

Ueber die Reaktionsfähigkeit von Hemicellulosen in Zellstoffen bei der Xanthogenierung

Von Prof. Dr.-Ing. G. JAYME und Dipl.-Chem. N. NIKOLIEW†

Mitteilung aus dem Institut für Cellulosechemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Schon gelegentlich der Entwicklung des Vorhydrolyse-Sulfatverfahrens in den Jahren 1938 bis 1940 haben wir uns mit der Frage der Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen im allgemeinen und der von Pentosanen im besonderen beschäftigt; es war damals schon bekannt, daß sehr pentosanreiche Alkalicellulosen zu schwer filtrierbaren Viskosen führen und daher pentosanarmen Zellstoffen für die Viskoseherstellung der Vorzug zu geben ist. Die Gründe hierfür waren jedoch durchaus nicht klar ersichtlich, und es wurden deshalb folgende Arbeitshypothesen zur Wahl gestellt¹⁾.

1. Die Pentosane selbst reagieren nicht während der Sulfidierung, gehen deshalb kolloidal in der Viskose in Lösung und führen so zu Filtrationsschwierigkeiten.

2. Die Pentosane können mit einem Teil der Cellulose chemisch verbunden sein und die reaktionsfähigen Hydroxyl-Gruppen abschirmen, so daß keine vollkommene Xanthogenierung eintritt.

3. Schließlich können noch rein morphologische Gesichtspunkte in Betracht kommen. Die seinerzeit in den Anfängen stehenden Untersuchungen mit *Chen* ließen erkennen, daß eine mangelnde Lösbarkeit von Zellstoffen zu Viskose nicht allein auf chemischem Wege zu erklären ist, sondern vorwiegend morphologisch verstanden sein will. Es wurde durchaus für möglich gehalten, daß ein höherer Pentosan-Gehalt schwer löslicher Zellstoffe mit einer bestimmten Art der Feinstruktur, nämlich einer unzerstörten Primärwand, die die Auflösung verhindert, einhergehen kann. Da solche Zellstoffe im allgemeinen einen höheren Pentosan-Gehalt besitzen, liegt es nahe, muß aber nicht richtig sein, für die beobachtete mangelnde Reaktionsfähigkeit der Zellstoffe ihren Pentosan-Gehalt verantwortlich zu machen. Es konnte also schon damals der letzten Hypothese der Vorzug vor den anderen gegeben werden. Eine Reihe weiterer Arbeiten von *Hess*, *Schramek* u. a.²⁾ deutete ebenfalls in dieselbe Richtung. Mit *Chen*³⁾ wurde dann eine Methode ausgearbeitet, die es erstmals gestattete, die Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen bei der Xanthogenierung quantitativ zu messen; sie beruht auf der Bestimmung der bei der partiellen Xanthogenierung von Zellstoffen verbleibenden Rückstände.

Wie an manchen Zellstoffen, über die Industrie-Erfahrung vorlag, nachgewiesen werden konnte, zeigten solche mangelnder Reaktionsfähigkeit die unter genormten Bedingungen erhaltenen höheren Rückstände (U. F.-Werte). Außerdem konnte bewiesen werden, daß reaktionsfähige Zellstoffe einen gewissen Abbau erlitten haben müssen, der sich bei der Sulfitzellstoff-Herstellung aus dem hydrolytischen während des Aufschlusses und dem oxydativen während der Bleiche ergibt. Ein wenig reaktionsfähiger Papierzellstoff konnte durch derartige Nachbehandlungen in einen für die Viskoseherstellung gut geeigneten Stoff umgewandelt werden. Es wurde auch festgestellt, daß die U. F.-Werte von beliebigen Zellstoffen nicht unmittelbar vergleichbar sind. Bei gleichem Alphacellulose- und Weißgehalt und gleicher nach einer Vorreife bestimmten Xanthogenat-Viskosität zeigen Buchen-Sulfitzellstoffe die wesentlich höheren U. F.-Werte als Fichten- und Aspen-Sulfitzellstoffe. Demnach handelt es sich hier nicht allein um einen Unterschied zwischen Nadel- und Laubholz Zellstoffen, sondern sehr wahrscheinlich auch um einen solchen zwischen dick- oder dünnwandigen Fasern. Sulfatzellstoffe zeigen unter den gleichen Voraussetzungen die niedrigeren U. F. Werte. Bringt man also diese auf einen genügend hohen Weißgehalt, d. h. unterwirft man sie einem gewissen oxydativen Abbau, dann nehmen auch diese Stoffe eine entsprechend hohe Reaktionsfähigkeit an. Außerdem wurde nachgewiesen, daß die Xanthogenierungsgrade verschieden löslicher Zellstoffe sich nur wenig unterscheiden.

¹⁾ G. Jayme, Gewinnung von pentosanarmen Zellstoffen und Furfurol aus pentosanreichen Pflanzenstoffen. Papierfabrikant 38, 277 [1940].

