

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure*)

Hauptversammlung 14.-17. Juli 1953 in Bad Kissingen

Die Tagung war von ca. 600 Teilnehmern besucht, davon 15 % Ausländern aus 12 Ländern. Es wurden u. a. folgende Vorträge gehalten:

G. V. SCHULZ und M. MARX, Mainz: Untersuchungen zur Konstitution der nativen Cellulosen (vorgetr. von M. Marx).

Zur Gewinnung einwandfreier Ergebnisse wurden die nativen Cellulose-Präparate durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und durch 6 h Kochen mit 2proz. NaOH unter Zusatz von Natriumdithionit und Durchleiten von N_2 gereinigt. Besonders Versuche bei Baumwolle zeigten, daß durch diese Alkali-behandlung kein Abbau eintritt. Die Präparate wurden nitriert und die Viscositätszahl (Z_η) bestimmt. Aus neuen Ultrazentrifugen-Messungen mit Meyerhoff ist die Beziehung zwischen Z_η und dem Polymerisationsgrad bis zu Polymerisationsgraden von ca. 8000 bekannt. Es wurden u. a. folgende Polymerisationsgrade gefunden: Baumwolle unter Ausschluß von direktem Sonnenlicht gezogen und geerntet 7500, ohne diese Schutzmaßnahmen 6500, Mais-Wurzeln 2680, Bakterien-Cellulose 2840. Ein schonend gewonnener Fichtenzellstoff hatte einen Polymerisationsgrad von 3500. Die Produkte wurden fraktioniert. Dabei mußte die starke Abbauprädisposition insbesonders der umgefallten Produkte berücksichtigt werden. Es wurde sehr rasch gearbeitet und Quarz als Gefäßmaterial benutzt. Die Baumwollecellulose war nicht ganz einheitlich, zeigte aber eine nur sehr schmale Verteilung. Der Holzzellstoff war demgegenüber uneinheitlich mit mehreren Maxima in der Verteilungskurve. Dasselbe traf für die Bakterien-cellulose zu.

Aussprache:

H. Haas, Mannheim-Waldhof: Die Sicherung der viscosimetrischen Molekulargewichte durch neue Ultrazentrifugenmessungen ist für die Industrie, die sich der Viscositätsmessungen als der bequemsten Methode bedient, sehr wichtig. Überraschend ist der hohe Polymerisationsgrad des Fichtenholzzellstoffes, der noch beträchtliche Holzpolyosen-Anteile enthielt. A. Ogait, Aschaffenburg: Wie hoch ist der Polymerisationsgrad dieses Zellstoffs gemessen in Cuoxam? Vortr.: ca. 1500. G. A. Schröder, Wesseling: Für die Fraktionierung ist vielleicht unsere Beobachtung interessant, daß Aceton-Lösungen von Polyäthylenimin bestimmte Fraktionen von Nitro-cellulosen auszufällen vermögen. Th. Kleinert, Lenzing: Sind die hochpolymeren Anteile wirklich Cellulose? Wir haben Cellulose-Fraktionen mit HJ reduziert und bei den hochpolymeren Fraktionen eine stärkere Bildung von flüchtigen Jodiden gefunden als bei den niedermolekularen. Auch stellten wir Abweichungen von den theoretischen C- und H-Werten bei den hohen Fraktionen fest. W. Klauditz, Braunschweig-Kralenriede: Worauf ist es zurückzuführen, daß die jetzt angegebenen Polymerisationsgrade soviel höher liegen als früher veröffentlichte? Vortr.: Sehr wichtig ist die Zugabe eines Reduktionsmittels bei der alkalischen Extraktion und die Verwendung von sehr reinem Osram-Stickstoff (10-% O_2). G. Jayme, Darmstadt: Von Golova wurden bei Messung in Cuoxam bereits Polymerisationsgrade bis 10000 bei Baumwolle gefunden. Th. Höpner, Aschaffenburg: Bewirkt Licht einen Abbau? Vortr.: Auch in braunen Glasgefäßen kann ein rascher Abbau eintreten. A. Ogait, Aschaffenburg: Enthalten die Cellulosen gegen O_2 besonders empfindliche Bindungen? Vortr.: Die höchstmolekularen Fraktionen sind besonders empfindlich. J. Voß, W.-Biebrich: Wie die Erfahrungen bei Stärke lehren, wird durch hydrophile Trocknung bei -20 °C die Bildung von Assoziationen, die hohe Molekulargewichte vortäuschen können, vermieden. R. Bartunek, Oberbruch: Kristallitstränge, die die Radialebenen, an denen die Querspaltung der Fasern eintritt, durchziehen, können bei milder Behandlung erhalten bleiben und zu den hohen Molekulargewichten führen.

