

Auf den Rundkolben wurde ein Rückflußkühler aufgesetzt und der bei der Reaktion freiwerdende Sauerstoff abgeleitet, über Wasser in einer Mensur aufgefangen und gemessen. Der Aufschluß erfolgte auf dem siedenden Wasserbad während 2½ h. Das aufgefangene Volumen Sauerstoff betrug 4760 cm³ bei 20° und 752 mm Hg, entsprechend 4389 cm³ unter Normalbedingungen = 6,21 g O₂. Daraufhin wurde die Oxydationslösung auf einer Glasnutsche abgesaugt, auf 20° gekühlt und in 1 cm³ wiederum der Gehalt an Wasserstoff-superoxyd und Peressigsäure bestimmt. Es wurden verbraucht:

$$2,7 \text{ cm}^3 \text{ 1/10 n Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0,55\% \text{ CH}_3\text{COOOH} = 0,69 \text{ g O}_2$$

$$15,8 \text{ cm}^3 \text{ 1/10 n KMnO}_4 = 2,7\% \text{ H}_2\text{O}_2 = 7,81 \text{ g O}_2$$

Insgesamt wurden demnach 14,71 g O₂ bestimmt, die Differenz gegenüber der ursprünglich in der Lösung enthaltenen Menge betrug 6,78 g O₂ = 14,8%, bezogen auf das oxydierte Holz.

Blindversuch:

250 cm³ wässrige Peressigsäure-Lösung wurden den gleichen Bedingungen wie beim Holzaufschluß unterworfen. 1 cm³ verbrauchte vor dem Erhitzen

$$32,3 \text{ cm}^3 \text{ 1/10 n Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 12,25\% \text{ CH}_3\text{COOOH} = 6,45 \text{ g O}_2$$

$$\text{und } 5,4 \text{ cm}^3 \text{ 1/10 n KMnO}_4 = 0,92\% \text{ H}_2\text{O}_2 = 1,08 \text{ g O}_2$$

Der Gehalt an aktivem Sauerstoff betrug demnach 7,53 g.

Nach 2½ h waren 4000 cm³ Sauerstoff bei 18° und 767 mm Hg aufgefangen, entsprechend 3787 cm³ bei Normalbedingungen = 5,36 g O₂. 1 cm³ der Lösung verbrauchte noch

$$6,0 \text{ cm}^3 \text{ 1/10 n Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 2,3\% \text{ CH}_3\text{COOOH} = 1,2 \text{ g O}_2$$

$$\text{und } 6,5 \text{ cm}^3 \text{ 1/10 n KMnO}_4 = 1,02\% \text{ H}_2\text{O}_2 = 1,2 \text{ g O}_2$$

Insgesamt wurden demnach 7,76 g O₂ bestimmt. Dieser Wert stimmt mit dem ursprünglichen Gehalt der Lösung an aktivem Sauerstoff mit genügender Genauigkeit überein.

Gesamtzuckerbilanz:

2,2685 g absolut trockenes Fichtenholzmehl wurden mit 50 cm³ 10%iger Peressigsäure 4 h im Wasserbad auf 70° erhitzt, die Cellulose in einem gewogenen Filtertiegel gesammelt, säurefrei gewaschen, getrocknet und ausgewogen. Ausbeute: 1,4736 g. Die so erhaltene Cellulose wurde in üblicher Weise mit 72%iger Schwefelsäure hydrolysiert und der Zucker-Gehalt nach Bertrand bestimmt. Gefunden wurden 1,4528 g Glucose = 64,03% bezogen auf das ursprüngliche Holz.

Das Filtrat der Cellulose wurde mit 10 g Schwefelsäure versetzt, auf 500 cm³ aufgefüllt, 2 h am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und in dieser Lösung wiederum nach Bertrand der Zucker-Gehalt bestimmt. Gefunden wurden 0,1601 g Glucose = 7,05% bezogen auf das ursprüngliche Holz. Insgesamt demnach 71,08%.

