifen geschnitten, die etwa 1–2 g wiegen (Wägung 1), und gleichzeitig mit anderen zu untersuchenden Papiere, insbesondere zum Vergleich mit dem aus reinem Zellstoff, mit dem Kupferdrahtring in den Stutzen eingehängt. Dabei ist natürlich zu verhüten, daß die Papierstreifen den Stoff berühren und sich gegenseitig bedecken. Nach 4 Stunden werden die Streifen herausgenommen und im Wägeglas gewogen (Wägung 2). Dann werden sie etwa 5 Stunden bis zur Gewichts-

von Firma A
von Firma B