

setzt. Bei 315° trat etwas blaugrauer Rauch auf, und bei 335° bis 350°¹⁵⁾ starke Ölkondensation. Nach fünf Stunden (dauernd 350°) war kaum ein Rückstand, ein wenig schwarzes Pulver und Spuren glasigen Hartpechs, das an der Retortenwand sehr fest haftete, bemerkbar. Von dem Gesamtdestillat (2,8 Liter) wurde das Öl zum Teil unmittelbar, zum Teil mit Äther abgenommen, um dann das gesamte (mit Chlorcalcium im Äther getrocknete) Öl der fraktionierten Destillation zu unterziehen.

Bei 110° beginnend, ging die Hauptmenge von 230 bis 250° über, dann bei 250–280° ein grünes opaleszentes Öl (übelriechend), davon der größte Hauptanteil (etwa 90%) bei 272–275°. An den kühleren Teilen des Fraktionskolbens erschienen farblose Kristallblättchen. Weiter kam von 280–320° ein dunkles Öl (und noch weiter wenig Kristalle am Glasrand), gegen den Schluß der Destillation von 300–320°, als Zersetzungsprodukt eine schwarze schmierige Pechmasse mit beginnender Verkohlung bei 320°. Das Destillatwasser enthielt wenig Säure (für 2,8 Liter Wasser 9 ccm Normal-KOH).

Vom zweiten Versuch mit 30 g wurde der mit Chlorcalcium und etwas Tierkohle behandelte Ätherauszug im Vakuum destilliert: Fraktion 1: (14 mm Hg) 135 bis 155° C., 2,1 g dünnflüssiges, gelbgrünliches Öl; 2: (13 mm) 155–180°, 4,3 g gleich aussehendes Öl; 3: (12 mm) 180–280°, 6,6 g dickflüssiges, grüngelbes Öl; 4: (12 mm) 220–330°, 12,4 g feste Destillatmasse; 5: Rückstand. 2 g festes, schwarzes Pech. Nirgends zeigte sich ein präziser Siedepunkt, bis bei 330° das Thermometer stand und weiße Nebel übergingen.

Die Ölfractionen gaben sehr niedrige Säurezahlen:

1: 5,6; 2: 3,3; 3: 10,3; 4: 13,7 bzw. 13,0 und 13,3.

Die Bernsteinheißdampfdestillation fordert also sehr hohe Temperaturen und viel Dampf.

Es entstehen aber gut nutzbare Öle von zunehmender Viscosität und Farbtiefe mit steigender Dampftemperatur. Die Öle sind keinesfalls kristallisierbar. Auch hier zeigte sich die Destillations-Phlegma-Erscheinung, daß der ölige Anteil bei der Heißdampfdestillation

¹⁵⁾ Solche Temperaturen hält das Aluminiumgerät tadellos aus.

weiter mit naßem 100°-Wasserdampf in einen zweiten Sammelkolben übergeht, während die isolierte einmal erkaltete Ölmasse nachträglich nicht mehr der gewöhnlichen Wasserdampfdestillation zugänglich ist. Da der Dampf in den weiten Kolben und weiten Röhren ziemlich ruhig strömte und die Abkühlung im ersten Kolben schon auf 100° heruntergedrückt ist, so ist aber nicht ohne weiteres nur an ein mechanisches oder thermisches Destillations-Phlegma zu denken. Wir nehmen auch hier Demolierungsvorgänge vom Komolatzustand an, die nach einiger Zeit erst und nach voller Abkühlung in der Wasserhülle (reversibel) komolieren, dann aber nicht mehr durch Dampf von 100° demoliert werden können. Ein in das Verbindungsrohr von Kolben I und II wieder eingeschaltetes Thermometer stieg auch hier nie über 100°. Die noch wenig fortgeschrittene Untersuchung der Destillate vom Dammarharz und vom Bernstein wird fortgesetzt. Wegen der technischen Wichtigkeit wurde das Verfahren unter Patentschutz gestellt.

*

Weitere Versuche über Heißdampfdestillation des isolierten „Lignins“ (gemeinsam mit Friederici) und typischen Holzarten (mit Dr. Stelzer und Dr. Lommatzsch) werden an anderer Stelle mitgeteilt.

Die so außerordentlich leicht in großen Mengen nun zugängliche Abietinsäure ist zwar schon durch die Arbeiten O. Aschans, Virtanens und mancher Vorgänger ziemlich gut zugänglich und als zweifellos einbasische, mit 2 Doppelbindungen, einer Isopropylgruppe und einer Methylgruppe versehene Säure des Phenanthren- bzw. Retenkerns, mit dem Schmelzpunkt 182° ziemlich gut bekannt, wobei aber eine schwer trennbare Vergesellschaftung mit anderen, vermutlich auch isomeren Stoffen deutlich bemerkbar ist. Auch ihre Reindarstellung aus Rohharz wurde auf dem Wege über das Natronsalz und dessen Zerlegung durch Kohlensäure durch Aschan wesentlich gefördert. Seine und anderer Beschreibungen zeigen aber, daß dieser Weg zu reiner Abietinsäure, wenigstens zu einem in den auffallenden schifförmigen Kristallen erscheinenden (und dennoch nicht schmelzenden) Hauptprodukt doch noch viel weniger gerade und kurz ist als der Weg der sehr einfachen Destillation mit hochheißem Wasserdampf.

[A. 112.]

Beiträge zur Kenntnis der Mercerisation technischer Zellstoffe und Zellstoffviscose. I.*)

Von Prof. Dr. A. LOTTERMOSER und HANS RADESTOCK.
Laboratorium für Kolloidchemie, Techn. Hochschule Dresden.

(Eingeg. 14. September 1927.)

Zur Kenntnis des Mercerisationsprozesses haben ganz wesentlich die Arbeiten von Karrer, Vieweg¹⁾ und Dehnert²⁾ beigetragen, indem sie übereinstimmend die Wahrscheinlichkeit eines chemischen Vorganges durch das Experiment bestätigten. Die Bedeutung dieser Frage für die Viscosenseidenindustrie veranlaßte uns, in Anlehnung an die obigen Untersuchungen, die sich vorwiegend mit Baumwollcellulose befaßten, das Verhalten der Holzcellulosen technischen Ursprungs beim Viscoseprozeß zu studieren. Manches wird der Technik schon geläufig sein. Doch hielten wir es im Rahmen einer wissenschaftlichen Betrachtung für angebracht, die Ergebnisse im systematischen Zusammenhang zu bringen.