Zum Vergleich wurden 2,2707 g absolut trockenes Fichtenholz hydrolysiert, es wurden 1,6185 g Glucose gefunden = 71,3%.

Analytisch-technische Untersuchungen

Eignungsprüfung von Faserstoffen für die Herstellung von Celluloseacetat

II. Bestimmung der Reaktionsfähigkeit

Von Prof. Dr.-Ing. G. JAYME und Dr.-Ing. U. SCHENCK.

Mitteilung aus dem Institut für Cellulosechemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

In Ländern mit großen erschlossenen Energiequellen wie den Vereinigten Staaten von Nordamerika nimmt die Herstellung von Kunstfasern auf der Basis von Celluloseacetat einen sehr großen Raum ein, da ein Teil der Rohstoffe, wie Essigsäure und Aceton synthetisch gewonnen werden kann. Im Jahre 1941 betrug in USA. der Anteil der Celluloseacetat-Kunstfaser an der Gesamtkunstfaserproduktion 32%, ein Wert, der in Europa schätzungsweise noch nicht zur Hälfte erreicht wurde. Man denkt in den USA. jetzt daran, diesen Anteil noch wesentlich zu steigern. Trotzdem dort Baumwoll-Linters zur Verfügung stehen, bemüht man sich, hauptsächlich des weniger schwankenden Preises wegen, veredelte Holzzellstoffe zur Gewinnung von Celluloseacetat einzusetzen und dies, obgleich diese vorläufig noch den Linters als Ausgangsmaterial unterlegen sind.

Bekanntlich hängt die Eignung pflanzlicher Rohstoffe für die Umwandlung in Celluloseacetat neben dem Polymerisationsgrad vorwiegend von zwei Faktoren ab: der chemischen Reinheit und der Reaktionsfähigkeit. Erstere bestimmt den Trübungsgrad der Lösung, letztere die Verwendbarkeit überhaupt. Bisher hatte man sich bei der Beurteilung von Rohstoffen für die

Aufarbeitung der Oxydationslösung.

Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen der Cellulose vom oben beschriebenen Aufschluß wurde das Filtrat zur Isolierung der Ligninoxidationsprodukte mit 5 cm³ kolloidaler Platin-Lösung versetzt und im Vakuum bei einer Badtemperatur von ca. 40–45° zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde zur Entfernung der restlichen Essigsäure dreimal mit Wasser aufgenommen und wiederum eingedampft. Es hinterblieb eine braune, harzige Masse, die beim Erkalten glashart erstarrte. Ausbeute: 41,5% bezogen auf das ursprüngliche Holz. Diese Substanz wurde darauf mit Aceton am Rückflußkühler mehrmals digeriert. Hierbei ging der größere Teil in Lösung. Der Rückstand, 14% des Holzes (Substanz A), stellte eine weiße, amorphe Substanz dar, sehr leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton, Äther und Benzol.

Methoxyl-Bestimmung: 0,1027 g Substanz gaben 0,0124 g AgJ = 1,6 mg OCH₃ = 1,55%.

Pentosan-Bestimmung: 2,9838 g Substanz gaben 0,3642 g Furobarbitursäure = 0,3122 g Pentosan = 10,46%.

Gesamtzucker-Bestimmung nach Bertrand: 0,5000 g Substanz gaben 66,7 mg Cu = 34 mg Glucose = 7,0%.

Nach einstündiger Hydrolyse mit 2,5%iger Schwefelsäure: 50 mg Substanz gaben 59,8 mg Cu = 31 mg Glucose = 62,0%.

Das Acetonfiltrat der Substanz A wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft. Es blieb eine gelb-braune, sirupöse Masse zurück, die beim Erkalten fest wurde. Ausbeute: 29 g = 29% des Holzes, leicht löslich in Wasser, Aceton, Äther, unlöslich in Benzol. Methoxyl-Bestimmung: 0,2310 g Substanz gaben 0,0336 g AgJ = 4,4 mg OCH₃ = 1,9%.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß Fichtenholz mit einer 10%igen wässrigen Peressigsäure-Lösung bei Temperaturen von 60–80° in einer Stufe in kurzer Zeit aufgeschlossen werden kann. Hierbei geht das Lignin praktisch vollständig in Lösung. Der Kohlehydratanteil des Holzes wird nur wenig angegriffen. Die hydrolytische Wirkung der Oxydationslösung ist so gering, daß die in Lösung gegangenen Hemicellulosen erst durch nachfolgende Hydrolyse mit Mineralsäure in reduzierende Zucker gespalten werden.

