

## Die chemischen Vorgänge bei der Darstellung der Strohcellulose.

Von Prof. Dr. R. S. HILPERT und Dr.-Ing. A. WOLTER.

(Eingeg. 28. Januar 1936.)

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig.

Die Untersuchungen, über die wir hier berichten, wurden mit der Absicht begonnen, das Verhalten der einzelnen Komponenten des Strohs bei den Zellstoffkochungen zu verfolgen. Wir verbanden damit die Hoffnung, daß durch die Untersuchungen die Möglichkeit eröffnet werden sollte, aus Stroh einen Zellstoff herzustellen, der den Holzzellstoff wenigstens in gewissem Maße ersetzen könnte. Die geringe Reißfestigkeit der Strohzellstoffe hatte dies bisher verhindert. Die Untersuchungen erfolgten zu einer Zeit, als wir noch glaubten, daß das durch Behandlung mit Säuren in üblicher Weise entstehende Lignin wirklich einen Bestandteil des Strohs bilde. Auf seine Bestimmung wurde daher immer großer Wert gelegt, obwohl wir damals schon die Möglichkeit in Betracht gezogen haben, daß an der Ligninbildung auch Kohlenhydrate beteiligt sind. Nachdem jetzt festgestellt ist, daß die bisher als Lignin betrachteten Reaktionsprodukte, die Stroh mit konzentrierten Säuren ergibt, bis auf wenige Prozente aus empfindlichen Kohlenhydraten entstehen<sup>1)</sup>, kann man sie als charakteristisch für diese Bestandteile betrachten. In diesem Sinne haben wir die Ligninzahl für die Verfolgung der Abbauvorgänge benutzt. Auch die bei der Bestimmung der Pentosane erhaltenen Zahlen sind unsicher, so daß wir uns nicht auf ihre absolute Höhe, sondern nur auf ihren Gang im Verlauf der Versuchsreihe beziehen. Zur Bestimmung der insgesamt bei der alkalischen Kochung auftretenden Säuren diente die von uns bereits beschriebene Methode<sup>2)</sup>, nach welcher die Kochung nicht mit Ätnatron, sondern mit Natriumcarbonat durchgeführt wird, wobei die übergetriebene Kohlensäure ein Maß für die gebildete Säuremenge gibt.

Die Versuche wurden größtenteils mit Roggenstroh ausgeführt, doch wurden in einigen Fällen auch Weizen, Hafer und ein Gemisch von Weizen- und Roggenstroh untersucht, das wir von einem Strohstoffwerk erhalten hatten. Die Zusammensetzung der Materialien ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. Analyse der Materialien.

	Wasser	Asche	Wachs	Lignin	Pentosan
Roggenstroh.....	6,36	2,96	1,45	21,2	21,9
Technisches Strohgemisch.....	6,82	3,54	3,32	22,3	24,55
Weizen .....	6,54	4,68	1,01	23,4	26,8

Kochungen mit Soda. Es wurden sowohl die Temperatur als auch die Menge der Soda variiert. Zunächst soll der Einfluß der Alkalimengen bei konstanter Temperatur besprochen werden. Wir arbeiteten hauptsächlich bei 170°, weil bei dieser Temperatur etwa die obere Grenze der normalen Kochungen liegt.

Tabelle 2 enthält die Ergebnisse für Roggenstroh und eine Kochdauer von 4 h, wobei die Alkalimengen von 4—20% variiert werden. Die Ausbeuten und die an ihnen festgestellten Zahlen für Pentosane und Lignine beziehen sich auf absolut trockenes Reaktionsprodukt. Die Soda ist in allen Fällen in den äquivalenten Mengen Natriumhydroxyd angegeben, um den Anschluß an die technischen Verfahren ohne Umrechnung zu gestatten.

<sup>1)</sup> Hilpert u. Littmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 16 [1935].<sup>2)</sup> Diese Ztschr. **49**, 54 [1936].

Tabelle 2. Roggenstroh, 4 h, 170°.

Prozent NaOH als Soda	0	4	8	10	12	14	16	20
Ausbeute .....	60,6	65,2	53,8	52,3	52,0	49,2	49,0	49,5
Asche .....	4,25	4,37	2,25	2,36	2,0	2,02	2,0	1,9
Pentosane .....	6,23	18,8	22,9	25,0	24,7	23,0	25,4	24,1
Lignin .....	18,3	20,6	10,9	8,1	7,4	4,7	4,8	4,7
Bleichzahl.....	über 40	31,0	13,8	8,6	7,6	4,5	4,5	4,5
pH der Ablauge .....	3,9	5,4	8,9	9,8	10,3	10,3	10,2	10,3
CO <sub>2</sub> .....	g	1,83	3,40	5,32	7,03	7,59	8,74	8,8

Die Kochung mit reinem Wasser, die zu Anfang aufgeführt ist, gehört eigentlich nicht in diese Reihe. Bei der Kochung von Pflanzenteilen mit Wasser bilden sich sofort organische Säuren, die die weitere Zersetzung beschleunigen, so daß schließlich eine Kochflüssigkeit von etwa pH 3,9 erhalten wird. Der Einfluß der Säure zeigt sich insbesondere darin, daß Pentosane weit stärker als die Gesamtsubstanz abgebaut werden. Das Produkt der Reaktion selbst ist ein tiefbrauner Zellstoff, dessen Färbung jedenfalls auf die durch Säure verharzten Zucker zurückzuführen ist. Dem entspricht auch die hohe Ligninzahl von 18<sup>3)</sup>. Gleichzeitig wird eine ziemlich erhebliche Menge an Kohlendioxyd übergetrieben.