²⁾ Vgl. Zusammenstellung bei G. Jayme u. K. Chen. „Über die Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen bei der Xanthogenierung“. Zellwolle, Kunstseide, Seide 48, 47 [1943].

Noch tiefere Einblicke wurden erhalten durch eine Verbesserung unserer ursprünglichen Methode mit *Schoeller*⁴⁾, über die im Rahmen einer zusammenfassenden Arbeit über die Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen im allgemeinen berichtet wurde⁵⁾. Dort wurde gezeigt, daß es zur vollständigen Kennzeichnung eines Zellstoffes nicht genügt, einen unter bestimmten Bedingungen ermittelten Reaktionspunkt festzulegen, sondern es sich empfiehlt, über eine ganze Reihe von Varianten hinweg Kurvenbilder aufzunehmen. Dies geschah für den Abpressungsgrad der Alkalicellulose, die Konzentration der Tauchlauge, die Schwefelkohlenstoffmenge und die Xanthogenier-Dauer. Besonders klare Ergebnisse lieferte die Änderung des letztgenannten Faktors. Drei Zellstoffe verschiedener Reaktionsfähigkeit ergaben mit gleicher Schwefelkohlenstoffmenge mit steigender Xanthogenierdauer schließlich konstante Werte⁶⁾, aber von jeweils verschiedener Höhe. Der am wenigsten reaktionsfähige Stoff hatte mithin dieselbe Menge Schwefelkohlenstoff verbraucht und doch einen wesentlich höheren Rückstand ergeben. Es mußte deshalb ein lokaler Überverbrauch an den weniger reaktionsfähigen Außenschichten eingetreten sein. Die Xanthogenierung in praktisch fester Phase und als topochemische Reaktion wird infolgedessen von der Diffusionsgeschwindigkeit des Schwefelkohlenstoffs in der Faser bestimmt. Die weniger durchlässige Außenschicht der Zellstoffe geringeren Abbaugrades wirkt auf die Diffusion hemmend, so daß infolge der hohen Reaktionsgeschwindigkeit des Xanthogenierungsvorganges und der Trithiocarbonat-Bildung in diesen und den gerade darunter liegenden Schichten ein Überverbrauch von Schwefelkohlenstoff eintritt. Bei den reaktionsfreudigeren Stoffen geht die Diffusion rascher vonstatten. Größere Anteile der Faser, d. h. auch tieferliegende Schichten erlangen deshalb einen zur Löslichkeit ausreichenden Xanthogenierungsgrad. Diese Untersuchungen mit *Schoeller* haben außerdem noch ergeben, daß in Sonderfällen ein Zellstoff hohe Reaktionsfähigkeit besitzen und trotzdem schlecht filtrierende Viskosen ergeben kann.

In der Zwischenzeit sind noch Arbeiten von *Bartunek*⁶⁾ und *Klauditz* und *Stegmann*⁷⁾ erschienen, die ebenfalls die Methode der partiellen Xanthogenierung, d. h. die Bestimmung der unter bestimmten Bedingungen ungelöst bleibenden Faser zur Messung der Reaktionsfähigkeit heranziehen. *Lauer* und *Mansch*⁸⁾ glauben, Nadelholz Zellstoffe auf Grund einer optischen Klassifikation in gut und schlecht filtrierbare einteilen zu können. Die schlecht filtrierbare Viskosen ergebenden Nadelholz Zellstoffe zeigen nach ihnen noch das mikroskopische Bild vollkommen unzerstörter Fasern, während die gut filtrierende Viskosen liefernden Zellstoffe zahlreiche Brüche und zerrissene Fasern erkennen lassen. Sie erblicken in der Störung des morphologischen Faserbildes eine Vorbedingung für die Brauchbarkeit der Zellstoffe. Derartige Untersuchungen können allenfalls eine rein qualitative grobe Unterteilung der Zellstoffe ermöglichen. Im übrigen kann man den beobachteten Effekt auch anders auffassen.

Schon durch unsere ersten Arbeiten wurde klargestellt, daß ein hydrolytischer und oxydativer Abbau der Faser ihre Reaktionsfähigkeit erhöht. Hiermit ist notwendigerweise eine Schwächung⁹⁾ verbunden. Deshalb werden sich bei derartigen Fasern die vielseitigen, während der Aufbereitung der Zellstoffe

³⁾ Arbeiten mit J. Schoeller, in Einzelheiten noch unveröffentlicht. Vgl. J. Schoeller: „Beiträge zur Kenntnis des Viskose-Verfahrens unter besonderer Berücksichtigung der Filtrierbarkeit der Viskose“. Dissertation Techn. Hochschule Darmstadt 1945.

⁴⁾ G. Jayme, „Über die Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen“. Cellulosechemie 21, 73 [1943].