*) Auszug aus der Dissertation Radestock 1925. Das gesamte, sehr reichhaltige Zahlenmaterial wird später an anderer Stelle veröffentlicht werden.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 1924, S. 1098 f.

²⁾ Dissertation 1923 Dresden.

Ausgangsmaterial.

Tabelle 1.

Bez.	Zellstoffart	Bleichgrad	Mahlgrad	Cu-Zahl
A	Schwed. Sulfite	ganz gebleicht	mittelstark	2,1
B	Sulfite	ganz gebleicht	schmierig	2,8
C	Sulfite	halb gebleicht	mittelstark	2,0
D	Sulfite	ungebleicht	rösch	1,2
E	Sulfite, zäh	ungebleicht	sehr rösch	1,1
F	Natronsulfat	ganz gebleicht	schmierig	1,9
G	Natronsulfat	ungebleicht	rösch	0,8
H	Natronstroh	ganz gebleicht	mittelstark	1,7
I	Spezialsulfite	ganz gebleicht	rösch	1,0

In Tabelle 1 sind die zur Untersuchung benutzten Zellstoffe mit ihren wichtigsten Eigenschaften aufgeführt. Es ist bei ihrer Auswahl auf Verschiedenheit der Herkunft, des Aufschlußverfahrens, sowie der Bleiche und des Mahlgrades geachtet worden. Außer A sind alle

deutschen Ursprungs und gewöhnliche Zellstoffe des Handels. Nur I ist ein Spezialstoff für die Kunstseidefabrikation.

Für alle Untersuchungen sind lufttrockene Zellstoffe verwendet worden; die in den Tabellen angegebenen Zahlen beziehen sich dagegen auf absolut trockenen Zellstoff. Die Trocknung geschah (im Gegensatz zu der sonst üblichen Methode der Trocknung bei einer Temperatur von 100–105° in etwa 3 Stunden) in längerer Zeitdauer (20 Stunden) bei 80°, da vergleichende Untersuchungen hier weit bessere Resultate ergaben. Eine rasche Trocknung bei hoher Temperatur führt zu einer Verklebung der Außenschicht des Faserfilzes, so daß aus den inneren Kanälen und Poren das Wasser nur schwer entweichen kann, ein Umstand, der vor allem bei schmierig gemahlene Zellstoffen stark ins Gewicht fällt und zu größeren Fehlern Veranlassung geben kann. Die Stoffe wurden bei etwa 40° in den Trockenschrank gebracht, und die Temperatur wurde allmählich auf 80° gesteigert.

Daß bei Temperaturen von 100° und darüber die Zellstoffe mindestens physikalische Veränderungen erleiden, geht daraus hervor, daß so getrocknete Stoffe ein weit geringeres Adsorptions- und Quellungsvermögen besitzen als nach einer Trocknung bei 80°. Setzt man z. B. zwei Proben eines bei 80° und bei 105° getrockneten Zellstoffs der Luftfeuchtigkeit aus, so erreicht (bei konstanter Raumfeuchtigkeit) ersterer seinen ursprünglichen Wassergehaltswert nach etwa 24 Stunden wieder, während der letztere um etwa 25% hinter dem Ausgangswasserwert zurückbleibt.

I. Mercerisationsverluste.

Der technisch sehr wichtige Löslichkeitsgrad der Zellstoffe beim Mercerisierprozeß wurde zunächst bei konstanter Tränkzeit von einer Stunde für verschiedene Laugenkonzentrationen (NaOH) bestimmt. Die Stoffe werden gleichmäßig fein gezupft und im Verhältnis 1 : 10 mit Lauge versetzt. Nach der Trängung wird im Schottfilter bis zur Alkalifreiheit ausgewaschen, der Stoff getrocknet und der Gewichtsverlust gravimetrisch bestimmt. Im folgenden bezieht sich der Prozentsatz der in Lösung gegangenen Hemicellulose stets auf absolut trockenen Zellstoff, abzüglich Aschengehalt.

Tabelle 2.

Laugen- konz. in Mol	% in Lösung gegangene Hemicellulosen								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
0,5	2,6	3,0	2,4	1,8	1,8	2,8	2,1	5,9	2,4
1,25	5,8	7,1	5,3	3,7	3,5	6,7	4,6	10,7	4,7
2,5	11,0	13,8	10,5	8,0	6,9	14,0	9,3	21,0	8,6
3,2	11,8	14,6	11,3	8,4	7,5	14,9	10,0	22,4	9,1
3,75	11,1	14,1	10,8	8,1	7,4	14,7	9,4	21,6	9,0
5,0	10,4	12,7	10,0	7,3	6,7	13,8	9,0	19,5	8,2
6,0	9,3	11,4	9,1	6,6	6,0	12,9	8,2	18,3	7,3
8,0	8,0	10,2	7,8	5,4	5,2	11,2	7,0	17,3	6,1
10,0	6,4	8,3	6,6	4,9	4,3	9,4	6,2	15,4	5,0
12,0	4,0	6,0	4,8	3,7	3,9	7,1	5,0	13,7	4,3
15,0	3,8	3,9	3,7	2,8	3,6	4,2	3,4	8,9	4,0

Aus den Werten der Tab. 2 und der danach gezeichneten Fig. 1 ist zunächst ersichtlich, daß alle Stoffe mit wachsender Laugenkonzentration ein Löslichkeitsmaximum erreichen, das bei etwa 3,2 Mol = 12,5% NaOH liegt, während darüber hinaus die Löslichkeit langsam, aber stetig wieder abnimmt und bei gesättigter Lauge der bei stark verdünnter entspricht. Diese Übereinstimmung mit den Quellungsergebnissen (vgl. später) zeigt, daß die Alkalilöslichkeit der Zellstoffe nicht direkt mit der Basenkonzentration zunimmt, sondern eine Funktion der Quellung ist, indem dem Quellungsmaximum bei etwa 3,2 Mol NaOH die größte Löslichkeit des Zellstoffs entspricht. Oder kolloidchemisch ausge-

drückt: Die Menge der in Lösung gehenden Hemicellulose wird bedingt durch die Oberflächengröße, mit der quellender Körper (Zellstoff) und Quellmedium (Lauge) sich berühren.