Das Fichtenholz nimmt während des Aufschlusses 14% Sauerstoff auf. Auf den Gesamtzuckergehalt hat die Oxydation mit Peressigsäure keinen Einfluß.

Aus der Oxydationslösung wurden zwei amorphe Substanzen in Mengen von 14% und 29% des Holzes mit 1,55% und 1,9% Methoxyl isoliert, die sich durch ihre unterschiedliche Löslichkeit in Aceton trennen ließen.

Die Untersuchung dieser Oxydationsprodukte wird fortgesetzt.

Eingeg. am 28. Oktober 1947. [A 84].

Celluloseacetat-Gewinnung mit einer qualitativen Beurteilung begnügt, die jetzt in Anbetracht der gesteigerten Bedeutung, die das Celluloseacetat gewinnt, nicht mehr befriedigen kann.

Vor einiger Zeit beschrieben wir eine quantitative Methode zur Eignungsprüfung von Faserstoffen für die Acetylierung¹⁾ bei der durch eine aktivierende Vorbehandlung sowohl die Reaktionsfähigkeit der Stoffe aneinander angeglichen wird als auch Beimengungen färbender Art einschließlich Harzen, Wachsen u. dgl. entfernt werden, so daß die Prüfung in dieser Form hauptsächlich zur Erfassung des Einflusses von nichtcellulosischen Polysacchariden dient. Zu diesem Zwecke werden an der unter genormten Bedingungen erhaltenen primären Acetat-Lösung des Stoffes gemessen: auf optischem Wege ihr Anfangstrübwert sowie nach viermaligem Zentrifugieren der Endtrübwert, außerdem gravimetrisch die Menge des ungelöst verbleibenden Rückstandes. Die Empfindlichkeit der Methode ist hoch und stellt die Eignungsprüfung von Ausgangsstoffen für die Acetat-Industrie auf eine absolute Basis.

Es hat sich nun als zweckmäßig erwiesen, neben dem

¹⁾ G. Jayme u. U. Schenck, Cellulosechemie 22, 54 [1944].

Einfluß der Hemicellulosen auch die Reaktionsfähigkeit³⁾ gegenüber dem Acetylungsgemisch mit zu erfassen. Bekanntlich zeigen z. B. kaltveredelte Zellstoffe nach dem Trocknen eine ausgesprochene Passivität bei der Acetylierung und sind deshalb als weniger geeignet anzusehen, obwohl sie, vom Gesichtspunkt der chemischen Reinheit aus betrachtet, durchaus den Anforderungen genügen können. Es ergab sich ein einfacher Weg zur Messung der Reaktionsfähigkeit dadurch, daß man die bei unserer Methode vorgeschaltete aktivierende Vorbehandlung mit Eisessig von 90° C während drei Stunden wegließ und durch eine einfache Vorquellung mit demselben Mittel von 10 min bei Zimmertemperatur ersetzte. Die hierbei eintretenden Änderungen im Acetylierungsverlauf, gekennzeichnet durch dieselben Kriterien wie bei der ursprünglichen Methode, stellen ein ausgezeichnetes und fein unterscheidendes Maß für die Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen bei der Acetylierung dar.

Über Einzelheiten unterrichtet die Tabelle 1. Danach können durch die Weglassung der aktivierenden Vorbehandlung folgende Änderungen eintreten:

1. Der vorher niedrige Rückstand erhöht sich nur wenig oder garnicht: hohe Reaktionsfähigkeit (z. B. Nr. 5, 7 und 8).

2. Der vorher niedrige Rückstand steigt auf einen sehr hohen Wert an: geringe, jedoch durch aktivierende Vorbehandlung erhöhbar Reaktionsfähigkeit (z. B. Nr. 6).