⁵⁾ Vgl. Abb. 13 obiger Arbeit.

⁶⁾ R. Bartunek, Cellulosechemie 22, 56 [1944].

⁷⁾ W. Klauditz u. G. Stegmann. Cellulosechemie 22, 20 [1944].

⁸⁾ K. Lauer u. W. Mansch. „Über die mikroskopische Beurteilung von Nadelholz Zellstoffen“. Zellwolle und Kunstseide 2, 138 [1944].

⁹⁾ G. Jayme, „Wege zur Erzeugung von Papierzellstoffen maximaler Festigkeit“. Papierfabrikant 40, 137, 145 [1942].

entretenden mechanischen Beanspruchungen stärker auswirken müssen, d. h. die Fasern geringerer Eigenfestigkeit werden darunter mehr leiden. Ist das so, dann ist auch das morphologische Faserbild keine Vorbedingung, sondern eine Folge der Reaktionsfähigkeit. Außerdem ist anzunehmen, daß die an Zellstoffen erhöhte Reaktionsfähigkeit beobachtete größere Diffusionsgeschwindigkeit des Schwefelkohlenstoffs sich innerhalb kleinerer Dimensionen vollzieht als eine mikroskopisch beobachtete Faserzerstörung zu erkennen gibt.

Kleinert, Hingst und Simmler¹⁰⁾ führen die Filtrationsschwierigkeiten von Viskosen auf ungelöst bleibende Reste eines Fremdhautsystems zurück, die gegenüber dem Zellstoff selbst einen wesentlich höheren Methoxyl-Gehalt zeigen und deren Vorhandensein durch weniger guten Aufschluß gewisser Faseranteile erklärt wird. Jung¹¹⁾ findet in Bestätigung unseres früheren Befundes, daß bei gleichem Xanthogenierungsgrad die Löslichkeit sulfidierter Fasern starke Unterschiede aufweisen kann, die durch ihren D. P., ihre Herstellungsweise oder Herkunft bestimmt werden. Derselbe Autor zieht aus Xanthogenierungsversuchen mit großem Überschuß von Schwefelkohlenstoff noch verschiedene andere Schlüsse, die nicht unmittelbar auf die Praxis anwendbar sind, da dort gänzlich andere Bedingungen herrschen.

Jedenfalls beweisen alle diese Untersuchungen, daß man neuerdings bei der Betrachtung der Reaktionsfähigkeit cellulosehaltiger Fasern bei der Xanthogenierung morphologische Gesichtspunkte in den Vordergrund rückt und rein chemische Überlegungen zurücktreten läßt¹²⁾.

Um hier nochmals Klarheit zu schaffen, wurden die im folgenden beschriebenen Untersuchungen durchgeführt, die die Rolle, welche die Hemicellulosen bei der Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen spielen, klarlegen sollte. Falls Hemicelluloseanteile im chemischen Sinne die Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen beeinflussen, d. h. die der Cellulose selbst verringern (vgl. oben angeführte Arbeitshypothese 2), dann war anzunehmen, daß sich in den bei partieller Xanthogenierung erhaltenen Rückständen Hemicelluloseanteile anreichern müßten.

Heuser und Schorsch¹³⁾ gingen von der damals schon bekannten Tatsache aus, daß bei der Verarbeitung von Zellstoffen auf Viskose ihr Hemicellulose-Gehalt als störend zu betrachten ist. Sie ließen Schwefelkohlenstoff auf Alkali-Xylan einwirken und isolierten aus dem Reaktionsprodukt entweder sogenannte natronfreie Präparate durch Fällung mit verdünnter Essigsäure oder natronhaltige durch Fällung mit Alkohol. Die Fällungsprodukte wurden in beiden Fällen mit Alkohol verknetet und verrieben und die Behandlung solange fortgesetzt, bis der Alkohol farblos ablief. Dann folgte eine Nachbehandlung mit Äther und Trocknung im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid. Die natronhaltigen Präparate enthielten 2 bis 2,1% S und 14 bis 15% Na, die natronfreien 2 bis 3% S und 5 bis 8% Na. Auf Grund des so gefundenen geringen Schwefelgehaltes schlossen Heuser und Schorsch, daß Alkalixylan nicht imstande sei, Schwefelkohlenstoff nach stöchiometrischen Verhältnissen aufzunehmen. Zu vollkommen anderen Ergebnissen gelangten jedoch Lieser und Hackl¹⁴⁾. Sie unterwarfen u. a. Mannan und Xylan der Xanthogenierungsreaktion und fanden, daß die bei Cellulosexanthogenat zu Erfolg führende Reinigungsmethode mit Methylalkohol nicht anwendbar war. Deshalb wurden die löslichen Natriumxanthogenate dieser Kohlehydrate in die unlöslichen Kupferxanthogenate übergeführt und die Thiocarbonate durch Einleiten von CO₂ beseitigt. Sie kamen zu dem Schluß, daß sämtliche untersuchten Kohlehydrate, also auch Mannan und Xylan, fähig zur Xanthogenatbildung sind. Wichtig war außerdem ihre Feststellung, daß hierbei stets geringere Alkalikonzentrationen