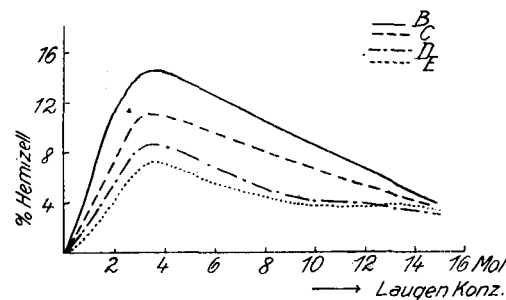


Fig. 1.

Der Vergleich der Zellstoffe untereinander ergibt, daß die Mercerisationsverluste verschieden hoch sind und vornehmlich von der Art des Kochprozesses sowie Bleich- und Mahlgrad abhängen. In Tab. 3 sind die

Tabelle 3.

Bez.	Zellstoffart	Bleichgrad	Mahlgrad	α -Zell. %
H	Natronstroh-	ganz gebleicht	schmierig	77,6
F	Natronsulfit-	ganz gebleicht	schmierig	85,1
B	Sulfit-	ganz gebleicht	schmierig	85,4
A	Schwedischer-	ganz gebleicht	mittelstark	88,2
C	Sulfit-	halb gebleicht	mittelstark	88,7
G	Natronsulfit-	ungebleicht	mittelstark	90,0
I	Spezialsulfit-	ganz gebleicht	rösch	90,9
D	Sulfit-	ungebleicht	rösch	91,6
E	Sulfit-, zäh	ungebleicht	sehr rösch	92,5

Stoffe nach ihrem Gehalt an resistenter Cellulose bei einer Mercerisierlauge von 3,2 Mol NaOH geordnet. In der Gruppe der gebleichten wie ungebleichten Zellstoffe bedingt der Natronsulfatkochprozeß größere Löslichkeit als das Sulfitverfahren. Ganz allgemein zeigt die Übersicht, daß ein Zellstoff um so alkalibeständiger ist, je vorsichtiger sein chemischer wie mechanischer Aufschluß geleitet worden ist. Für das Viscoseverfahren eignete sich der Spezial-Sulfitstoff (I) am besten, da er bei tadellosem Bleicheffekt die relativ niedrigsten Mercerisationsverluste aufweist.

Mercerisationsdauer und Löslichkeit.

Verfolgt man die Alkalilöslichkeit der Zellstoffe in Abhängigkeit von der Trängdauer, so zeigt sich auch hier der Einfluß der Quellung. Die Hemicellulosewerte nehmen bis zu etwa 12–16 Stunden gegen den Ausgangswert (nach einer Stunde) um 1–2,5% zu, bleiben dann etwa 8 Stunden konstant und nehmen nach 20–24 Stunden um denselben Betrag wieder ab. Über eine Trängzeit von 30 Stunden hinaus ändern sich die Werte nicht mehr und bleiben auch bei tagelanger Einwirkung der Lauge konstant, wie es Tab. 4a und beifolgendes Diagramm (Fig. 2)

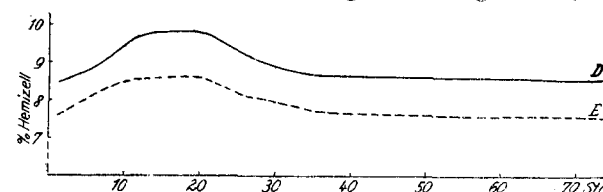


Fig. 2.

veranschaulichen. Ganz die gleiche Kurvencharakteristik zeigt der zeitliche Quellungsverlauf.

Erhöht man die Temperatur der Tränglauge, so nehmen die Mercerisationsverluste stetig zu. Jedoch

überschreiten sie selbst bei 100° nicht erheblich den doppelten Wert der bei normaler Temperatur. Für die Erhöhung der Alkalilöslichkeit ist die Quellung im kolloidenchemischen Sinne nicht in Betracht zu ziehen, da sie mit Temperaturzunahme zurückgeht, sondern alkalische Hydrolyse sowie Oxydation intakter Cellulose. Die ungebleichten und röschten Zellstoffe werden durch die höheren Temperaturen wiederum viel weniger angegriffen als die gebleichten und schmierig gemahlenen (vgl. Tab. 4).

Tabelle 4a.

Merceris.- Dauer in Std.	% in Lösung gegangene Hemicellulose								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	11,8	14,6	11,3	8,4	7,5	14,9	10,0	22,4	9,1
8	12,4	15,0	11,9	9,2	8,3	15,7	11,0	22,8	9,8
12	12,7	15,6	12,4	9,7	8,5	16,5	11,8	23,4	10,3
16	13,3	16,7	13,0	9,7	8,6	17,2	11,7	23,9	10,3
20	13,5	16,6	13,1	9,8	8,6	17,4	11,8	24,5	10,4
24	13,4	16,8	13,1	9,3	8,1	17,4	11,4	24,5	10,0
28	13,0	16,3	12,7	9,0	8,0	16,9	10,9	24,0	9,8
36	12,7	15,7	12,4	8,6	7,7	16,3	10,4	23,5	9,1
48	12,4	15,1	12,2	8,6	7,6	15,9	10,3	23,0	9,0
72	12,0	15,0	12,1	8,5	7,6	15,9	10,3	23,0	9,1

Mercerisierlauge = 3,2 Mol. NaOH.

Tabelle 4.

Laugen- Temp. Grad	% in Lösung gegangene Hemicellulose								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
20	11,9	14,6	11,3	8,4	7,5	14,9	10,0	22,4	9,1
30	13,8	16,9	13,2	9,3	8,1	17,0	11,8	24,8	10,7
45	15,7	19,5	15,5	10,4	8,8	20,1	13,8	27,1	12,5
60	17,8	22,9	17,4	11,5	9,3	24,4	16,1	29,7	14,3
80	20,0	26,5	19,4	12,9	10,0	28,7	18,8	32,4	16,1
100	23,2	30,1	21,7	14,0	11,2	33,1	21,0	35,0	18,0

Mercerisierlauge = 3,2 Mol. NaOH.