Mit dem Zusatz von 4% Alkali bleibt die Kochung noch im sauren Gebiet, und erst bei 8% Alkali nähern wir uns den Vorgängen, wie sie sich bei der normalen Strohkokung abspielen.

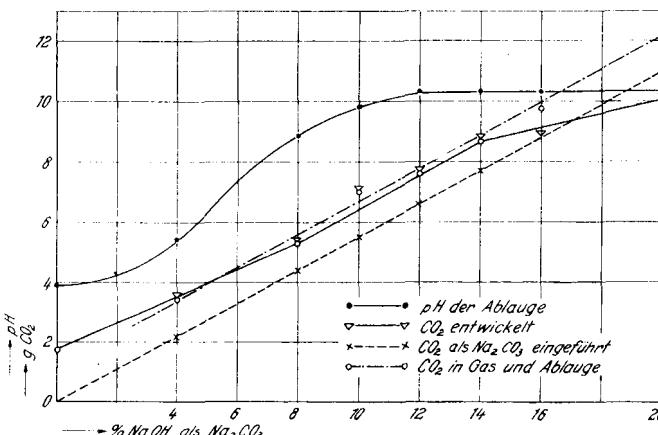


Abb. 1.

In Abb. 1 ist als Funktion der Alkalimenge aufgetragen das pH, die übergetriebene, die gesamte in Gas und Ablauge ermittelte und die mit der Soda in den Prozeß eingebrachte Kohlensäuremenge. Es geht klar daraus hervor, daß bis zu 14% Alkali die gesamte in den Prozeß eingebrachte Kohlendioxydmenge abgetrieben wird und daß erst oberhalb dieser Alkalimenge Kohlendioxyd in der Kochflüssigkeit zurückbleibt. Hier liegt also die Grenze, bei der das gesamte Alkali durch die bei der Kochung gebildeten Säuren neutralisiert wird. Das gibt die wissenschaftliche Begründung zu der alten Erfahrung, daß 14% NaOH der Mindestsatz für die Herstellung von Strohzellstoff sind.

<sup>3)</sup> Bei Holz wird dieser Zustand technisch durch Dämpfen erzeugt zwecks Herstellung von Brauholzschliff.

Tabelle 3. Roggenstroh, 4 h, 170°.

Prozent NaOH als Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Gramm organische Substanz in Lösung gegangen				Gesamt org. Subst. in Lösung zu Gramm Lignin in Lösung	Gesamt org. Subst. in Lösung zu Gramm Pentosan in Lösung	Entwickelte 100 g lufttrockenes Material	CO <sub>2</sub> in Gramm bez. auf: Gramm org. Subst. in Lösung gegangen	Gramm Lignin in Lösung gegangen	pH der Ablange
	im Zellstoff	gesamt	als Pentosane	als Lignin						
0	58,0	32,7	18,3	10,1	3,24	1,79	1,83	0,056	0,181	3,9
4	62,4	28,3	9,6	7,8	3,63	2,95	3,40	0,120	0,435	5,4
8	52,8	37,9	9,6	15,3	2,47	3,94	5,32	0,140	0,347	8,9
10	51,2	39,5	8,9	17,0	2,32	4,44	7,03	0,178	0,414	9,8
12	51,0	39,7	9,1	17,3	2,29	4,36	7,59	0,191	0,438	10,3
14	48,3	42,4	10,6	18,9	2,24	4,00	8,14	0,192	0,431	10,3
16	48,0	42,7	9,5	18,9	2,26	4,48	8,20	0,193	0,432	10,2
20	48,5	42,2	10,0	18,9	2,22	4,22	9,58	0,227	0,506	10,3

Bei den gesamten Kochungen wird etwa 1 g Kohlendioxyd aus 100 g Stroh entwickelt, das nicht als Carbonat in das Reaktionsgemisch eingebracht worden ist. Da wir es auch aus den Kochungen mit Natriumsulfit erhalten haben, das aus Zuckern unter den gleichen Bedingungen kein Kohlendioxyd entwickelt, muß der Überschuß an Kohlendioxyd aus dem Stroh selbst stammen und in leicht abspaltbarer Form in ihm vorhanden sein. Das pH aller Laugen, die zu einem vollständigen Aufschluß geführt haben, liegt bei 10,2. Es wird auch bei Vermehrung des Alkalins nicht geändert, was dadurch zu erklären ist, daß die Ablaugen sehr stark gepuffert sind.