als bei Cellulose selbst genügen. Aus Mannan z. B. konnte schon mit $\frac{1}{2}$ NaOH ein Kupferxanthogenat mit 13,53% S erhalten werden; bei Xylan unter denselben Bedingungen ein solches mit 10,94% S. Man darf deshalb annehmen, daß die von Heuser und Schorsch angewandten, weitgehenden und lange dauernden Reinigungs- und Trocknungsoperationen zu einer Zersetzung des vorher gebildeten und wahrscheinlich nicht sehr stabilen Xylanxanthogenats geführt haben.

Unsere Untersuchungen wurden an 3 verschiedenen Zellstoffen wechselnder Reaktionsfähigkeit und verschiedenen Verhaltens im Betrieb ausgeführt. Über die U.F.-Werte der Zellstoffe, bestimmt unter genormten Bedingungen (17,5 Gew.-%ige Natronlauge, Abpressungsgrad 6,12 auf atro Alphacellulose gerechnet) mit wechselnden Schwefelkohlenstoffmengen¹⁵⁾ unterrichtet folgende Tabelle 1.

Bezeichnung	A	B	C
Art des Zellstoffes	Nadel-Sulfat Papier- Zellstoff	Nadel-Sulfit Kunstfaser- Zellstoff	Nadel-Sulfit Kunstfaser- Zellstoff
Bemerkungen	geringe Reak- tionsfähigkeit	mittlere Reak- tionsfähigkeit	hohe Reak- tionsfähigkeit, schlechtfiltrie- rende Viskose
U.F.-Werte bei Anwen- dung auf 4,25 g atro Al- phacellulose von cm ³			
CS ₂	0,5 68,40 1,0 43,00 2,0 31,73	56,48 24,85 12,80	26,33 18,40 8,24

Tabelle 1
U.F.-Werte der Zellstoffe

Der wenig reaktionsfähige Nadelsulfatzellstoff A zeigt unter allen Bedingungen die wesentlich höheren Rückstände. Dann folgt der Kunstfaser-Sulfitzellstoff B von befriedigender Reaktionsfähigkeit, der besonders bei der Anwendung größerer Mengen Schwefelkohlenstoffs wesentlich niedrigere U.F.-Werte ergibt. Die niedrigsten Werte zeigt der reaktionsfähige Zellstoff C, der jedoch trotzdem zu Filtrierschwierigkeiten im Betrieb geführt hatte.

Aus diesen Zellstoffen wurden unter Einsatz größerer Mengen und der Anwendung von 0,5 cm³ Schwefelkohlenstoff, auf 4,25 g atro Alphacellulose gerechnet, Rückstände gewonnen und diese auf ihren Mannan- und Pentosan-Gehalt hin untersucht. Außerdem wurden diese Hemicelluloseanteile im ursprünglichen Zellstoff bestimmt und dann noch in den nach der Mercerisierung erhaltenen Rückständen. Hierbei wurde einmal die Alkalicellulose mit verdünnter Salzsäure angesäuert und dann die in der Alkalicellulose enthaltene Natronlauge mit Wasser ausgewaschen. Die Änderung des Mannan- und Pentosan-Gehaltes vom ursprünglichen Zellstoff über die Alkalicellulosen bis zum U.F.-Rückstand erlaubte es, klare Aussagen über die Reaktionsfähigkeit dieser Hemicelluloseanteile gegenüber der Cellulose zu machen. Die Werte sind in den folgenden Tabellen 2, 3 und 4 wiedergegeben.

Zu Zellstoff A, Tabelle 2.

Der Mannan-Gehalt des ursprünglichen Stoffes mit 9,12% sank über 5,89% der Alkalicellulose auf 2,43% im Rückstand; der Pentosan-Gehalt von 8,72% über 2,61% auf 0,5%. In beiden Fällen zeigt also der U.F.-Rückstand, der in diesem Falle die beachtliche Höhe von 60,3%, auf Zellstoff gerechnet, besaß, die wesentlich niedrigeren Hemicelluloseanteile als die Zellstoffe selbst oder die daraus hergestellte Alkalicellulose. Das Mannan erwies sich im übrigen als wesentlich resistenter als das Pentosan gegenüber der Auslösung. Blieben von dem ursprünglichen im Stoff vorhandenen Mannan im U.F.-Rückstand noch 16,07% ungelöst, so war dies für das Pentosan nur zu einem Prozentsatz von 3,46% der Fall. Auf Grund dieser Ergebnisse ist es äußerst unwahrscheinlich, daß entweder der Mannan- oder der Pentosan-Gehalt dieses Zellstoffes für seine mangelnde Reaktionsfähigkeit und für seinen hohen U.F.-Wert im rein chemischen Sinne verantwortlich zu machen ist. Dagegen spricht schon der außerordentlich große Unterschied, der zwischen diesen Hemicellulose-Anteilen, berechnet auf ursprünglichen Zellstoff, von

¹⁰⁾ Th. Kleinert, G. Hingst u. J. Simmler. „Über die Zusammenhänge von Eigenschaften von Holzcellulosen und deren Verhalten in der Viskoseherstellung“. Kolloid-Z. 108, 137 [1944].