J. SCHURZ, Köln-Merheim: Die Anwendung der Absorptionsspektrophotometrie auf Probleme der Zellstoffchemie.

UV-Spektrogramme von β - und γ -Cellulosen zeigten deren auch chemisch schon nachgewiesene Uneinheitlichkeit. Wegen der geringen Eigenabsorption der Cellulose ist eine direkte Bestimmung der α -Cellulose auf diesem Wege nicht möglich. Die Absorptionshöhe geht im allgemeinen parallel mit der Menge der Verunreinigungen. Eine Bestimmung der Fremdgruppen ist kaum möglich, weil diese alle ähnlich wie die Gruppe $C=O$ absorbieren. In der Viscose können Xanthat- und Tritiocarbonat-Schwefel nebeneinander (evtl. kontinuierlich) bestimmt werden. In Abwässern der Zellstoff-Industrie kann Ligninsulfosäure im Verhältnis 1:10⁵, in der Abluft von Viscose-Spinnereien Schwefelkohlenstoff bis herab zu 6·10⁻⁶ g/l CS₂ nachgewiesen werden. Die Spektrogramme von Gelblaugen (Alkali-Extrakten aus Zellstoffen) ergaben Rückschlüsse auf die Reinheit der Ausgangsstoffen. Die Auswertung im einzelnen ist schwierig, weil viele der Verunreinigungen ihr Absorptionsmaximum an der gleichen Stelle ha-

ben. Es gelang aber z. B. die Unterscheidung von Nadel- und Laubholz-Lignin, ferner von sog. Restlignin und Ligninsulfosäure. Im ganzen ist die Absorption umso geringer, je reiner und höher veredelt der Ausgangszellstoff ist.

Aussprache:

Th. Kleinert, Lenzing: Lichtschädigung und Vergilbung von Cellulose-Materialien hängen wahrscheinlich von Verbindungen mit der Gruppierung $C=O$ ab. W. Bandel, Kassel: Kann man bei den Alkali-Lösungen auch die einzelnen Komponenten und nicht nur die Gesamtmenge feststellen? Vortr.: Die einzelnen Holzpolyosen können nicht unterschieden werden. Th. Höpner, Aschaffenburg: Ist bekannt, auf welche Gruppierung die verschiedenen Absorptionsmaxima bei den einzelnen Lignin-Präparaten zurückzuführen ist? Vortr.: Nein.

A. OGAIT, Aschaffenburg: Ausbeutefragen bei der Herstellung von Sulfitzellstoff.

Die direkte Ausbeutebestimmung ist im Betrieb oft nicht möglich. Eine Kennzahl, die mit der Ausbeute an ungebleichtem Zellstoff parallel geht und zu ihrer Bestimmung dienen kann, ist der Polymerisationsgrad der gebleichten Zellstoffe. Am bequemsten ist dafür eine einstufige Bleiche mit $NaClO_2$, obwohl auch bei einer entsprechend geführten Dreistufenbleiche die Bleichverluste nur etwa die Höhe des Lignin-Gehaltes des ungebleichten Zellstoffs haben. Folgender Zusammenhang wurde für Fichtenzellstoffe gefunden: Ausbeute gebl. = $\frac{DP}{100} \cdot 0,9 + 36,7$. Diese Beziehung gilt für in sehr weitem Rahmen veränderte Kochbedingungen, variiert aber mit dem Ausgangsholz infolge verschiedener Hydrolysierbarkeit der Holzpolyosen. Die Ausbeute an α -Cellulose geht parallel mit der Gesamt-Ausbeute. Der Ausbeute-Verlust bei Kochung auf niedrige Polymerisationsgrade (Rayon-Zellstoffe) besteht zu $\frac{2}{3}$ aus α -Cellulose. Der heim. technischen Sulfit-Ausschluß erreichbare höchste DP beträgt etwa 1800. Er wird bei einer Ausbeute an gebleichtem Zellstoff von ca. 52–53 % erreicht. Rayon-Zellstoffe (DP ca. 800) fallen in 44–45 % Ausbeute an. Bei sehr weit aufgeschlossenen Zellstoffen kann durch Temperaturerniedrigung eine Ausbeute-Steigerung erreicht werden.