Um festzustellen, ob die Kohlensäurezahl wirklich nur auf die bei der Kochung entstehende Säuremenge zurückzuführen ist, haben wir mehrfach den folgenden Versuch durchgeführt: Die Ablauge einer Kochung wurde mit der eingebrachten Soda äquivalenten Menge Salzsäure neutralisiert und dann nach erneutem Zusatz von Soda wieder erhitzt. Es wurde unter Berücksichtigung des aus dem Stroh stammenden Anteiles immer wieder die gleiche Menge Kohlendioxyd erhalten. Sie entspricht also der bei der Kochung entstandenen Menge an Säuren. In der gleichen Weise verhalten sich die Ablaugen, die bei der Kochung von Stroh mit Ätznatron entstehen. Sie ergeben nach der Neutralisierung des Ätznatrons und darauffolgender Sodakochung die Kohlensäurezahl des direkt mit Soda gekochten Strohes. Unsere Versuchsergebnisse lassen sich daher auch auf die technische Strohkochung übertragen.

Die bei der Strohkochung entwickelten Kohlensäuremengen geben nun einen gewissen Einblick in den Verlauf der Reaktion. Sie betragen bei Stroh etwa 0,2 g, bei Glucose aber 0,29 g CO<sub>2</sub> pro Gramm gelöste Substanz. Man muß daraus entnehmen, daß zu einem erheblichen Teil aus dem Stroh größere Komplexe in Lösung gehen, die nicht weiter aufgespalten werden. So verhalten sich z. B. Stärke und Xylan, wie wir früher festgestellt haben. Daß daneben aber auch chemische Veränderungen erfolgen, zeigt das Auftreten von Alkaliligninen, die bekanntlich beim Ansäuern als hochmolekulare Produkte ausgefällt werden können.

Wir haben nun weiter versucht, die in Lösung gegangenen Komponenten aus der Zusammensetzung des Rückstandes zu ermitteln, um so einen Einblick in die chemischen Vorgänge zu erhalten.

Es ergibt sich, daß bis 8% Alkali die Pentosane relativ stärker in Lösung gegangen sind, als ihrem Anteil im Ausgangsstroh entspricht. Dagegen ist bei 10—20% Alkali das Verhältnis der gelösten Anteile der Pentosane zu gelöster Gesamtsubstanz konstant und das gleiche wie im Ausgangsstroh. Die Auflösung der Ligninbildner erfolgt in weit stärkerem Maß, als sie in der Ausgangsstrohsubstanz vorhanden sind, so daß zum Schluß die relativ niedrige Ligninzahl des gekochten Stoffes erreicht wird, die etwa bei

4% ihre Grenze findet. Auch der größte Überschuß an Soda vermag hieran nichts zu ändern.

Die Versuche zeigen ferner die Tatsache, daß ein großer Teil des Strohes unmittelbar in Lösung geht, sobald die genügende Alkalimenge vorhanden ist. Aus den erhaltenen Zahlen geht hervor, daß die Teile, welche zuletzt aus dem Rückstand gelöst werden, wenn dessen Menge von 53 auf 48% zurückgeht, nicht anders zusammengesetzt sind als der vorher in Lösung gegangene Anteil. Die gegenseitigen Verschiebungen, welche bei den Zahlen für Lignin, Pentosan und Kohlensäure während des Auflösungsvorganges auftreten, sind gering. Tabelle 3 gibt zunächst das Verhältnis gesamte gelöste Substanz zu gelöstem scheinbaren Lignin. Im ganzen Bereich von 8—20% NaOH, soweit die Kochlaugen alkalisch reagieren, ist dieses Verhältnis konstant etwa 2,3. Das gleiche gilt für das Verhältnis gesamte gelöste Substanz zu gelöstem Pentosan, das etwa 4,2 beträgt und damit das gleiche geblieben ist wie im Ausgangsmaterial.

Bezogen auf 100 g Stroh nimmt die Kohlensäure mit der Soda menge langsam zu. Bezieht man sie aber auf gelöste Substanz, so ist sie (mit Ausnahme des letzten Wertes) zwischen 12 und 18% Alkali fast konstant. Dasselbe gilt für die Menge an Kohlensäure, die pro Gramm in Lösung gegangenen Lignins übergetrieben wird. Da bei höheren Temperaturen Sodalösungen bekanntlich CO<sub>2</sub> abspalten, haben wir diese Menge unter den Bedingungen der Strohkochung festgestellt und den ermittelten Durchschnittswert von 0,6 g CO<sub>2</sub> von der entwickelten Kohlendioxydmenge da in Abzug gebracht, wo noch größere Mengen überschüssige Soda nach Beendigung des Aufschlusses in der Ablauge vorhanden waren.