Daß dagegen bei normaler Temperatur (20°) die resistente oder α -Cellulose von Lauge weder angegriffen noch in Lösung gebracht wird, beweisen die Versuche bei wiederholter Mercerisation. Die Zellstoffe wurden drei- bis viermal mit Tränklauge versetzt und dazwischen jedesmal gut abgepreßt, ausgewaschen und getrocknet. Selbst bei vierfacher Mercerisation waren die Gewichtsverluste nur um maximal 0,8% höher als bei einfacher. Es ist mit Recht daraus zu schließen, daß diese Zunahme nur auf unvermeidliche experimentelle Verluste zurückzuführen ist; auch kann bei aller Vorsicht der oxydierende Einfluß des Luftsauerstoffs nie ganz ausgeschaltet werden. Bei den ungebleichten und röschten Zellstoffen wurde eine Zunahme der alkalilöslichen Anteile überhaupt kaum beobachtet. Auch die Frage, ob das quantitative Verhältnis von Zellstoff zu Lauge einen Einfluß auf die Löslichkeit ausübt, kann auf Grund von Versuchen verneint werden. Sofern nur soviel Lauge aufgewendet wird, als zur Erreichung eines guten Mercerisationseffektes notwendig ist (d. h. zur Erreichung des jeweiligen Quellungsmaximums ausreicht), ist es ohne Belang.

II. Quellung der Zellstoffe.

Der Einfluß des Quellgrades auf die Mercerisationsverluste in Abhängigkeit von Laugenkonzentration und Tränkdauer veranlaßte zu einer genaueren Quellungsbestimmung der Zellstoffe in Laugen, die zugleich wichtige Zusammenhänge mit der Alkaliaufnahme ergab. Da die primitive Tauchmethode (Eintauchen des Zellstoffs in die Lauge und Bestimmung der Gewichtszunahme) zu ungenaue Resultate liefert, wurde eigens für

diese Untersuchungen ein Apparat konstruiert, wie ihn Fig. 3 veranschaulicht.

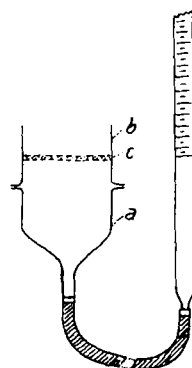


Fig. 3.

Er besteht aus einem zylindrischen Gefäß a, das sich nach unten zu einem Glasrohr verjüngt; letzteres ist durch einen starken Gummischlauch mit einer graduirten Maßburette B verbunden. Der Oberteil b sitzt auf a mit horizontal aufgeschliffenen Flächen auf. In etwa mittlerer Höhe enthält er einen Siebboden aus gefrittetem Glas (c). Durch Klammern werden a und b aufeinander festgehalten. Das kombinierte Quellgefäß und die Maßburette werden an einem Bürettenhalter so festgeklemmt, daß die untere Seite des Siebbodens c und der Nullpunkt der Burette ein Niveau bilden. Zur Bestimmung des Quellgrades der Zellstoffe wird die Apparatur mit Quecksilber gefüllt, bis dies das Quellgefäß bis zum Siebboden ganz ausfüllt und dementsprechend den Nullpunkt der Burette erreicht. Dann senkt man letztere so lange, bis das Quecksilber unterhalb der aufgeschliffenen Verbindungsflächen von a und b steht, und hebt b ab. Dann bringt man unter den Siebboden ein entsprechend zugeschnittenes Stück Zellstoffpappe, setzt b wieder auf a und stellt das Quecksilber in Tränkgefäß und Burette auf gleiche Höhe ein. Das Volumen des eingebrachten Stoffs läßt sich nun direkt bei B ablesen. Jetzt bringt man die Lauge in den offenen Teil von b. Sie dringt

Tabelle 5.

Mol NaOH	Quellzahl bei		
	B	C	I
0,2	2,00	1,70	1,65
0,7	3,14	2,71	2,60
1,5	3,82	3,44	3,30
2,2	5,30	4,53	4,30
3,2	6,62	5,20	4,80
3,8	5,75	4,82	4,70
4,5	5,08	4,40	4,31
5,3	5,06	4,40	4,30
6,0	5,00	4,38	4,30
6,8	4,92	4,30	4,20
7,5	4,64	4,21	4,00
8,3	4,31	3,80	3,70
9,0	4,15	3,36	3,43
9,8	3,83	2,83	2,90
10,5	3,57	2,45	2,30
11,2	3,52	2,40	2,30
12,1	3,52	2,40	2,26
12,8	3,50	2,40	2,25

Tabelle 6.

Mol KOH	Quellzahl bei		
	B	C	I
0,2	1,80	1,28	1,20
0,8	2,34	1,70	1,43
1,5	2,85	2,25	1,90
2,3	3,73	3,10	2,84
3,2	4,65	3,70	3,31
3,8	5,04	3,92	3,60
4,5	4,10	3,30	3,08
5,3	3,41	2,94	2,65
6,0	3,36	2,94	2,60
6,7	3,35	2,90	2,60
7,5	3,35	2,85	2,53
8,2	3,35	2,80	2,49
8,9	3,33	2,76	2,40
9,4	3,33	2,70	2,30
10,1	3,27	2,60	2,21
11,1	3,27	2,54	2,20
11,5	3,25	2,40	2,10
12,1	3,25	2,40	2,08

Tabelle 7.