¹¹⁾ Ph. Jung. „Beitrag zur Reaktionsweise der Na-Cell. I mit Schwefelkohlenstoff“. Kolloid-Z. 108, 120 [1944].

¹²⁾ Anm. b. d. Korrektur: L. Shark (Wbl. f. Papierfabrik. 75, 146 [1947]) setzt die Verarbeitbarkeit von Zellstoffen beim Viskoseverfahren zum Viskositätsabfall in Beziehung, der bei der Umwandlung in Alkalicellulose und kurzer Reifedauer eintritt. Je geringer dieser Abfall, desto besser die Verwendbarkeit.

¹³⁾ E. Heuser u. G. Schorsch. „Über die Einwirkung von Alkali und Schwefelkohlenstoff auf Xylan“. Cellulosechemie 9, 93, 109 [1928].

¹⁴⁾ Th. Lieser u. A. Hackl. „Die Xanthogenatreaktion der polymeren Kohlenhydrate mit Ausnahme der Cellulose“. Liebigs Ann. Chem. 511, 128 [1934].

¹⁵⁾ Verbesserte Methode Jayme, Chen und Schoeller. — Siehe Dissertation J. Schoeller, Darmstadt 1945.

Stoff	Ausbeute auf atro Stoff %	Ausbeute auf atro Alpha-Cellulose (88,20 %) %	Mannan im Stoff %	Pentosan im Stoff %	Mannan ungelöst geblieben %	Pentosan ungelöst geblieben %
A unbehandelt	100,00	100,00	9,12	8,72	100,00	100,00
30' bei 20° C, 17,5 Gew. %ige NaOH, Abpreßfaktor 6,12, angesäuert mit HCl	89,40	101,36	5,89	2,61	57,74	26,76
do., ausgewaschen mit Wasser ...	87,65	99,38	—	—	—	—
do., xanthogeniert 120 min 0,5 cm ³ CS ₂ auf 4,25 g Alpha-Cellulose ...	60,30	68,40	2,43	0,50	16,07	3,46

Tabelle 2
Änderung des Mannan- und Pentosan-Gehaltes bei Zellstoff A

Stoff	Ausbeute auf atro Stoff %	Ausbeute auf atro Alpha-Cellulose (86,00 %) %	Mannan im Stoff %	Pentosan im Stoff %	Mannan ungelöst geblieben %	Pentosan ungelöst geblieben %
B unbehandelt	100,00	100,00	6,77	4,54	100,00	100,00
30' bei 20° C, 17,5 Gew. %ige NaOH, Abpreßfaktor 6,12, angesäuert mit HCl	90,06	104,72	3,35	0,98	44,56	19,44
do., ausgewaschen mit Wasser ...	86,99	101,15	2,70	0,32	34,69	6,13
do., xanthogeniert 120 min 0,5 cm ³ CS ₂ auf 4,25 Alpha-Cellulose	48,57	56,48	1,33	0,24	9,54	2,57

Tabelle 3
Änderung des Mannan- und Pentosan-Gehaltes bei Zellstoff B

Stoff	Ausbeute auf atro Stoff %	Ausbeute auf atro Alpha-Cellulose (87,03 %) %	Mannan im Stoff %	Pentosan im Stoff %	Mannan ungelöst geblieben %	Pentosan ungelöst geblieben %
C unbehandelt	100,00	100,00	5,77	1,86	100,00	100,00
30' bei 20° C, 17,5 Gew. %ige NaOH, Abpreßfaktor 6,12, angesäuert mit HCl	92,70	106,52	3,18	1,59	51,09	79,25
do., ausgewaschen mit Wasser ...	88,80	102,03	1,86	0,52	28,63	24,83
do., xanthogeniert 120 min 0,5 cm ³ CS ₂ auf 4,25 g Alpha-Cellulose ...	22,91	26,33	0,83	0,25	3,30	3,08

Tabelle 4
Änderung des Mannan- und Pentosan-Gehaltes bei Zellstoff C

zusammen etwa 1,8% besteht und dem tatsächlich beobachteten U.F.-Wert von 60,3%.