Tabelle 4. Roggenstroh, 12% NaOH als Soda, Temp. 170°.

Zeit in Stunden	0,5	1	2	4	6	
Ausbeute .....	56,8	54,5	52,0	52,0	51,4	
Asche .....	2,78	2,04	2,77	2,0	2,54	
Pentosane .....	24,0	25,2	24,7	24,7	26,0	
Lignin .....	11,95	9,55	8,45	7,4	7,87	
Bleichzahl .....	10,4	8,3	7,9	7,6	7,6	
pH der Ablauge .....	10,1	10,3	10,3	10,3	10,1	
CO <sub>2</sub> .....	g	6,58	6,62	7,22	7,59	7,90

Um Einblick in den Verlauf der ersten Reaktionsperiode zu erhalten, haben wir den Fortschritt der Reaktionen in kürzeren Zeitabständen verfolgt, und zwar unter Verwendung der geringeren Alkalimenge von 12%. Die Ergebnisse zeigen, daß trotzdem bereits nach einer halben Stunde die Auflösung zum größten Teil erfolgt ist. Berechnet man das Verhältnis der einzelnen in Lösung gehenden Komponenten, so kommt man auch hier zu einer an nähernden Konstanz.

Tabelle 5. Roggenstroh mit 12% NaOH als  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei  $170^\circ$ .

Zeit h	Gramm organische Substanz in Lösung gegangen				Gramm org. Subst. in Lösung zu Gramm Lignin in Lösung	Gesamt org. Subst. in Lösung zu Gramm Pentosan in Lösung	Entwickelte $\text{CO}_2$ in Gramm 100 g lufttrockenes Material	Gramm org. Subst. in Lösung gegangen	Gramm Lignin in Lösung gegangen	pH der Ablauge
	im Zellstoff	gesamt	als Pentosan	als Lignin						
$\frac{1}{2}$	55,3	35,4	8,3	14,4	2,45	4,26	6,58	0,186	0,457	10,3
1	53,4	37,3	8,4	16,0	2,33	4,44	6,62	0,180	0,414	10,3
2	50,7	40,0	9,1	16,8	2,38	4,40	7,22	0,181	0,430	10,3
4	51,0	39,7	9,1	17,3	2,29	4,36	7,59	0,191	0,438	10,3
6	50,1	40,6	8,6	17,2	2,36	4,72	7,90	0,194	0,458	10,1

Um festzustellen, ob es sich hier nicht um einen an die Temperatur von  $170^\circ$  geknüpften Reaktionsverlauf handelt, wurde eine Versuchsreihe bei  $110^\circ$  durchgeführt, wobei das technische Gemisch von Roggen- und Weizenstroh benutzt wurde. Nach 2 h war auch hier der Lösungsvorgang praktisch beendet.

Weiterhin wurde bei gleichbleibender Menge von 14% Alkali die Temperatur zwischen 110 und  $170^\circ$  variiert.

Hierbei zeigt sich die auffällige Erscheinung, daß oberhalb  $150^\circ$  der Pentosangehalt des Zellstoffs zurückgeht, was bei der Kochung mit Ätznatron nicht der Fall ist. Man kann das vielleicht darauf zurückführen, daß es nicht

Tabelle 6. Technisches Strohgemisch, 14% NaOH als  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $110^\circ$ .

Zeit	Gramm organische Substanz in Lösung gegangen				Gramm org. Subst. in Lösung zu Gramm Lignin in Lösung	Gesamt org. Subst. in Lösung zu Gramm Pentosan in Lösung	Entwickelte $\text{CO}_2$ in Gramm 100 g lufttrockenes Material	Gramm org. Subst. in Lösung gegangen	Gramm Lignin in Lösung gegangen	pH der Ablauge
	im Zellstoff	gesamt	als Pentosan	als Lignin						
$\frac{1}{2}$	66,7	23,0	6,0	9,4	2,44	3,83	1,20	0,052	0,127	10,2
1	62,7	27,0	5,9	10,6	2,54	4,57	1,67	0,062	0,157	10,2
2	59,8	29,9	6,9	11,4	2,62	4,34	1,87	0,063	0,164	10,2
4	61,7	28,0	6,7	10,5	2,66	4,18	2,13	0,076	0,203	10,2

Das Verhältnis gesamte gelöste Substanz zu gelöstem Lignin ist auch hier das gleiche. Nur die Pentosane sind etwas stärker in Lösung gegangen, als ihrem Anteil an der Strohsubstanz entspricht. Sehr viel geringer als bei höheren Temperaturen ist die Menge der übergetriebenen Kohlensäure, auch wenn man sie auf gelöste Substanz bezieht, ein Zeichen dafür, daß die Aufspaltung in einfachere Kohlenhydrate nur in geringem Umfang stattgefunden hat.

