

das Eisen und das Kupfer mit Chromosulfat nach der oben gegebenen Vorschrift, wobei die Arsensäure ohne Einfluß ist.

Die Lösung wird unter Kohlendioxyd kurz ausgekocht, dann noch heiß mit  $n/10$ -Bichromatlösung versetzt, bis das Potential auf etwa 500 Millivolt gestiegen ist, und schließlich mit Chromosulfat titriert. Die bis zum ersten Sprung verbrauchte Menge Chromosulfat ( $v_1$ , ccm) wird nach Umrechnung auf die Normalität der verwendeten Bichromatlösung von dem Volumen der zugesetzten Bichromatlösung ( $v_1$  ccm) abgezogen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Bichromatlösung etwas Luftsauerstoff gelöst enthält, der mit dem überschüssigen Bichromat zusammen titriert wird und einen etwa  $3\%$  höheren Oxydationswert der Bichromatlösung verursacht. Das Volumen der zur Oxydation des Arsen verbrauchten Bichromatlösung berechnet sich also zu:

$$\text{ccm } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = v_1 - \left[ \frac{N(\text{Cr}^{II})}{N(\text{Cr}^{VI})} - \frac{3 v_1}{1000} \right] = 1,008 v_1 - \frac{N(\text{Cr}^{II})}{N(\text{Cr}^{VI})} \cdot v_1$$

### Resultate:

ccm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ für As		ccm $\text{CrSO}_4$		ccm $\text{H}_2\text{SO}_4$		%
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	
10,06	10,05	14,86	14,87	26,28	26,30	5
10,03	10,05	14,87	14,87	26,29	26,30	20
1,01	1,01	14,87	14,90	26,32	26,31	10
50,16	50,25	0,75	0,75	6,60	6,58	12

Arsenies kann in der beschriebenen Weise rasch analysiert werden. Man löst, wie oben beim Kupferkies angegeben, in heißer konzentrierter Schwefelsäure, aber ohne Zusatz von Persulfat, wobei das Arsen quantitativ in dreiwertiger Form erhalten wird.

### Beispiel:

% As { titrimetr. 35,16 % Fe { titrimetr. 30,90  
gravimetr. 35,30 gravimetr. 31,10 [A. 153.]

## Der Einfluß der Zerkleinerung von Zellstoff auf die Kupferzahl.

Von Prof. Dr. K. G. JONAS.

Aus dem Institut für Cellulosechemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 29. Mai 1928.)

Gray und Staud<sup>1)</sup> fanden, daß in Stückchen von  $6 \times 6$  mm Größe geschnittener Sulfitzellstoff höhere Kupferzahlen als geraspelter liefert. Dieses Ergebnis veranlaßte mich, den Einfluß der Zerkleinerung des Zellstoffes auf die Kupferzahl eingehender zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke wurde ein Natron- und ein Sulfitzellstoff auf vier verschiedene Arten zerkleinert. Das Raspeln des Zellstoffes erfolgt in üblicher Weise von Hand mit einer Holzraspel, das Zerzupfen mit zwei an den Enden mit breiten Greifern versehenen Pinzetten, das Zerschneiden mit der Schere in Stückchen von  $6 \times 6$  mm Größe, das Aufschlagen in der Weise, daß die abgewogene Zellstoffmenge in Stücken von etwa 15 mm Durchmesser je nach der Pressung des Zellstoffes etwa 3–12 Stunden in einer länglichen Pulverflasche mit Schliffstopfen von 300 ccm Inhalt, 50 mm Durchmesser und 150 mm Höhe in 50 ccm Wasser eingeweicht und nach Beendigung des Einweichens unter Zugabe von etwa 40 Glaskugeln von Erbsengröße genau 2 Minuten lang mit beiden Händen kräftig geschüttelt wurde. Bei genügend langem Einweichen — es empfiehlt sich, den Zellstoff 12 Stunden lang über Nacht einzubeweichen — erhält man auch aus stark gepreßten Zellstoffen stets einheitliche Faseraufschwemmungen. Ein Aufschlagen des Zellstoffes auf der Schüttelmaschine ist aber unbedingt zu vermeiden, da der Stoff schmierig wird.

Staud und Gray<sup>2)</sup> haben bereits das Aufschlagen der Zellstoffe in Vorschlag gebracht. Sie schlagen aber 10–12 Minuten lang auf und unterlassen ein vorheriges Einweichen des Zellstoffes. Nach unseren Erfahrungen liefert diese Arbeitsweise jedoch eine ungleichmäßige Faseraufschwemmung, da der Zellstoff zum Teil bereits schleimig geschlagen wird, zum Teil aber noch unaufgeschlagene Klumpen enthält.

Das Einweichen des Zellstoffes in Wasser beeinflußt übrigens die Kupferzahlen in keiner Weise, wie folgende Versuchsreihe zeigt:

<sup>1)</sup> Gray u. Staud, Ind. engin. Chem. Vol. 19, Nr. 7, 854 [1927].