Mol LiOH	Quellzahl bei		
	B	C	I
0,4	3,01	2,68	2,40
0,9	4,17	3,85	3,60
1,1	4,91	4,64	4,45
1,5	4,96	4,70	4,50
1,9	5,12	4,78	4,60
2,2	5,84	5,37	5,27
2,8	6,70	6,15	5,80
3,3	5,91	5,10	5,10
3,7	5,22	4,40	4,20
4,0	5,20	4,45	4,20

durch den Siebboden in den Zellstoff ein und veranlaßt diesen zur Quellung. Dadurch wird entsprechend das Quecksilber verdrängt und steigt in B an. Verändert man die Stellung der Burette nicht, so kann man den ausgeübten Quelldruck in Millimetern ablesen. Stellt man das Quecksilber in Quellgefäß und B auf gleiches Niveau, so ergibt sich das Quellvolumen. Selbstverständlich muß der Porositätsgrad der Zellstoffe berück-

sichtigt werden, da beim Eindringen der Lauge die Luft verdrängt wird und durch das poröse Filter nach oben entweicht. Die Materialvölligkeit wurde daher für jeden einzelnen Zellstoff bestimmt, und es beziehen sich die Versuchswerte stets auf das absolute Stoffvolumen. Um einen vom Ausgangsvolumen unabhängigen Vergleichswert für den Quellgrad zu besitzen, ist die „Quellzahl“ eingeführt. Sie gibt an, wievielmals so groß das Quellvolumen als das Anfangsvolumen ist.

An drei Zellstoffen verschiedenen Mahlgrades ist die Quellung für LiOH, NaOH und KOH bestimmt worden. Die Werte in Tab. 5—7 geben dabei den nach einer Stunde erreichten Quellzustand an. Die Quellungskraft der Hydroxyde nimmt in der Reihenfolge LiOH → NaOH → KOH ab. Die Veränderung der Quellzahl mit der Laugenkonzentration ist jedoch eine ganz verschiedene und für jedes Alkali charakteristisch. Zunächst ist in allen Fällen bis zu 1 Mol eine rasche Zunahme der Quellung zu beobachten (vgl. Diagr. Fig. 4)³⁾. Bei LiOH erfolgt dann zwischen 1,1 und 1,9 Mol ein ganz geringes Ansteigen der Quellzahl. Von 2 bis 2,8 Mol geht die Kurve wieder in steile Steigung über bis zum Maximalwert und fällt dann ebenso rasch bis 3,6 Mol, um nun in horizontaler Lage zu verharren. Vor und nach dem Quellmaximum bestehen also zwei Ruhelagen zwischen 1 und 2 Mol sowie über 3,5 Mol hinaus, in denen sich die Quellzahl kaum ändert.

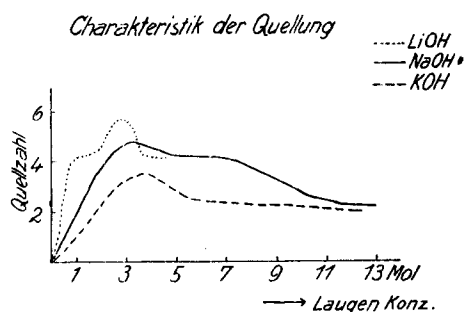


Fig. 4.

Bei NaOH nimmt die Quellzahl erst stärker, dann langsamer, aber stetig bis zum Maximum bei 3,15 Mol zu, fällt wieder rasch bis 4,5 und bleibt bis 6,8 Mol fast ganz konstant. Dann fällt die Kurve bis 10,5 Mol gleichmäßig und läuft nun in eine zweite horizontale Ruhelage aus. Auch hier treten zwei ausgesprochene Ruhelagen auf, die beide nach dem Quellmaximum liegen und eine größere Ausdehnung haben als bei LiOH.

Bei KOH steigt entsprechend seiner geringsten Quellneigung die Kurve von vornherein nicht so stark an und verflacht sich von 2,3 bis zur höchsten Quellzahl bei 3,8 Mol sichtlich. Sie fällt dann erheblich bis zu 5,4 Mol und bleibt nun, von einem allmählichen Abfall der Quellzahl abgesehen, in horizontaler Lage bis zur höchsten Konzentration. Es tritt also nach dem Quellmaximum eine einzige Ruhelage bei KOH auf.

Dieser für jedes Alkalihydroxyd charakteristische Verlauf der Quellung zeigt sich bei sämtlichen Zellstoffen. Die verschiedenen Stoffe unterscheiden sich nur nach ihrem Mahlungsgrad, indem die schmierig gemahlene (vgl. B) die jeweils stärkste, die mittelstark gemahlene (C) eine mittlere und die röschen die geringste Quellung erfahren (I).

Der zeitliche Verlauf der Quellung kennzeichnet sich durch eine rapide Quellgeschwindigkeit sofort nach Einbringen der Lauge. Schon nach wenigen Minuten tritt ein Gleichgewichtszustand zwischen Zellstoff und Lauge

ein, und der erreichte Quellwert ändert sich innerhalb der ersten Stunde kaum mehr. Erst dann erfolgt innerhalb 12—15 Stunden eine weitere langsame Zunahme bis zum Maximum, das sich etwa 8 Stunden hält, um dann wieder um denselben Betrag nach 20—24 Stunden auf den Anfangswert zurückzugehen, der nach etwa 30 Stunden erreicht wird und sich dann nicht mehr ändert. Die Differenz zwischen Anfangs- und Maximalwert beträgt höchstens ein Viertel des ersteren und richtet sich wiederum nach dem jeweiligen Mahlungsgrad des Stoffes. Die zeitliche Charakteristik des Quellungsverlaufes stimmt also mit der der Mercerisationsverluste vollkommen überein (vgl. oben, siehe Fig. 5).

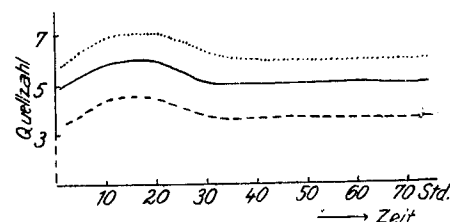


Fig. 5.

III. Alkalienaufnahme.

Der für das erste eigentümlich erscheinende Verlauf der Quellungskurven in LiOH, NaOH und KOH gewinnt an Bedeutung, wenn gleichzeitig die Alkalienaufnahme beim Mercerisationsprozeß verfolgt wird. In engster Anlehnung an die Arbeitsmethoden von V i e w e g und D e h n e r t wurde an den vorliegenden Zellstoffen durch Titration der Mercerisierlauge vor und nach der Tränkung das von der Cellulose aufgenommene Alkali bestimmt. Unter Berücksichtigung der gelösten Hemicellulose sowie des durch die Säurenatur der Oxycellulose gebundenen Alkalis sind die Werte für die schon oben zur Quellgradbestimmung benutzten drei Zellstoffe in Tab. 8—10 angegeben.