Aussprache:

R. Bartunek, Oberbruch: Es hat sich gezeigt, daß nur bei Abbau auf DP 800 eine befriedigende Filtration der Viscosen erreicht werden kann, da das störende Mannan hydrolysiert werden muß. G. Jayme, Darmstadt: Die gradlinige Beziehung zwischen Ausbeute und DP kann nur durch Überlagerung verschiedener Effekte zu stande kommen. Die Ausbeute an α -Cellulose muß sich asymptotisch dem im Holz vorhandenen α -Cellulose-Wert annähern. W. Klauditz, Kralenriede: Genügt nicht die Bestimmung von Ausschlußgrad und Viscosität am ungebleichten Zellstoff? Vortr.: Bei harten Zellstoffen ist die Viscositätsbestimmung nicht exakt möglich. Wenn man ein Maß für die Ausbeute haben will, muß man von dem DP des Lignin-freien (gebleichten) Zellstoffs ausgehen.

O. KRAYTKY, Graz: Neuere Erkenntnisse über die Deformationsvorgänge bei der regenerierten Cellulose¹⁾.

G. JAYME und W. SCHEURING, Darmstadt: Acetat-Zellstoffe aus Getreidesstroh (vorgetr. v. W. Scheuring).

Nach dem Vorhydrolyse-Sulfat-Verfahren mit anschließender Mehrstufen-Bleiche, die auch eine Heißveredlungsstufe enthält, wurden aus verschiedenen Strohsorten in ca. 30 % Ausbeute Stoffe mit 95–96 % α -Cellulose-Gehalt, einem Furfurol-Wert von 1,2–1,5 % und Asche-Werten von 0,14–0,23 % erhalten. Die Trübungen der Acetat-Lösungen waren aber dreimal höher als bei Linters. Um diese auf etwa den gleichen Wert wie bei Linters zu bringen, war die Einschaltung einer Kaltveredlungsstufe nötig. Die Ausbeute sank auf 27,6 %. Die störenden Aschen-Anteile sind in den Blättern angereichert, die über die Hälfte der gesamten im Stroh enthaltenen Kieselsäure und über 70 % der besonders störenden Alkali-unlöslichen Kieselsäure enthalten. Eine vorherige Sortierung des Strohs kann die zusätzlichen Veredlungsoperationen ersparen.

Aussprache:

H. Haas, Mannheim-Waldhof: Die Gewinnung so reiner Zellstoffe aus einem viele Fremdstoffen enthaltenden Strohmaterial ist ein schöner Erfolg der Zellstofftechnik. Wirtschaftlich dürfte es aber günstiger sein, Stroh auf Papierzellstoffe zu verarbeiten, die in viel höherer Ausbeute erhalten werden. Th. Kleinert, Lenzing: In den Furfurol-Werten dürfte auch Oxymethylfurfurol enthalten sein, da nach unseren Feststellungen Glucose auch bei Verwendung von Bromwasserstoffsaure Oxymethyl-furfurol bildet. F. Reiff, Mannheim-Waldhof: Kann es sich bei der Kieselsäure in den Blättern um organisch gebundene SiO_2 handeln, die allerdings alkalilöslich sein sollte?

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 123, 273 [1950]; 63, 283, 287 [1951].

*) Vgl. Chem.-Ing.-Techn. 25, 624 [1953].

E. HUSEMANN, Freiburg: *Über den sauren, oxydativen und fermentativen Abbau von Cellulose und Cellulose-Derivaten.*

Beim heterogenen oxydativen Abbau erscheint ein Minimum der Uneinheitlichkeit (U) beim DP 320. Dieses kommt zustande als Zwischenwert zwischen zwei Minima bei DP 500 und 250. Baut man bei 0 °C ab, so wird der Abbau an der Lockerstelle bei DP 250 gehemmt und das U-Minimum liegt bei DP 500. Eine Beeinflussung der Abbau-Geschwindigkeit durch Substituenten tritt beim oxydativen Abbau mit H_2O_2 nicht ein. Dagegen wirkt Veresterung mit Schwefelsäure beschleunigend auf den sauren Abbau. Die Geschwindigkeit des fermentativen Abbaus nimmt mit steigendem Substitutionsgrad ab und wird außerdem durch die Größe des Substituenten beeinflußt. Der Schwefelsäure-ester hat eine höhere Abbau-Geschwindigkeit als der Glykolsäure-äther. Die Lockerstellen sind nicht identisch mit den Fremdgruppen in der Moleköl.