Zu Zellstoff B, Tabelle 3

Bei diesem Nadelholz-Sulfitzellstoff liegen die Verhältnisse ähnlich. Auch hier zeigt der U.F.-Rückstand den wesentlich niedrigeren Mannan- und Pentosan-Gehalt als der ursprüngliche Zellstoff und die daraus gewonnenen Alkalicellulosen. Bei einem U.F.-Rückstand von 48,57%, auf atro Zellstoff gerechnet, sind nur 9,54% Mannan und 2,57% Pentosan, jeweils gerechnet auf die ursprünglich davon vorhandene Menge, ungelöst verblieben und die Anteile im Rückstand selbst betragen nur 1,33% bzw. 0,24%. Auch hier hat sich das Mannan als resistenter als das Pentosan gegenüber der Einwirkung von Alkali und Schwefelkohlenstoff gezeigt.

Zu Zellstoff C, Tabelle 4

Für diesen Zellstoff sehr hoher Reaktionsfähigkeit sagen die erhaltenen Ergebnisse grundsätzlich dasselbe aus mit dem einzigen Unterschied, daß in diesem Fall das Mannan etwa dieselbe geringe Resistenz wie das Pentosan zeigt. Im U.F.-Rückstand von 22,91%, auf Stoff gerechnet, sind 3,30% Mannan und 3,08% Pentosan, jeweils gerechnet auf die ursprünglich vorhandene Menge, ungelöst verblieben und die prozentualen Anteile am Rückstand selbst machen nur 0,83% bzw. 0,25% aus. Die in dem U.F.-Rückstand insgesamt vorhandene Menge von 1,08% dieser Hemicellulose-Anteile zeigt, daß sie im chemischen Sinne nicht mengenmäßig am Zustandekommen des U.F.-Wertes beteiligt sein können.

Stellt man schließlich die wichtigsten Daten an den drei Zellstoffen nochmals zusammen, so gelangt man zu Tabelle 5. Mit steigender Reaktionsfähigkeit, d. h. fallenden U.F.-Rückständen, fällt auch die noch ungelöst verbliebene Menge von Mannan und Pentosan. Es ist anzunehmen, daß sich die Werte beim Vergleich gleich hoher Rückstände noch mehr einander genähert hätten. Jedenfalls gingen bei einem Rückstand von 22,91% bei der partiellen Xanthogenierung 96,70% und 96,92% des ursprünglich vorhandenen Mannans und Pentosans in Lösung. Pentosan wird wesentlich schneller als Mannan herausgelöst, so daß selbst ein

Rückstand von 60,30% schon 96,54% des Pentosans verloren hat. Dieser Befund steht in bester Übereinstimmung mit dem von Kleinert, Hingsl und Simmler¹⁴⁾, die in den Filtrierrückständen von Viskosen nur sehr geringe Anteile furfural-absplattender Substanzen fanden.

Bezeichnung der Zellstoffe	A Sulfit	B Sulfit	C Sulfit
Eigenschaften des Zellstoffes			
Reaktionsfähigkeit	gering	mittel	hoch
Filterbarkeit der Viskose	schlecht	gut	schlecht
Mannangehalt des Zellstoffes	9,12	6,77	5,77
Pentosangehalt des Zellstoffes	8,72	4,54	1,86
U.F.-Wert 0,5 cm ³ CS ₂	68,40	56,48	26,33
Rückstand 0,5 cm ³ CS ₂	60,30	48,57	22,91
Mannangehalt des Rückstandes	2,43	1,33	0,83
Pentosangehalt des Rückstandes	0,50	0,24	0,25
Mannan ungelöst geblieben in % der ursprünglichen Menge	16,07	9,54	3,30
Pentosan ungelöst geblieben in % der ursprünglichen Menge	3,46	2,57	3,08

Tabelle 5
Zusammenstellung der Ergebnisse

Zusammenfassung

Die in Zellstoffen vorhandenen Hemicellulosen bestehen zum großen Teil aus Mannan und Pentosan. Diese erweisen sich bei der Xanthogenierung als wesentlich reaktionsfreudiger als die Cellulose selbst und gehen zuerst in Lösung. Dabei besteht noch ein wesentlicher Unterschied zwischen Mannan und Pentosan, indem das Pentosan wiederum rascher als Mannan reagiert, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Zellstoff-Komponenten bei der Xanthogenierungs-Reaktion in folgender Reihenfolge zunimmt: Cellulose, Mannan, Pentosan. Die aus den partiell xanthogenierten Zellstoffen gewonnenen Rückstände enthalten nur noch derart geringe Mengen der Hemicelluloseanteile, daß diese mengenmäßig nicht maßgebend im chemischen Sinne am Zustandekommen hoher U.F.-Werte beteiligt sein können. Deshalb ist hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen bei der Xanthogenierung den Theorien, die dieses Problem vom morphologisch-topochemischen Gesichtspunkt aus zu lösen versuchen, der Vorzug zu geben. Die Tatsache, daß im allge-