3. Der vorher niedrige Rückstand steigt auf einen merklich höheren Wert an: geringe, jedoch durch aktivierende Vorbehandlung unter milderen Bedingungen als unter 2. erhöhbar Reaktionsfähigkeit (z. B. Nr. 3).

4. Der vorher schon ziemlich hohe Rückstand erfährt nur eine geringe Erhöhung: geringe, auch durch intensive Vorbehandlung nicht erhöhbar Reaktionsfähigkeit (z. B. Nr. 4).

durch die Art der Vorbehandlung nicht oder nur wenig beeinflusst (z. B. Nr. 4 und 5).

3. Der Endtrübwert nimmt mit steigendem Rückstand zu: die Art der Vorbehandlung übt auch einen Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit der Hemicellulosen aus (z. B. Nr. 1, 2 und 3).

Die Genauigkeit der Methode geht besonders deutlich beim Vergleich der Ergebnisse der Stoffe Nr. 7 und 8 hervor. Es handelt sich hierbei um zwei Baumwoll-Linters-Proben, von denen die eine (Nr. 8) wesentlich besser als die andere (Nr. 7) geeignet ist. Beide Proben besitzen hohe, etwa gleich große Reaktionsfähigkeit, und trotzdem ergibt Nr. 7 die wesentlich trüberen Lösungen. Man wird annehmen dürfen, daß alle auf der Basis Holz auf irgendeinem Wege hergestellten Zellstoffe, die nach unserer Methode gemessen einen Endtrübwert im Gebiet von 0,0015 bis 0,0075 erreichen und zudem genügend hohe Reaktionsfähigkeit besitzen, als Ersatz von Baumwoll-Linters herangezogen werden können. Aus der Zahlentafel heben sich als weniger reaktionsfähige Stoffe die Nr. 3 und Nr. 6 hervor, d. h. bei ihnen liegt der Fall so, daß sie bei sehr befriedigendem Endtrübwert, d. h. hoher chemischer Reinheit, bei der nicht aktivierenden Vorbehandlung hohe Rückstände ergeben. Andererseits liefern sie sehr geringe Rückstände, falls sie der aktivierenden Vorbehandlung unterworfen werden.

Es muß nun Angelegenheit der Industrie sein, zu entscheiden, wie weit sie die Intensität der Vorbehandlung treiben kann. Es wäre sehr zu wünschen, daß sich auch die acetat-herstellende Industrie dieses Problems annähme, wodurch der Kreis der für die Acetat-Herstellung geeigneten Faserstoffe sehr erweitert würde.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode entwickelt, die es gestattet, neben dem Einfluß der Hemicellulosen auch den der Reaktionsfähig-