Die Aufnahme von NaOH bei wachsender Laugenkonzentration entspricht durchaus nicht einer reinen Adsorption, indem zwei ausgesprochene Ruhelagen auftreten, deren erste zwischen 3,7 und 6,8 Mol liegt und einem molaren Verhältnis von 2 Mol Cell. : 1 Mol Base entspricht. Die zweite tritt über 10 Mol bis zur maximalen Laugenkonzentration auf und erreicht das Verhältnis 1 Mol Cell. : 1 Mol Base.

Ganz analog verhält sich die Aufnahme von LiOH. Der erste Podest besteht zwischen 1 und 2 Mol Lauge

Tabelle 8. Aufnahme von NaOH.

Laugen- konz. in Mol	Von 1 g Zellstoff aufgenommene g NaOH			Mol Base auf 1 Mol Zell.		
	B	C	I	B	C	I
0,26	0,0065	0,0060	0,0060	0,026	0,024	0,024
0,79	0,0185	0,0180	0,0176	0,075	0,073	0,072
1,47	0,0324	0,0320	0,0310	0,131	0,129	0,125
2,25	0,0458	0,0450	0,0448	0,185	0,182	0,181
3,14	0,0730	0,0726	0,0721	0,296	0,294	0,292
3,75	0,1242	0,1220	0,1180	0,503	0,494	0,478
4,53	0,1390	0,1310	0,1284	0,563	0,530	0,520
5,23	0,1387	0,1300	0,1280	0,562	0,526	0,518
6,01	0,1391	0,1320	0,1293	0,563	0,534	0,523
6,76	0,1395	0,1330	0,1280	0,564	0,539	0,518
7,59	0,1425	0,1390	0,1353	0,577	0,563	0,548
8,26	0,1702	0,1684	0,1544	0,689	0,682	0,625
9,09	0,2014	0,2010	0,2000	0,816	0,815	0,810
9,72	0,2346	0,2353	0,2372	0,950	0,953	0,960
10,53	0,2482	0,2510	0,2550	1,005	1,016	1,025
11,24	0,2500	0,2490	0,2500	1,012	1,008	1,012
12,12	0,2490	0,2522	0,2488	1,008	1,021	1,007
12,68	0,2494	0,2483	0,2523	1,010	1,005	1,021

³⁾ Diese Figur ist aus den Durchschnittswerten in etwas idealisierter Form gezeichnet worden.

Tabelle 9. Aufnahme von KOH.

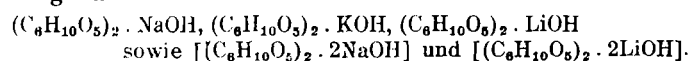
Laugen- konz. in Mol	Von 1 g Zellstoff aufgenommene g KOH			Mol Base auf 1 Mol Zell.		
	B	C	I	B	C	I
0,25	0,0084	0,0080	0,0075	0,024	0,023	0,022
0,78	0,0200	0,0200	0,0192	0,058	0,058	0,056
1,50	0,0461	0,0450	0,0412	0,134	0,130	0,119
2,26	0,0931	0,0922	0,0902	0,270	0,266	0,261
3,20	0,1220	0,1200	0,1100	0,354	0,348	0,319
3,84	0,1564	0,1540	0,1430	0,453	0,446	0,415
4,51	0,1732	0,1692	0,1621	0,502	0,491	0,470
5,40	0,1860	0,1848	0,1730	0,539	0,536	0,501
6,06	0,1885	0,1861	0,1746	0,547	0,539	0,506
6,74	0,1931	0,1887	0,1751	0,560	0,547	0,508
7,55	0,2020	0,1960	0,1740	0,585	0,569	0,504
8,15	0,1987	0,1972	0,1790	0,576	0,571	0,519
8,90	0,1964	0,1984	0,1842	0,569	0,575	0,533
9,42	0,2033	0,2013	0,1873	0,589	0,583	0,543
10,10	0,2065	0,2043	0,1980	0,596	0,592	0,574
11,06	0,1988	0,2000	0,1780	0,576	0,580	0,516
11,54	0,1988	0,1980	0,1748	0,576	0,574	0,506
12,12	0,1940	0,1925	0,1793	0,563	0,558	0,519

Tabelle 10. Aufnahme von LiOH.

Laugen- konz. in Mol	Von 1 g Zellstoff aufgenommene g LiOH			Mol Base auf 1 Mol Zell.		
	B	C	I	B	C	I
0,25	0,0342	0,0340	0,0322	0,231	0,230	0,216
0,51	0,0562	0,0560	0,0515	0,380	0,379	0,345
0,87	0,0681	0,0663	0,0603	0,457	0,444	0,404
1,10	0,0838	0,0807	0,0790	0,561	0,540	0,529
1,47	0,0860	0,0828	0,0785	0,576	0,555	0,527
1,87	0,0874	0,0842	0,0801	0,585	0,564	0,537
2,25	0,0997	0,0980	0,0962	0,668	0,657	0,644
2,80	0,1182	0,1115	0,1025	0,792	0,747	0,687
3,27	0,1376	0,1360	0,1293	0,922	0,911	0,866
3,66	0,1560	0,1578	0,1588	1,045	1,057	1,064
4,01	0,1582	0,1622	0,1534	1,060	1,087	1,028
4,34	0,1534	0,1644	0,1566	1,028	1,101	1,047

mit dem stöchiometrischen Verhältnis 2 : 1, der zweite über 3,5 Mol hinaus mit dem Verhältnis 1 : 1.

Bei KOH dagegen tritt eine einzige Ruhelage über eine Laugenkonzentration von 5 Mol hinaus ein, die aber wiederum einem Verhältnis von 2 Mol Cell. : 1 Mol Base entspricht. Dieser Befund deckt sich also vollkommen mit den Ergebnissen von V i e w e g und D e h n e r t⁴⁾. Aller Wahrscheinlichkeit nach sind diese Cellulosealkaliverbindungen als typische Additionsverbindungen aufzufassen; es käme ihnen dann etwa folgende Formulierung zu:



Wenn die experimentellen Werte zum Teil über den theoretischen liegen, so erklärt sich dies aus der gleichzeitig erfolgenden Adsorption, deren Größe mit dem Mahlungsgrad der Zellstoffe zunimmt. Bei rösch gemahlenem Stoff liegt die Alkaliaufnahme dem theoretischen Wert am nächsten (I), sie steigt dann über C (mittelstark gemahlen) nach B (schmierig).