<sup>2)</sup> Staud u. Gray, ebenda Vol. 17, Nr. 17, Nr. 7, 741 [1925].

Tabelle 1.  
Kupferzahlen nach Schwalbe-Häggland.

Natronzellstoff, geraspelt.										Maximale Abweich. v. Mittelwert
Nicht eingeweicht . . . . .	5,36	5,37	5,20	5,37	5,30	5,34	5,32	0,12		
Eingeweicht . . . . .	5,34	5,24	5,16	5,17	5,26	5,33	5,25	0,09		
Dauer des Einweichens in Std. . . . .	3	3	7	7	12	12	—	—		
Sulfitzellstoff, geraspelt.										
Nicht eingeweicht . . . . .	2,13	2,28	2,30	2,33	2,34	2,24	2,27	0,14		
Eingeweicht . . . . .	2,18	2,36	2,15	2,30	2,12	2,33	2,24	0,12		
Dauer des Einweichens in Std. . . . .	3	3	10	10	12	12	—	—		

Die Schwankungen der Kupferzahlen der eingeweichten und nicht eingeweichten Zellstoffe liegen also innerhalb der Fehlergrenze.

Der nach unserer Arbeitsweise mit 50 ccm Wasser zwei Minuten lang kräftig aufgeschlagene Zellstoff wird anschließend mit den weiteren, zur Kupferzahlbestimmung nach Schwalbe-Häggland erforderlichen 200 ccm Wasser in den Rundkolben gespült.

Die in bekannter Weise nach Schwalbe-Häggland ermittelten Kupferzahlen (angewandte Menge: je 2,5 g Zellstoff) sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 2.  
Kupferzahlen nach Schwalbe-Häggland.

Natronzellstoff.										Maximale Abweich. v. Mittelwert
Art der Zerkleinerung										Mittelwert
Geraspelt . . . . .	5,36	5,37	5,20	5,37	5,30	5,34	5,32	0,12		
Zerzupft . . . . .	5,40	5,36	5,21	5,30	5,34	5,34	5,39	0,18		
Aufgeschlagen . . . . .	5,20	5,21	5,32	5,39	5,24	5,27	5,27	0,12		
Zerschnitten in Stücken v. $6 \times 6$ mm										
Größe . . . . .	6,74	6,95	6,10	5,70	6,72	5,88	6,35	0,65		
Sulfitzellstoff.										
Geraspelt . . . . .	2,13	2,28	2,30	2,33	2,34	2,24	2,27	0,14		
Zerzupft . . . . .	2,75	2,45	2,56	2,51	2,60	2,44	2,52	0,08		
Aufgeschlagen . . . . .	2,27	2,17	2,21	2,34	2,30	2,20	2,25	0,09		
Zerschnitten in Stücken v. $6 \times 6$ mm										
Größe . . . . .	3,50	3,32	3,48	3,40	3,58	3,22	3,40	0,18		

Die Kupferzahlen des gerasperten, zerzupften und aufgeschlagenen Zellstoffes stimmen gut überein, dagegen gibt der geschnittene Stoff bedeutend höhere Kupferzahlen in Übereinstimmung mit den von Gray und Staud an geraspeltem und geschnittenem Zellstoff gemachten Beobachtungen. Außerdem schwanken die Kupferzahlen des geschnittenen Natronzellstoffes innerhalb verhältnismäßig weiter Grenzen, während die Streuung der Kupferzahlen des auf andere Weise zerkleinerten Zellstoffes sehr gering ist.

Die Kupferzahlen des aufgeschlagenen Sulfitzellstoffes sind gleich, während die des zerzupften Stoffes etwas höher liegen. Die Kupferzahlen des geschnittenen Sulfitzellstoffes sind, wie beim Natronzellstoff, um etwa 1,0 höher als die des gerasperten und aufgeschlagenen Stoffes.

Die von Gray und Staud bei gleichen Zerkleinerungsarten angegebenen geringeren Unterschiede der Kupferzahlen von 0,24 und 0,57 sind wahrscheinlich auf die von ihnen eingehaltenen, von der ursprünglichen Schwalbe-Vorschrift abweichenden Bedingungen zurückzuführen. Ohne an dieser Stelle auf Einzelheiten näher einzugehen, rate ich, ganz abgesehen von der wenig befriedigenden, von Gray und Staud gegebenen theoretischen Erklärung der Verschiedenheit der Kupferzahlen, von der Zerkleinerung der Zellstoffe durch Zerschneiden ab<sup>a</sup>). Übrigens halten auch die beiden Autoren diese Frage noch nicht für völlig geklärt und kündigen die Fortsetzung ihrer Versuche an.

