

Zahlentafel IX.

	Schnelles Wasser ccm	Langsames Wasser ccm	Festgehalte- nes Wasser ccm	Mahlgrad
Pergamynzellstoff Nr. 4 der Tafel II . . . . .	880	75	45	12
Ungebleicht. Sulfitzell- stoff Nr. 1. Ver- suchsreihe 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 Pergamyn- zellstoff der Tafel II Nr. 4, vgl. Nr. 2 Ver- suchsreihe 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.-Reihe B)	32	620	348	97
Schleim aus Pergamyn- zellstoff Nr. 3 der Tafel II . . . . .	80	820	100	92
Schleim aus Pergamyn- zellstoff 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 Schleinigkeit, 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 Kierswalde.)  
(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 Wägegläsern 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 Filtrierröhrchen 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 ersehen, 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 wasserdampf- gesättigten Raum in %	
	ursprünglicher Stoff	Schleim
a) Ungebl. Sulfitzellstoff Nr. 1, Ver- suchsreihe 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 Wasseraufnahmefähigkeit 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 auffällender Form bestehen, geht aus der Tafel XI hervor. Um dieser Be-

Zahlentafel XI.

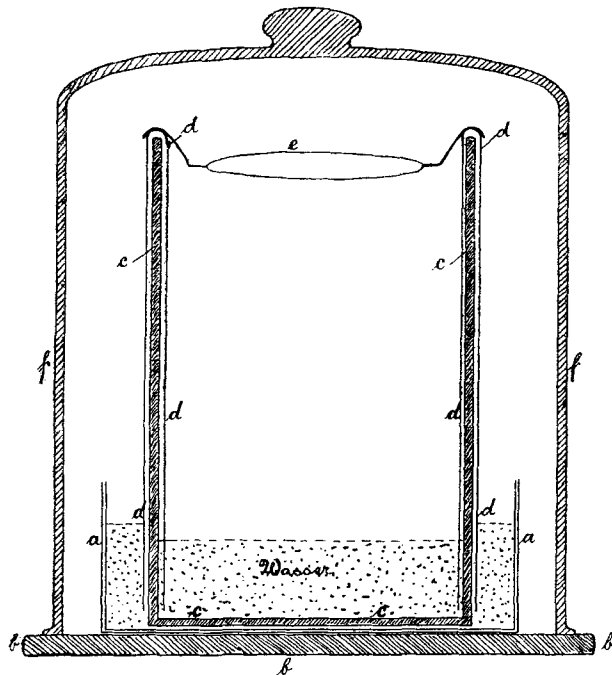
Bezeichnung des Zellstoffes oder Papiers	Wassergehalt in gewöhn- licher Luft	Wassergehalt nach 4-stünd. Verweilen im wasserdampf- gesättigten Raum	Wassergehalt nach 2-stündiger Erhitzung auf 120° und nach- folgendem 4-stündigen Ver- weilen im wasser- dampfgesättigten Raum
			%
1. Pergamynzellstoff . . .	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. Cremerersatzpapier . . .	6,97	21,70	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. Filtrierpapier, Schle- cher-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 8stündigem 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 Papieren, insbesondere zum Vergleich mit dem aus reinem Zellstoff, mit dem Kupferdraht 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 Wägegias gewogen (Wägung 2). Dann werden sie etwa 5 Stunden bis zur Gewichts-

konstanz bei 105° getrocknet und wieder gewogen (Wägung 3). Die Differenz zwischen beiden Wägungen (2 und 3), berechnet auf 100, ist die Hygroskopizität im wasserdampfgesättigten Raum, die zwischen Wägung 1 und 3 der Wassergehalt im lufttrockenen Zustande. Die Schleimpapiere werden, wie bereits gesagt, am besten immer zusammen mit den zugehörigen Zellstoffen eingehängt, um etwaige Fehler zu vermeiden, die durch Temperaturunterschiede und damit verbundene Schwankung im Wassergehalt entstehen könnten.