Stoff Nr. und Art	Art der Vorbehandlung	Anfangstrübwert	Trübwert nach 5 min Centrifugierdauer	Endtrübwert 20 min Centrifugierdauer	Trübungsabfall	Rückstand %	Beurteilung
1 Vorhyd. Kiefern-sulfat	10 min. bei Zimmertemperatur 3 h bei 90° C	0,0275	0,0261	0,0260	0,0015	3,10	{ ungeeignet, wenig reaktionsfähig, zu hoher Hemicellulosegehalt, hoher Rückstand
		0,0248	0,0238	0,0209	0,0039	1,24	
2 Heiß vered. Fichtensulfat	10 min. bei Zimmertemperatur 3 h bei 90° C	0,0192	0,0111	0,0107	0,0085	0,89	{ geeignet, befriedigende Reaktionsfähigkeit, gerade noch tragbarer Hemicellulosegehalt, verhältnismäßig hoher Rückstand
		0,0134	0,0106	0,0081	0,0053	0,81	
3 Buche—HNO ₃ —Zellstoff	10 min. bei Zimmertemperatur 3 h bei 90° C	0,0926	0,0078	0,0065	0,0861	6,69	{ bei angepaßter Aktivierung sehr gut geeignet. Sonst weniger geeignet. Hemicellulosegehalt niedrig, aber mangelnde Reaktionsfähigkeit. (Hoher Rückstand).
		0,0048	0,0039	0,0032	0,0016	0,21	
4 Vered. Fichtensulfat	10 min. bei Zimmertemperatur 3 h bei 90° C	0,0198	0,0128	0,0114	0,0084	4,86	{ ungeeignet, mangelnde Reaktionsfähigkeit, die auch durch Aktivierung nicht aufzuheben ist. Verhältnismäßig hoher Hemicellulosegehalt
		0,0195	0,0154	0,0124	0,0071	4,10	
5 Vered. Buchensulfat	10 min. bei Zimmertemperatur 3 h bei 90° C	0,0170	0,0114	0,0102	0,0068	0,36	{ geeignet, sehr befriedigende Reaktionsfähigkeit, verhältnismäßig hoher Hemicellulosegehalt
		0,0186	0,0140	0,0118	0,0068	0,24	
6 Vered. Aspen-sulfat	10 min. bei Zimmertemperatur 3 h bei 90° C	0,0523	0,0036	0,0033	0,0490	11,2	{ bei angepaßter Aktivierung sehr gut geeignet. Sonst wenig geeignet. Hemicellulosegehalt niedrig, aber sehr geringe Reaktionsfähigkeit (sehr hoher Rückstand)
		0,0101	0,0054	0,0051	0,0050	0,20	
7 Linters B	10 min. bei Zimmertemperatur 3 h bei 90° C	0,0140	0,0088	0,0083	0,0057	0,13	{ gut geeignet, aber weniger gut als Nr. 8, hohe Reaktionsfähigkeit
		0,0101	0,0084	0,0075	0,0026	0,22	
8 Linters P	10 min. bei Zimmertemperatur 3 h bei 90° C	0,0058	0,0035	0,0032	0,0026	0,20	{ sehr gut geeignet, sehr niedriger Trübwert, hohe Reaktionsfähigkeit
		0,0032	0,0022	0,0015	0,0017	0,15	

Tabelle 1 Eignungsprüfung von Zellstoffen für die Herstellung von Celluloseacetat

5. Es werden Übergänge zwischen den unter 1 bis 4 geschilderten Fällen beobachtet (z. B. Nr. 1 und 2).

Hiermit, zusammen mit den Trübungswerten, ist eine endgültige Kennzeichnung der Zellstoffe möglich. Der Endtrübwert kann sich bei Weglassung der intensiven Vorbehandlung ebenfalls auf verschiedene Weise ändern:

1. Der Endtrübwert bleibt bei etwa gleichbleibendem Rückstand praktisch unverändert: die Reaktionsfähigkeit der Hemicellulosen wird durch die Art der Vorbehandlung nicht beeinflusst.

2. Der Endtrübwert nimmt mit steigendem Rückstand ab: auch hier wird die Reaktionsfähigkeit der Hemicellulosen

keit von Faserstoffen gegenüber der Acetylierungsreaktion quantitativ zu erfassen. Sie beruht auf dem Vergleich der Ergebnisse einer genormten Methode, wie sie einmal durch eine aktivierende Vorbehandlung mit Eisessig bei 90° C, zum anderen durch eine einfache Vorquellung mit Eisessig bei Zimmertemperatur erhalten werden. Die Änderungen der Anfangs- und Endtrübwerte der primären Lösungen sowie der Rückstandshöhen gestatten es, genaue Aussagen über die Eignung eines Stoffes für die Acetylierung zu machen und anzugeben, ob die Zellstoffe hinsichtlich ihres Hemicellulosegehaltes oder ihrer Reaktionsfähigkeit befriedigen oder verbesserungsfähig sind.

³⁾ Vgl. die Zusammenstellung über das diesbez. Schrifttum in G. Jayme, Cellulosechemie 21, 73 [1943].