¹⁴⁾ Th. Kleinert, G. Hingsl u. J. Simmler, loc. cit.

meinen hemicellulosereiche Zellstoffe geringe Reaktionsfähigkeit besitzen, ist so zu erklären, daß Zellstoffe mangelnder Reaktionsfähigkeit infolge ihres geringeren Aufschlußgrades oder der geringeren oxydativ-alkalischen Einwirkung bei der Bleiche oder aus beiden Gründen zwangsläufig noch größere Mengen dieser chemischen Beimengungen enthalten. Diese sind somit nicht Ursache der mangelnden Reaktionsfähigkeit, sondern Begleiterscheinung eines bestimmten Erhaltungsgrades der ursprünglichen Feinstruktur der Holzfasern, die um so weniger reaktionsfreudig sind, desto besser ihre vorgebildete Feinstruktur bei der Aufbereitung erhalten blieb.

Beschreibung der Versuche

Pentosan-Bestimmung nach *Jayme u. Sarten* (HBr-Methode, Fakt. 1,375¹⁷⁾). Bei Präparaten mit sehr geringem Pentosan-Gehalt wurden größere Einwaagen bis zu 5 g angewandt.

Die Mannan-Bestimmung wurde in Anlehnung an die Methode von *Hägglund u. Bratt*¹⁸⁾ mit folgenden Änderungen ausgeführt: Die vorgeschriebenen 4 Stunden reichten für die Verzuckerung mit 72 Gew.-%iger Schwefelsäure nicht in allen Fällen aus. Deshalb wurde die Verzuckerungsdauer auf 6 Stunden erhöht. Die zeitraubende Neutralisation mit Bariumcarbonat wurde durch

¹⁷⁾ G. Jayme u. P. Sarten. „Über die quantitative Bestimmung von Furfural, Pentosen und Pentosanen“. *Biochem. Z.* 310, 1 [1941].

¹⁸⁾ G. Hägglund u. L. C. Bratt. *Svensk kem. Tidskr.* 43, 125 [1936]. Vgl. G. Hägglund: *Holzchemie* 2. Aufl. S. 109, Akadem. Verlagsges. Leipzig 1939.

eine besondere Apparatur abgekürzt. In einem 3 l fassenden Weithals-Rundkolben aus Jenaer Glas wurde die 6stündige Verzuckerung unter Kochen am Rückflußkühler vorgenommen. Dieser wurde dann gegen einen Tropftrichter ausgewechselt, in dem sich eine Bariumcarbonat-Aufschlämmung befand. Durch eine weitere Öffnung wurde das Gefäß evakuiert und durch eine dritte Öffnung soviel Luft eingelassen, daß sich die Lösung bei stetigem Rühren unter einem gewissen Unterdruck befand. Mit Hilfe dieses wurde die Bariumcarbonat-Aufschlämmung in das Gefäß eingesaugt. Das hierbei entstehende CO₂ unterbindet die Bariumcarbonat-Zufuhr. Es wurde dann wiederum Unterdruck hergestellt usw. Mittels eines Probe-Entnahmestabes wurde der Endpunkt der Neutralisation festgestellt (blaues Lakmuspapier muß gerötet, rotes Kongo-papier nicht gebläut werden). Auf diese Art und Weise konnte die Zeit für die Neutralisation auf 5 bis 15 min erniedrigt werden. Um einen schnell filterbaren, grobkörnigen Niederschlag zu erhalten, wurde unter gutem Durchrühren noch 15 min lang erhitzt. Die Filtration der gesamten Lösung dauerte dann nicht länger als 15 min. Bei der Fällung des Mannosephenylhydrazons wurde durch Kratzen an der Wand des Erlenmeyerkolbens die Ausscheidung des größten Teils des Hydrazons sehr beschleunigt. Bevor die Lösung weitere 24 Stunden stehen blieb, wurde sie in dem Erlenmeyer mit aufgesetztem Schliffstopfen so lange evakuiert, als Gasblasen aus der Lösung entwichen. Auf diese Weise wurden stets rein gelbe Niederschläge erhalten. Um die Bedingungen für alle Mannan-Bestimmungen gleich zu halten, wurden im übrigen für alle Versuche folgende Mengen angewandt: 5 bis 5,4 g luro Zellstoff, 0,6 bis 0,7 g zugesetzte Mannose, 8 cm³ 25%ige Essigsäure, 5 cm³ Phenylhydrazin. Die Trocknung des Hydrazons erfolgte bei 95° C.

Eingeg. am 9. Sept. 1946.

[A 64].

Analytisch-technische Untersuchungen

Reihenbestimmung von aktiven Wasserstoffatomen nach der Methode von Zerewitinoff

Von Dr. L. HORNER und Dipl. chem. GERDA EHRICH,

ausgeführt im Deutschen Forschungsinstitut für Kunststoffe, Frankfurt a. M.