Zeitlicher Verlauf der Alkaliaufnahme: Nach etwa einer halben Stunde stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Cellulose und Alkali ein, das sich einige Stunden konstant hält. (Obige Werte entsprechen diesem.) Im weiteren Verlauf erfolgt eine Zunahme an Alkali, die aber gering ist und ihren Maximalwert nach 12–20 Stunden erreicht. Dann geht sie um den gleichen Betrag wieder zurück, und nach 30 Stunden tritt völliger Gleichgewichtszustand zwischen Cellulose und Alkali ein. Die Alkaliabnahme geht bei den beiden Ruhelagen niemals

⁴⁾ Siehe früher.

unter das stöchiometrische Verhältnis zurück, entspricht aber dem theoretischen Wert meist noch genauer als im Anfang. Es handelt sich also nur um eine mit der Quellungsänderung parallel laufende Zu- und Abnahme der Adsorption.

Eine wichtige Stütze für die Richtigkeit der Alkaliaufnahmekurve in den umstrittenen Podesten ist der Verlauf der Quellung. In dem beifolgenden Diagramm (Fig. 6)⁵⁾ veranschaulichen die durchgezeichneten Kurven die Aufnahme von NaOH, KOH sowie LiOH mit wachsender Basenkonzentration, wobei die horizontalen Abschnitte den molaren Verhältnissen entsprechen. Die darüber gestrichelt gezeichneten Kurven geben den jeweils der Basenkonzentration entsprechenden Quellungs-
zustand an.

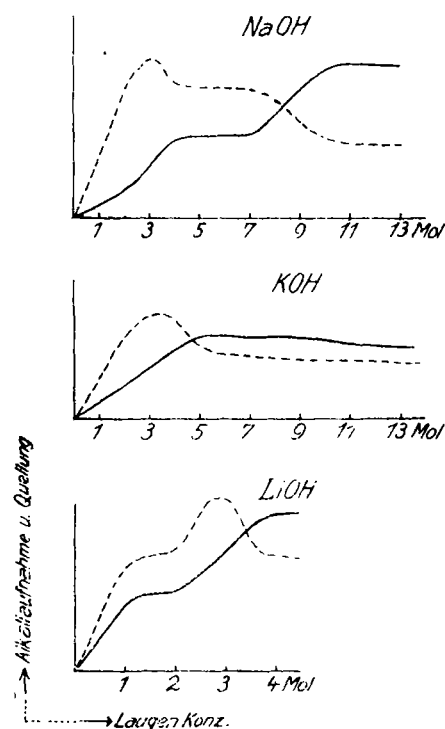


Fig. 6.

Diese Kurvenzusammenstellung zeigt zunächst, daß die horizontalen Kurvenstücke in den Quellungskurven und den Alkaliaufnahmekurven streng zusammenfallen. Sie zeigt weiter, daß die Quellungsmaxima bei allen von uns untersuchten Alkalien bei Laugenkonzentrationen von fast genau 3 Mol/Liter liegen. Da der Eintritt des ersten Podestes aber für LiOH bei einer Laugenkonzentration von etwa 1,2, für NaOH bei einer solchen von 4,0, für KOH endlich bei einer solchen von 5,0 Mol/Liter liegt, so müssen die Quellungsmaxima bei NaOH und KOH vor den ersten Podest zu liegen kommen, während das Quellungsmaximum bei LiOH zwischen ersten und zweiten Podest fällt.

Das Zusammenfallen von Alkaliaufnahme- und Quellungs-
podesten ist unseres Erachtens ein guter Beweis für den Eintritt einer chemischen, zum mindesten einer Molekularverbindung zwischen Zellstoff und Alkali. Ist das Alkali durch chemische Kräfte in Anspruch genommen, so kann keine Änderung der Quellungsverhältnisse mehr eintreten. Wenn das Quellungsmaximum erreicht war, kündigt sich der Eintritt einer chemischen Verbindung durch eine starke Entquellung an, welche jenem vorausgeht. Bei NaOH ist sogar ein zweimaliger Quellungsrückgang zu verzeichnen, nämlich vor Eintritt des ersten und des zweiten Alkaliaufnahmepodestes.

⁵⁾ Für diese Kurvenbilder gilt das Gleiche wie für Figur 4.

Der erste dieser Podeste ist bei den verschiedenen Alkalien verschieden lang, bei LiOH ist er am kürzesten, bei KOH am längsten. Daher kommt es, daß bei KOH überhaupt kein zweiter Podest, der einem Molverhältnis 1 Zellstoff : 1 KOH entspräche, zustande kommen kann. Schon hiernach reihen sich die Alkalikationen in die lyotrope Reihe. Was endlich die Höhe des Quellungs-

maximums betrifft, so ist leicht zu erkennen, daß dieselbe in der Richtung Li, Na, K abnimmt; es läßt sich also wiederum die lyotrope Reihenfolge der Kationen erkennen. Das Alkali mit dem am stärksten hydratisierten Kation wirkt auch am stärksten, KOH dagegen am schwächsten quellend.

[A. 104.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Bromanalysen.

Von Dr. KUBIERSCHKY, Eisenach.

(Eingeg. 7. November 1927.)

Die Bromindustrie hat in den letzten Jahren infolge der an sie gestellten gesteigerten Ansprüche erhebliche Fortschritte auf technischem Gebiete machen müssen und auch gemacht. Um so auffälliger muß es erscheinen, daß die Analysenmethoden dieser Industrie von diesen Fortschritten scheinbar unberührt geblieben sind. Es wird heute noch fast überall nach mehr oder weniger veralteten, im Laufe der Jahrzehnte kaum verbesserten Vorschriften gearbeitet, und dabei spielen gerade in der Bromindustrie zuverlässige Analysen eine nicht zu unterschätzende Rolle, hängt doch die Regelung der gesamten Fabrikation im wesentlichen von den durch die Analyse ermittelten Daten ab. Auf diesem Gebiet grundsätzliche Verbesserungen zu bringen, war der Anlaß zu den im folgenden beschriebenen Arbeiten.