Die auffallende Erscheinung, daß zerzupfter Sulfitzellstoff im Gegensatz zu Natronzellstoff höhere Kupferzahlen als der geraspelte und aufgeschlagene Zellstoff liefert, ist sichtlich auf die verschieden starke Pressung der beiden Zellstoffe zurückzuführen. Der sehr viel stärker gepreßte Sulfitzellstoff ließ sich nämlich nicht so gleichmäßig in dünne Lagen zerzupfen als der weniger gepreßte Natronzellstoff. Ich bezweifle aus diesem Grunde die Zweckmäßigkeit des Zerzupfens von Zellstoffen für die Zwecke der Kupferzahlbestimmung und empfehle, obwohl die Kupferzahlen des gerasperten und aufgeschlagenen Zellstoffes gut übereinstimmten, das Aufschlagen der Zellstoffe.

Im Gegensatz zu den anderen Zerkleinerungsarten bietet nämlich das Aufschlagen folgende Vorteile:

1. Der Zellstoff lässt sich einfacher und rascher einwägen.
2. Die Zellstoff-Faser wird in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit nicht verändert.
3. Das Herauslösen des Kupferoxyduls durch Ferrisulfatschwefelsäure geht außerordentlich rasch vonstatten.

Die von mir empfohlene Zerkleinerung des Zellstoffes durch Aufschlagen macht folgende Änderung der Arbeitsweise bei der Kupferzahlbestimmung von Zellstoffen nach Schwalbe-Braidy, bei der wir stets mit der doppelten Menge Fehling-Lösung, also mit 200 ccm statt 100 ccm, arbeiteten, notwendig<sup>b</sup>.

Für die Kupferzahlbestimmung nach Schwalbe-Braidy wird der Zellstoff in 25 ccm Wasser eingeweicht, aufgeschlagen und mit 15 ccm Wasser in einen

<sup>a</sup>) Einzelheiten in der demnächst erscheinenden Dissertation des Herrn Dipl.-Ing. F. Schneider.

<sup>b</sup>) Einzelheiten in der bereits erwähnten Dissertation.

Erlenmeyer-Kolben gespült. Bei einiger Übung lässt sich der mit 25 ccm Wasser aufgeschlagene Zellstoff mit weiteren 15 ccm Wasser in den Erlenmeyer-Kolben spülen. Der Inhalt des Erlenmeyer-Kolbens wird nun auf 100° erhitzt und mit einer gegenüber der ursprünglichen Brady-Lösung entsprechend höher konzentrierten kochenden Kupfersulfat-Natriumcarbonat-Bicarbonatlösung versetzt.

Die unter Einhaltung dieser Bedingungen, im übrigen in bekannter Weise nach Schwalbe-Braidy erhaltenen Kupferzahlen (angewandte Menge: je 2,5 g Zellstoff) sind nachstehend zusammengestellt.

Tabelle 3.  
Kupferzahlen nach Schwalbe-Braidy.  
Natronzellstoff.

Art der Zerkleinerung	Maximale Abweich. v. Mittelwert
Geraspelt . . . . .	6,70 6,36 6,56 6,37 6,52 6,68 6,52 0,18
Aufgeschlagen . . . . .	5,58 5,56 5,77 5,65 5,71 5,80 5,68 0,12
Sulfitzellstoff.	
Geraspelt . . . . .	3,10 3,00 3,10 3,07 2,97 2,92 3,02 0,08
Aufgeschlagen . . . . .	2,79 2,67 2,80 2,75 2,78 2,65 2,74 0,09

Die niedrigeren Schwalbe-Braidy-Kupferzahlen der aufgeschlagenen Stoffe, die beim Natronzellstoff noch deutlicher als beim Sulfitzellstoff in Erscheinung treten, sprechen dafür, daß das Raspeln die ursprüngliche Zellstoff-Faser in irgendeiner Weise verändert.

Da geringe Änderungen des Verhältnisses: Menge Brady-Lösung zur angewandten Zellstoffmenge bei der von Brady empfohlenen Arbeitsweise nicht ausgeschlossen sind, haben wir folgende Versuche mit geraspeltem Sulfitzellstoff angestellt, bei welchen jedoch die zwischen 180 und 205 ccm wechselnden Mengen der angewandten Brady-Lösung keine Beeinflussung der Kupferzahlen bedingen, wie aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle 4.  
Kupferzahlen nach Schwalbe-Braidy.

Angewandte Menge Brady-Lösung:	Geraspelter Sulfitzellstoff:
ccm .	
180	3,23
185	3,30
190	3,20
195	3,30
200 normale Menge	3,24
205	3,27

Die Kupferzahlbestimmungen jeder einzelnen Zellstoffprobe wurden stets gleichzeitig von meinen beiden, völlig unabhängig voneinander arbeitenden Mitarbeitern ausgeführt.

Für die zuverlässige Durchführung der Versuche bin ich meinen Assistenten, Herrn Dr.-Ing. A. Drössel und Herrn Dipl.-Ing. F. Schneider zu Dank verpflichtet.

#### Zusammenfassung.

Für die Zwecke der Kupferzahlbestimmung ist dem Aufschlagen des Zellstoffes auf Grund der vorliegenden Versuche der Vorzug vor anderen Zerkleinerungsmöglichkeiten zu geben.