Durch längeres Erhitzen auf 120° läßt sich die Fähigkeit schleimiger Stoffe, in erhöhtem Maße Wasser aufzunehmen, bedeutend herabsetzen. Die kolloidartigen Cellulosedextrine werden dann



auscheinend irreversibel. Um genauere Zahlen für diese Vorgänge zu gewinnen, wurden die Papierstreifen nach der Wägung 3 2 Stunden bei 120° erhitzt, sodann wieder 4 Stunden in dem beschriebenen Apparat im wasserdampfgesättigten Raum aufbewahrt und schließlich wieder gewogen (Wägung 4). Die Differenz zwischen Wägung 4 und Wägung 3 ist die Hygroskopizität in wasserdampfgesättigter Luft, nach dem Trocknen bei 120°. Die dafür gefundenen Zahlen sind ebenfalls in der Tafel XI niedergelegt.

Auch die vollkommenen Schleime, die aus nach D. R. P. Nr. 303498 zermürbten Zellstoffen hergestellt waren, wurden 2 Stunden bei 120° getrocknet und dann nach der ersten Versuchsanordnung bis zur Gewichtskonstanz einige Wochen der wasserdampfgesättigten Luft ausgesetzt. Der dann ermittelte Wassergehalt ist in Tafel XII in der Rubrik a angegeben.

Werden die schleimbildenden Stoffe durch längeres Dämpfen mit heißem Wasser ganz oder wenigstens zum größten Teil entfernt, was aus der Abnahme des Reduktionsvermögens hervorgehen scheint, so geht die Aufnahmefähigkeit für Wasser ebenfalls stark zurück, wofür die Zahlen in Tafel XII in der Rubrik b zu finden sind. Ähnlich, wenn auch nicht so stark, wirkt lange fortgesetztes Auswaschen mit kaltem Wasser, das die schleimbildenden, dextrinartigen Körper ebenfalls zum Teil entfernt (Tafel XII c).

Auffallend ist der Widerspruch zwischen den hier genannten Befunden für die hohe Wasseraufnahmefähigkeit der zermürbten (s. Tafel X, b und d) Zellstoffe, die doch nichts anderes sind, als Hydrocellulosen, und der geringen Hygroskopizität der Hydrocellulose aus Baumwolle nach Girard in wasserdampfgesättigter Luft. Eine nach Girard hergestellte Hydrocellulose hat nach

unserer Bestimmung eine Hygroskopizität im wasserdampfgesättigten Raum von 11%. Qvist<sup>1)</sup> hat eine Reihe Hydrocellulosen, die nach Girard aus Sulfitzellstoffen hergestellt waren, untersucht und Werte von 9,2 bis 11,9% erhalten. Allerdings ist dabei zu bemerken, daß die nach D. R. P. Nr. 303 498 zermürbten Zellstoffe nicht ausgewaschen sind, dagegen Qvist zuerst mit Wasser und dann mit verdünnter Sodalösung auswäscht. Er hat deshalb auch nur Kupferzahlen von 4,3–5,1 gefunden<sup>2)</sup>.

Das Hauptergebnis der Untersuchungen nach physikalischer Richtung hin ist, daß der Stoff durch anhaltende mechanische Bearbeitung die Fähigkeit erhält, Wasser in großer Menge in wasserdampfgesättigter Luft aufzunehmen, und daß durch Trocknen bei 120° diese Fähigkeit aufgehoben wird, indem die kolloidartigen Bestandteile des Schleimes irreversibel werden.

Zum Schluß muß betont werden, daß vorstehende Untersuchungen sich auf ungebleichte Zellstoffe beziehen. Bei den gebleichten Zellstoffen scheinen die Verhältnisse noch etwas verwickelter zu liegen, da die Wirkung der Bleiche hinzukommt. Untersuchungen über Schleime aus oxydierten Zellstoffen sind in Aussicht genommen.

Bei den drei Untersuchungen: „Zur Kenntnis der Zellstoffschleime“, wurden wir bei der Ausführung der Analysen in dankenswerter Weise von den Damen Baermann und Bornefeld im Sommer, Richter und Schoenwald im Winter, unterstützt.

[A. 206b.]