Brom neben viel Chlor.

Um Brom neben viel Chlor z. B. in Kaliendlaugen oder dergleichen zu bestimmen, wendet man hauptsächlich zwei Gruppen von Methoden an. Die eine dieser Gruppen bedient sich der partiellen Fällung mit Silbernitrat, während die andere das Abtreiben des Broms durch Oxydationsmittel bevorzugt.

Die partielle Fällung des Broms beruht auf der Tatsache, daß Chlorsilber sehr viel leichter löslich ist als Bromsilber (etwa 18 mal). Der Verlauf der Fällung könnte also erwartet werden gemäß der Gleichung $\frac{dBr}{Br} = 18 \cdot \frac{dCl}{Cl}$. Daraus ergibt sich, daß eine vollständige Fällung des Broms nur gleichzeitig mit einer vollständigen Fällung des Chlors vonstatten gehen kann. Versuche ergaben, daß der Faktor 18 in obiger Gleichung sich in praxi sogar noch günstiger gestaltet. Aus einer Versuchsreihe ergab sich für ihn ungefähr der Wert 43, eine Tatsache, die bisher ziemlich unbekannt sein dürfte und die bei Ausarbeitung der Fällungsmethoden keine Berücksichtigung gefunden hat.

Versuch: Um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Ag-Ionen zu erreichen, wurde nach dem Zusammengeben der Endlauge und der Silbernitrat-Lösung mit einem Überschuß von Ammoniak das Halogensilber ohne Rücksicht auf das dabei ausfallende Magnesiumhydroxyd in Lösung gebracht, dann das Ammoniak wieder verköcht und zum Schluß das Reaktionsgemisch mit Salpetersäure schwach angesäuert. Auf diese Weise wurde gleichzeitig ein sich schnell absetzender, bereits nach etwa 1½ Stunden gut filtrierbarer Niederschlag erzielt.

25 ccm Endlauge + 50 ccm $n/10$ AgNO ₃	0,745 g Niederschlag entsprechen 0,0486 g Br; $f = 45,5$;
25 ccm Endlauge + 25 ccm $n/10$ AgNO ₃	0,3755 g Niederschlag entsprechen 0,0279 g Br; $f = 47,7$;
50 ccm Endlauge + 25 ccm $n/10$ AgNO ₃	0,3690 g Niederschlag entsprechen 0,0228 g Br; $f = 39,3$.

Aber bedenkt man, daß eine normale Endlauge neben ca. 3 g Brom annähernd 300 g Chlor enthält (bei entbromter Lauge und Steinsalz liegen die Verhältnisse

noch 10–30 mal ungünstiger), so sollten die Schwierigkeiten und Unzulänglichkeiten dieser Art der Brombestimmung doch, ohne weiteres klar sein. Der Analytiker steht hier vor einer Aufgabe, deren Lösung er selbst bei allergrößtem Geschick und peinlichster Sorgfalt doch dem Zufall überlassen muß.

Eine weitverbreitete Arbeitsvorschrift fällt 200 ccm Endlauge nach entsprechender Verdünnung unter Verwendung von 300 ccm $n/10$ Silbernitratlösung. Nach obiger Gleichung $\frac{dBr}{Br} = \frac{f \cdot dCl}{Cl}$ würden bei $f = 18$ 97,9% des in der Endlauge vorhandenen Broms ausgefällt werden, bei $f = 43$ kann man wohl von einer praktisch vollständigen Fällung reden. Aber man erhält auch einen Niederschlag von ca. 4,5 g Halogensilber, dessen Silberbromidgehalt nur 0,14 g = 3,1% beträgt. Bei entbromter Lauge würde das Silberbromid nur 0,31–0,15%, und bei Steinsalz etwa 0,1% des Gesamtniederschlags ausmachen.

Man findet den Bromgehalt dieser Niederschlagsmenge durch Vergleichen mit einem parallel hergestellten AgCl-Niederschlag oder durch Vertreiben des Broms durch Chlor im Glühröhr. Die Gewichts Differenz beträgt nach dieser Operation ganze 34 mg. Ein Fehler von nur 1 mg, der bei den angegebenen Mengenverhältnissen ein überaus sorgfältiges Arbeiten voraussetzen dürfte, würde also bereits einen Fehler von 3% des Bromgehaltes ausmachen, bei entbromter Lauge 30 bis 40%, bei Steinsalz bliebe der Analysenwert außerhalb des Bereiches jeder auch nur annähernd möglichen Feststellung.

Die zweite der beiden Methoden destilliert die Lauge mit Oxydationsmitteln und Schwefelsäure und titriert das in Wasser mit Zinkstaub aufgefangene Destillat. Als Oxydationsmittel finden Permanganat und Chromat Anwendung.

Hier liegt der Hauptfehler darin, daß mit Permanganat durchaus nicht die Gesamtmenge des Broms freigemacht wird. Die Reaktion verläuft nicht glatt entsprechend der Gleichung $MBr + Cl = MCl + Br$, sondern immer nur bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustande, also im Sinne der Gleichung $MBr + Cl \rightleftharpoons MCl + Br$. Im Anfang geht stark chlorhaltiges Brom über, es folgt die Hauptmenge des Bromes mit wenig Chlor, zum Schluß sind aber, wie experimentell nachgewiesen werden konnte, noch ungefähr 4% des Bromes in der Endlauge enthalten.

Versuch: 200 ccm Endlauge wurden mit 30 Wasser + 30 ccm 4 n-Schwefelsäure + 1,1 g Permanganat versetzt, das Brom wurde abgetrieben, dann mit 1 g Braunstein-Permanganat nochmals destilliert. Es ergaben sich 21,6 mmg Brom = 3,8%.

Durch Chromat wird überhaupt kein Chlor freigemacht; das im Destillat feststellbare Chlor entstammt vielmehr einer teilweisen Einwirkung von Brom auf