Bei allen Temperaturen verläuft also der Lösungsvorgang so einheitlich, daß man den Eindruck hat, daß ein Bestandteil von konstanter Zusammensetzung in Lösung gebracht wird; hierbei bleibt zunächst die Frage offen, ob es sich wirklich um einen Teil des Strohes oder vielmehr um ein Reaktionsprodukt handelt, das bei der Spaltung eines größeren Moleküls entsteht.

gelingt, die Kohlensäure an allen Stellen so rasch abzuziehen, daß die Lauge während des ganzen Kochprozesses gleich alkalisch erhalten werden kann.

Im Hinblick auf die technische Herstellung des Strohstoffes war die Frage interessant, ob sich nicht Stroh mit Soda allein kochen läßt, ohne Abziehen der Kohlensäure, wie man es früher bereits einmal versucht hat. Man konnte hierbei voraussehen, daß durch das Freiwerden von Kohlensäure eine Ansäuerung eintritt, welche schließlich den alkalischen Kochprozeß zum Stillstand bringt. Unsere Versuche haben das bestätigt.

Die Wirkung macht sich weniger in der Ausbeute geltend als in der Farbe und im chemischen Verhalten der

Tabelle 8. 14% NaOH als Soda, 4 h,  $170^\circ$ .

	Roggenstroh		Weizenstroh	
	$\text{CO}_2$ abgezogen	$\text{CO}_2$ nicht abgezogen	$\text{CO}_2$ abgezogen	$\text{CO}_2$ nicht abgezogen
Ausbeute	49,3	57,6	47,6	56,1
Asche	2,03	4,43	3,62	7,5
Pentosane	23,0	20,0	22,4	23,9
Lignin	4,7	17,8	11,1	16,8
Bleichzahl	4,5	20,7	7,2	20,7
pH der Ablauge	10,3	7,7	10,3	7,9
$\text{CO}_2$ g	8,74	—	8,27	—

Tabelle 7 b. Roggenstroh mit 14% NaOH als  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 4 h.

Temp.	Gramm organische Substanz in Lösung gegangen				Gramm org. Subst. in Lösung zu Gramm Lignin in Lösung	Gesamt org. Subst. in Lösung zu Gramm Pentosan in Lösung	Entwickelte $\text{CO}_2$ in Gramm 100 g lufttrockenes Material	Gramm org. Subst. in Lösung gegangen	Gramm Lignin in Lösung gegangen	pH der Ablauge
	im Zellstoff	gesamt	als Pentosan	als Lignin						
$110^\circ$	63,3	27,4	5,3	11,6	2,36	5,17	2,97	0,108	0,256	10,2
$130^\circ$	58,2	32,5	6,3	13,2	2,46	5,17	5,10	0,154	0,386	10,2
$150^\circ$	55,9	34,8	6,9	15,4	2,26	5,05	6,90	0,199	0,448	10,2
$170^\circ$	48,3	42,4	10,6	18,9	2,24	4,00	8,14	0,192	0,431	10,3

Reaktionsprodukte. Wir erhielten nur braune Zellstoffe, deren Ligninzahl, namentlich bei Roggen- und Weizenstroh, weit höher ist als bei den Produkten, die unter Abziehen der Kohlensäure erhalten worden sind. — Die relativ hohe Ligninzahl des Weizens, die auch bei Abziehen der Kohlensäure resultiert, entspricht der bekannten Tatsache, daß sich Weizen schwieriger auf Zellstoff verkochen läßt. — Bei beiden Stroharten sind die erhaltenen Laugen nahezu neutral gewesen. Es ergibt sich daraus die zwingende Notwendigkeit, die Kohlensäure bei der Kochung zu entfernen. Ist diese Bedingung erfüllt, so erhält man mit Soda Zellstoffe, die chemisch und in ihrer Bleichbarkeit annähernd denen gleich sind, die mit kaustizierter Lauge erhalten werden. In mechanischer Hinsicht besteht dagegen ein wesentlicher Unterschied. Die Zerreißfestigkeit der mit Soda unter Abziehen von Kohlensäure erhaltenen Stoffe ist bei weitem höher als bei den üblichen technischen Strohstoffen. Nach dem Verfahren von Possanner-Köthen in Blattforni gebracht, besitzen sie eine Reißlänge von rund 7000 m gegenüber etwa 4000—5000 m bei gewöhnlichem Strohstoff. Bei technischer Ausbildung dieses Verfahrens wird es also möglich sein, Strohstoffe herzustellen, die in ihrer Festigkeit an die Bisulfitstoffe des Fichtenholzes heranreichen. Die Ursache liegt jedenfalls darin, daß während des ganzen Kochprozesses die Flüssig-

wenn Stroh mit 14% NaOH (etwa 2%ige Lauge) bei 160° gekocht wird. Er entspricht dem Strohstoff der technischen Darstellung. Die Pentosane sind dem Ausgangsstroh gegenüber noch gestiegen, dagegen ist die Ligninzahl niedriger als bei der Alkalibehandlung in der Kälte.