## Beiträge zur Gewichtsanalyse XII<sup>1)</sup>.

### XV. Bestimmung der Schwefelsäure.

(Zweite Abhandlung.)

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Jingeg. 20./11. 1919.)

Die Untersuchungen, die Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat<sup>2)</sup> betreffend, wurden fortgesetzt und unter anderem nochmals geprüft, wie sich das Ergebnis mit dem Säuregrad der zu fallenden Lösung ändert. Die Analysen wurden unter Leitung des Verfassers durch Herrn Cand. phil. E. Schulek ausgeführt.

Bei den vorliegenden Untersuchungen diente als Ausgangslösung annähernd  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure<sup>3)</sup>, deren Stärke durch Einstellen auf reinstes trockenes Kaliumbicarbonat<sup>4)</sup> zu 0,098 97 normal gefunden wurde. Von dieser Lösung gelangten Anteile von 25 ccm zur Abmessung, die mit  $\text{KHCO}_3$ , mit  $\text{NH}_3$  oder mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  genau gesättigt wurden (Endanzeiger Methylorange). Die Salzlösungen wurden teils ohne, teils nach dem Zusatz gemessener Mengen n.-Salzsäure auf 100 ccm verdünnt. Das Fällen wurde mit 5 ccm „10% iger“ Bariumchloridlösung (10,0 g  $\text{BaCl}_2$ , 2  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst auf 100 ccm) vorgenommen, indem das Fällungsmittel tropfenweise zu der in ruhigem Kochen befindlichen Untersuchungslösung hinzugefügt wurde; nach dem Fällen wurde die Flüssigkeit noch 5' lang im Sieden erhalten. Das Sammeln des Niederschlages im „Kelchtrichter“ auf einem Wattebausch erfolgte nach 24 Stunden:

<sup>1)</sup> Qvist, Papierfabrikant 17, 818 [1919].

<sup>2)</sup> Bei den Hydrocellulosen ist für gewöhnliche Luftfeuchtigkeit häufig ein Wert gefunden worden, der unter dem für Baumwolle liegt. Die Hygroskopizitätsbestimmungen bei gewöhnlicher Luftfeuchtigkeit sind aber wenig zuverlässig, weil genaue Luftfeuchtigkeitsmessungen nicht ausgeführt werden. Eine Erörterung der einschlägigen Verhältnisse würde hier zu weit führen.

<sup>3)</sup> Vgl. Angew. Chem. 30, I, 251 und 301 [1917]; 31, I, 46, 80, 101, 187, 211 und 214 [1918]; 32, I, 24, 99 und 122 [1919].

<sup>4)</sup> Angew. Chem. 30, I, 251 und 259 [1917].

<sup>5)</sup> Aus konz. Schwefelsäure bereitet, die durch Überdampfen gereinigt wurde.

<sup>6)</sup> Vgl. Angew. Chem. 28, I, 264 [1915]. — Bei dieser Gelegenheit möge erwähnt werden, daß man das Kaliumbicarbonat besser, nicht, wie früher angegeben, über Calciumchlorid, sondern über gelühtem Glaubersalz in dem mit Kohlendioxyd gefüllten Trockengefäß (Exsiccator) trocknet, da bei längerem Stehen über Calciumchlorid in das Salz Spuren von Chlor gelangen.

Zahlentafel XII.

Schleim aus	Korrig. Kupferzahl %	a) unveränderter Schleim		b) 24 Stunden mit Wasser gedämpfter Schleim		c) ausgewaschener Schleim	
		Wassergehalt in wasserdampf- gesättigter Luft		Wassergehalt in wasserdampf- gesättigter Luft		Wassergehalt in wasserdampf- gesättigter Luft	
		a) bei gew. Temp. getrocknet %	b) bei 120° ge- trocknet %	Korrig. Kupferzahl %		Korrig. Kupferzahl %	
zermürbtem Natronzellstoff	11,35	37,85	25,16	3,94	16,64	8,59	26,45
zermürbtem Sulfitzellstoff	8,59	32,65	22,95	1,03	15,11	1,69	22,65