Zur Bestimmung von aktiven Wasserstoffatomen stehen heute zwei verschiedene Methoden zur Verfügung: 1. Die Umsetzung von metallorganischen Verbindungen mit anschließender volumetrischer Bestimmung des entbundenen, leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffs. 2. Der Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium durch Lösen des zu prüfenden Stoffes in schwerem Wasser mit darauffolgender Bestimmung des Deuteriums im Verbrennungswasser der Verbindung¹⁾. Von diesen beiden Methoden hat sich auch heute noch die alte klassische Arbeitsweise im analytischen Laboratorium behaupten können. Sie wurde durch H. Roth zu einer Mikromethode ausgebildet und liefert bei Einhaltung der beschriebenen Vorsichtsmaßregeln in der Hand eines erfahrenen Analytikers zuverlässige Werte²⁾.

Wenn es sich jedoch darum handelt, Reihenbestimmungen durchzuführen und genügend Substanz zur Verfügung steht, dann sind die üblichen Apparate unzureichend und zeitraubend. Daher wurde von uns ein neuer Apparat konstruiert, der ein wesentlich rascheres und bequemer Arbeiten gestattet, als es mit der bislang bekannten Ausführungsform dieser Methode zu erreichen ist. Eine beträchtliche Zeiteinsparung kann man mit der hier beschriebenen Apparatur dadurch erreichen, daß man in ein Reaktionsgefäß mit überschüssigem Grignard-Reagens durch eine Bürette Lösungen bekannter Konzentration zutropfen läßt und die entwickelte Methan-Menge mißt. Der Vorzug dieses Apparates besteht demnach in der Möglichkeit, mehrere Bestimmungen – auch verschiedener Substanzen – im gleichen Reaktionsgefäß hintereinander vorzunehmen. Die Leistungsfähigkeit der Apparatur ist in dieser Beziehung praktisch allein durch die Größe des Reaktionsgefäßes und die Menge des Grignard-Reagens begrenzt.

Beschreibung der Apparatur

An einem Zwischenstück A sitzt das Reaktionsgefäß B und der Abtropfstutzen C. Der mittlere Teil des Zwischenstückes ist ausgebaucht, so daß der gebogene Auslauf der Bürette D durch eine Drehung bequem von einem Schenkel über den anderen gebracht werden kann. Der seitliche Ansatz E führt über einen dichten Gummischlauch zu einer 100 cm³-Bürette F mit Quecksilber als Absperflüssigkeit und Niveaugefäß. Die durch Hähne absperrbaren Ansätze

G und H dienen zum Durchspülen der Apparatur mit reinem Stickstoff. Die Bürette D faßt 25 cm³ und trägt zum Schutz des Inhalts gegen Feuchtigkeit

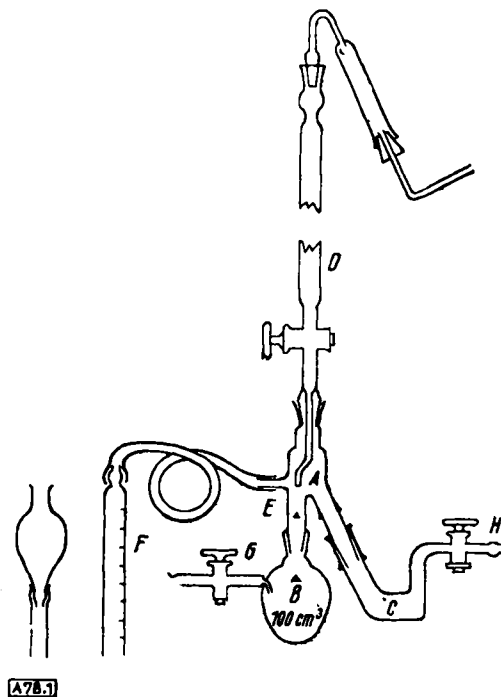


Bild 1

über einen Schliff ein Chlorecalciumrohr mit einem geeignet gebogenen Saugröhren. Sämtliche Schliffverbindungen sind leicht gefettet und durch gespannte Stahlfedern gesichert.

Arbeitsverfahren

In das Reaktionsgefäß B werden 10 cm³ des nach W. Hüchel³⁾ bereiteten und für Zerewitinoff-Bestimmungen empfohlenen Methylmagnesiumbromids einpipettiert. Hierbei sorgt ein durch konz. Schwefelsäure und Phosphorperoxyd getrockneter Strom von reinem Stickstoff für die Abwesenheit von Sauer-

¹⁾ H. Erlenmeyer u. Mitarbeiter, *Helv. chim. Acta* 19, 354, 543 [1936].

²⁾ A. Roth, *Mikrochem.* 11, 140 [1932].

³⁾ W. Hüchel u. E. Willip, *J. prakt. Chem.* 156, 95 [1940].