In der Technik wird zur Herstellung von Strohstoff ein Gemisch von Natriumhydroxyd mit Natriumsulfid benutzt. Die Kochung mit reinem sekundärem Sulfid ( $Na_2S$ ) führt aber zu einem Zellstoff, dessen scheinbarer Lignin gehalt sehr viel höher ist als bei dem Produkt der Ätznatronkochung, während Gesamtabbau und Pentosanzahl etwa die gleichen geblieben sind. Die Verschiedenheit ist um so auffälliger, als man auch hier als lösendes Agens das Alkali bzw. die Hydroxylionen betrachten muß.

Behandlung mit  $Na_2SO_3$ . Der einzige Weg, den Aufschluß in neutralem Milieu durchzuführen, besteht in der Behandlung mit sekundärem Natriumsulfit, über dessen Wirkung wir vor einiger Zeit berichtet haben<sup>5)</sup>.

Nach Versuchen, die A. Bolling kürzlich bei uns ausgeführt hat und die noch veröffentlicht werden sollen, beruht die Aufschlußwirkung in diesem Falle darin, daß das sekundäre Natriumsulfit ( $Na_2SO_3$ ) mit Kohlenhydraten Verbindungen nach Art der Sulfosäuren bildet, wie sie früher von Hägglund<sup>6)</sup> bei der Einwirkung von Bisulfitverbindungen auf Zucker festgestellt worden sind. Charakteristisch ist für

Tabelle 9. Roggenstroh, 4 h.

Aufschlußmittel entsprechend Prozent NaOH	NaOH	NaOH	Na <sub>2</sub> S	$Na_2SO_3$ , 170°				
	14 (170°)	200* (20°)	14 (170°)	6	8	10	12	14
Ausbeute .....	48,9	45	47,0	54,4	55,1	54,3	56,1	54,5
Asche .....	3,58	1,1	—	4,12	5,17	4,6	4,72	5,12
Pentosane .....	25,3	7,0	23,82	15,3	21,6	22,4	23,4	24,4
Lignin .....	3,84	8,1	11,8	12,4	7,95	7,64	7,4	6,46
Bleichzahl .....	3,5	—	—	10,4	4,1	2,4	1,7	1,7
pH der Ablauge .....	10,2	—	10,4	5,1	5,4	6,3	7,0	7,4
CO <sub>2</sub> ..... g	2,10	—	—	1,45	1,0	1,3	1,0	1,1

\*) 40%ige Lauge (nach Versuchen von Dr. A. Bolling).

keit niemals sehr stark alkalisch wird und die Faser nicht in dem Maß angreifen kann, wie es bei der Verwendung kaustischer Alkalien beim Beginn der Kochung der Fall sein muß. Damit ist also ein Ziel erreicht worden, das wir uns bei Beginn der Arbeit gesetzt hatten.

Behandlung mit NaOH. Wenn das Stroh, wie man bisher annimmt, etwa zur Hälfte aus Cellulosefasern besteht, die mit auflösbarer Inkrusten verkittet sind, so muß der Lösungsvorgang beim Aufschluß annähernd zum gleichen Produkt führen, gleichgültig, wie man die Behandlung vornimmt. Stroh wird auch bei Zimmertemperatur von Alkali angegriffen, und zwar um so mehr, je konzentrierter die Natronlauge genommen wird. Aber nicht nur die Menge, sondern auch die Zusammensetzung der Rückstände ist von der Konzentration abhängig. Bei der Behandlung mit etwa 10%iger NaOH steigt der Pentosangehalt zunächst an, man müßte also daraus den Schluß ziehen, daß in erster Linie Hexosen in Lösung gebracht werden<sup>4)</sup>. Mit weiterer Verstärkung der Ätznatronkonzentration bis auf 40% kehrt sich das Bild aber um, so daß zuletzt Stoffe entstehen, deren Pentosangehalt sehr viel geringer ist als im Ausgangsmaterial.

Die Ligninzahl dieser Stoffe ist noch verhältnismäßig hoch, und das mit Säuren abgeschiedene Lignin ergibt die normale Methoxylzahl von 14%. Es sind noch Versuche im Gange, um diese Lösungsvorgänge weiter aufzuklären.

In der Menge fast gleich, aber ganz verschieden in der Zusammensetzung, ist der Rückstand, der hinterbleibt,

die Kochung mit sekundärem Sulfit die völlige Neutralität der Lauge, die sich bei Anwendung von 12—14%  $Na_2SO_3$  schon kurz nach Beginn des Prozesses einstellt. Die Zellstoffe zeichnen sich vor den mit Alkalien hergestellten insbesondere durch ihre ganz helle Farbe aus, die sich zahlenmäßig in ihrer Bleichbarkeit ausdrückt (Tabelle 9). Die geringe Chlorzahl 1,7 wird bei Alkalizellstoff nie erreicht. In auffälligem Gegensatz hierzu stehen die relativ hohen Ligninzzahlen, die aber verständlich sind, wenn das „Lignin“ nicht ein Bestandteil, sondern ein Reaktionsprodukt ist, das unter Einwirkung von Säuren entsteht<sup>7)</sup>.

Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, verläuft die Kochung so, daß der entstehende Stoff einen erheblichen Teil der Ligninbildner enthält, und zwar in einer anderen Form als im Natronzellstoff, wie aus dem geringen Hypochloritverbrauch bei der Bleichung hervorgeht. Ein Produkt der Sodakochung mit gleicher Ligninzahl verbraucht etwa die vierfache Menge an aktivem Chlor. Bei der Kochung mit Sulfit wird die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes auch durch einen großen Überschuß von Sulfit nicht geändert. Die Pentosane zeigen das gleiche Verhalten wie bei anderen Kochungen, der Angriff auf sie nimmt mit der Acidität der Lauge zu, so daß ihr Maximalgehalt erst bei volliger Neutralität eintritt. Er ist dann ebenso hoch wie bei der Kochung mit Ätznatron.

<sup>5)</sup> Cellulosechem. 14, 33 [1933].

<sup>6)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 90, 437, 2046 [1929]; ebenda 63, 1387 [1930].

<sup>7)</sup> Vgl. Hilpert u. Littmann, 1. c. 1).

<sup>4)</sup> Vgl. Hilpert u. Peters, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1576 [1935].

Vergleicht man die Ergebnisse aller dieser Versuchsreihen, so kommt man zu dem Schluß, daß es sich nicht um einen einfachen Lösungsvorgang handeln kann, bei dem eine nicht angreifbare Substanz hinterbleibt. Sie sind nur erklärbar durch die Aufspaltung eines größeren Komplexes, deren Verlauf von dem jeweiligen Aufschlußmittel abhängt. Wir finden keinen Hinweis darauf, daß im Stroh Cellulose in freiem Zustand bereits vorhanden ist, sofern man unter Cellulose die chemische Verbindung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  versteht, wie sie z. B. in der gereinigten Baumwolle angenommen wird.

#### Ausführung der Versuche.

Die Kochungen wurden durchweg in eisernen Autoklaven von 2 l Inhalt durchgeführt. Die Kohlensäure wurde in einem auf den Kocher aufgesetzten Rückflußkühler vom Wasserdampf abgetrennt und durch ein Ventil abgezogen. Sie wurde dann durch Chlorcalciumrohre geleitet und in großen Natronkalkröhren aufgefangen und gewogen. Zu den Versuchen wurden jedesmal 100 g lufttrockenes, auf

Zentimetergröße geschnittenes Stroh verwendet. Die Flüssigkeitsmenge betrug im allgemeinen 700 g. Die Versuchsdauer ist jedesmal von dem Zeitpunkt an gerechnet, an dem die beabsichtigte Temperatur erreicht war, die Anheizperiode wurde möglichst kurz gehalten. Die Abläugen wurden, soweit als möglich, unverdünnt abgetrennt, das Reaktionsprodukt dann mit kochendem Wasser ausgewaschen. Die  $p_H$ -Werte wurden mit dem Hellige-Komparator bestimmt.

Die Pentosanbestimmungen wurden in der üblichen Weise mittels der Furfuroldestillation und Fällung mit Phloroglucin durchgeführt, die Ligninbestimmungen mit 72%iger Schwefelsäure bei 15—20°.

Die angegebenen Bleichzahlen bedeuten die Prozente aktiven Chlors, bezogen auf Zellstoff, die als alkalisches Hypochlorit notwendig waren, um den Stoff zur Weiß zu bringen. Die Zugabe erfolgte in kleinen Portionen, die jeweils nach dem Verbrauch der zugefügten Menge neu zugegeben wurden. Die Zahlen sollen nur einen annähernden Begriff für die Bleichbarkeit geben. [A. 20.]

## Zur Chemie des Leinölstandöles.

Von Dr.-Ing. HANS KURZ.

(Eingeg. 27. Januar 1936.)

Aus dem chemischen Laboratorium der Druckerei für

Wertpapiere der Österreichischen Nationalbank, Wien.

Die Verdickung des Leinöles beim Erhitzen unter Luftsabschluß auf Temperaturen von 270—300° wurde bisher zumeist als Polymerisationsvorgang aufgefaßt, wobei die Doppelbindungen der höher ungesättigten Säuren, der Linolensäure und der Linolsäure, unter Bildung von Tetramethylenringen sich aneinanderlagern sollten. Fahrion, von dem diese Auffassung zuerst ausgesprochen wurde<sup>1)</sup>, stützte sich dabei auf die Abnahme der Jodzahl beim Standölkochen. Er konnte auch die Bildung von Oxysäuren feststellen, glaubte dies aber auf nicht vollständigen Luftsabschluß bei der Herstellung des Standöles zurückführen zu dürfen, da durch Oxydation verdicktes Leinöl ganz andere Eigenschaften aufweist als Standöl. Deshalb betrachtete er die Oxysäuren als unwesentliche Nebenprodukte. Diese Tatsache führte er auch als Stütze seiner Auffassung der Standölbildung als Polymerisation an. Es wird später gezeigt werden, daß die Oxysäuren nicht als unwesentliche Nebenprodukte auftreten, wie sie sich auch in ihren Eigenschaften von den durch Luftoxydation entstehenden Oxysäuren wesentlich unterscheiden. Später wurde von verschiedenen Forschern nachgewiesen, daß die Standölglyceride ein auf das Mehrfache erhöhtes Molekulargewicht aufweisen<sup>2)</sup>, während die Säuren das doppelte Molgewicht zeigen<sup>3)</sup>. Diese Tatsachen wurden als Stütze der Polymerisationsauffassung angeführt. Dadurch war aber das Auftreten von freier Säure beim Standölkochen nicht erklärt, und H. Wolff hat mit Recht darauf hingewiesen<sup>4)</sup>, daß die Bildung von freier Säure im Betrag bis 20 und sogar 25% kaum eine Nebenreaktion sein könne. Dieser Schwierigkeit suchte Salvay<sup>5)</sup> dadurch zu entgehen, daß er eine Spaltung der Triglyceride unter Bildung von freien Säuren und von Diglyceriden annahm, die sich dann durch Verätherung zu Estern des Diglycerins polymerisieren, während die abgespaltenen Säuren sich z. T. estolidartig an die Doppelbindungen der veresterten ungesättigten Säuren anlagern sollten. Allerdings war weder die Bildung von Diglyceriden noch die Bildung von Diglycerin nachweisbar.

Gegen diese Auffassung nahm Marcusson (a. a. O.) Stellung, indem er zeigte, daß bei der Verseifung keine Aufspaltung der Säuren stattfindet, was beim Vorliegen von Estoliden der Fall sein müßte. Er konnte bei den Säuren das doppelte Molekulargewicht feststellen. Im Gegensatz dazu fand Wolff (a. a. O.) nur das einfache Molgewicht, und auch Pfahler<sup>6)</sup>, der die veränderten Säuren von den unveränderten durch Vakuumdestillation trennte, konnte bei jenen nur ein Molekulargewicht von 408 feststellen, was nicht gerade auf eine Polymerisation hinweist. Wolff nimmt an, daß es sich bei der Standölbildung um einen kolloidchemischen Vorgang handelt, ohne aber aufzuklären, welche chemischen Ursachen ihm zugrunde liegen.

Obwohl durch die Arbeiten von Krumbhaar<sup>7)</sup> eindeutig festgestellt war, daß mit der Abnahme der Jodzahl eine Zunahme der Refraktion beim Standölkochen stattfindet, was gegen das Verschwinden von Doppelbindungen spricht, wurde doch erst nach Aufklärung der Eläostearinsäure durch Böeseken und Ravenswaay<sup>8)</sup> als dreifach ungesättigte Säure mit konjugierten Doppelbindungen von Wolff<sup>9)</sup> festgestellt, daß auch die Leinölstandöle Säuren mit konjugierten Doppelbindungen enthalten, die Jodzahlen daher hier nicht den wahren Grad der Ungesättigtheit anzeigen. Aber auch die Bildung von  $C_{18}$ -Säuren mit konjugierten Doppelbindungen konnte über die Ursachen des Verdickungsvorganges keinen Aufschluß geben.

Faßt man die bisher bekannten Tatsachen zusammen, so ist festzustellen, daß bei der Standölbildung die Verseifungszahl nahezu unverändert bleibt, während die Säurezahl steigt; mit einem Sinken der Jodzahl ist eine Zunahme des Lichtbrechungsvermögens verbunden. Die Dichte und die Viscosität nehmen zu, die Löslichkeit in Aceton nimmt ab<sup>10)</sup>. Das Molgewicht der Glyceride steigt auf ein Mehrfaches an, das der Säuren höchstens auf das Doppelte. Die Säuren sind z. T. in isomere Säuren mit konjugierten Doppelbindungen umgewandelt, die im Vakuum destillierbar sind, z. T. in nicht destillierbare Säuren noch unbekannter Natur.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 5, 172 [1892].

<sup>2)</sup> Fokin, J. Russ. Phys. Ges. 39, 310 [1907]; Morell, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 34, 140 [1914]; Waterman u. Oosterhof, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 52 (4), 14), 895 [1933].

<sup>3)</sup> S. z. B. Marcusson, diese Ztschr. 38, 148 [1925].

<sup>4)</sup> Ebenda 37, 729 [1924].

<sup>5)</sup> J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 39 I, 324 [1920].

<sup>6)</sup> Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 33, 173 [1926].

<sup>7)</sup> Chemiker-Ztg. 40, 937 [1916].

<sup>8)</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 44, 241 [1925].

<sup>9)</sup> Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 40, 113, 115 [1933].

<sup>10)</sup> K. H. Bauer u. Hugel, ebenda 32, 13 [1925].