Aussprache:

M. Marx, Mainz: Bei einer reaktionskinetischen Untersuchung des oxydativen homogenen Abbaus wurden bei allen untersuchten Cellulose-Materialien (einschl. Bakterien-Cellulose), 0,2 % schneller spaltende Bindungen gefunden. Dabei handelt es sich um zwei verschiedene Arten von Bindungen. **J. Voß**, W.-Biebrich: Die Ergebnisse beim fermentativen Abbau stimmen mit den theoretischen Erwartungen überein, wonach Enzyme nicht auf bestimmte Lockerstellen ansprechen können. **W. Bandel**, Kassel: Beim oxydativen Abbau von Buchensulfizzellstoff fanden wir nur unter 23 °C Lockerstellen in der Moleköl. Bei 26–30 °C verlief der Abbau statistisch, ebenso bei Zusatz von Co als Katalysator. Aus den Verteilungsdiagrammen nach der Vorreife kann auf die Vorreife-Temperatur geschlossen werden. **G. Jayme**, Darmstadt: Beeinflußt nicht auch das Verhältnis von kristallinen zu amorphen Anteilen den Abbau? **Vortr.**: Es wurde kein Unterschied zwischen heterogenem und homogenem Abbau in verdünnten Lösungen festgestellt.

F. E. BRAUNS, Appleton: *Ungelöste Probleme der Lignin-Chemie.*

Natives Lignin läßt sich durch Extraktion aus dem Holz, auch wenn dieses bis zu kolloidaler Feinheit zerkleinert wurde, nur in sehr geringer Menge gewinnen. Es gelang nicht, auf dem Weg über das Kondensationsprodukt mit Benzylalkohol, das ebenfalls Dioxan-löslich ist, zu besseren Ergebnissen zu kommen, da eine vollständige Spaltung des Kondensationsproduktes nicht möglich war. Die Entmethylierung von Lignin mit Jodwasserstoffsäure und Essigsäureanhydrid ergab, daß die Bindungsfestigkeit der einzelnen OC_2H_5 -Gruppen verschieden ist. Ein entmethyliertes, Dioxan-lösliches Lignin, das aber 20% Acetyl-Gruppen enthielt, wurde erhalten. Über die Verknüpfung der einzelnen Lignin-Bausteine wurde durch Spaltung des methylierten Lignins Aufschluß zu erhalten versucht. Die Endgruppen sollten Veratrumaldehyd, die Zwischenstücke Vanillin ergeben. Da aber Veratrumaldehyd unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls Vanillin ergibt, war eine Entscheidung nicht möglich. Aus Willstätter-Lignin ließ sich wasserlösliche Ligninsulfinsäure herstellen, die durch Ionenaustauscher von Begleitsubstanzen befreit werden konnte. Eine quantitative Analyse der Ba-Salze mißlang aber, da $BaSO_4$ kolloidal in Lösung blieb.

H. [VB 495]

Rundschau

Eine Mikromethode zur Jod-Bestimmung geben **I. Iwasaki**, **S. Utsumi** und **T. Ozawa** an. Sie beruht darauf, daß die rote Farbe des Eisen(III)-rhodanids in Salpetersäure durch kleinste Mengen Jodid oder Jod rasch verschwindet, während Chlor oder Brom diesen Vorgang nicht katalysieren. Da die Reaktion stark von der Konzentration an Rhodanid, an Nitrit und von der Temperatur abhängt, müssen die Bedingungen genau eingehalten werden. Man mischt 10 ml der Probelösung mit 1 ml des Reagenzes, das eine Lösung von $3 \cdot 10^{-3}$ m Kaliumrhodanid und $3 \cdot 10^{-4}$ m Nitrit ist, und 2 ml einer Eisenalaun-Lösung (6 % in 5,7 n Salpetersäure). Die Mischung wird nach 20 min bei 25 °C kolorimetriert und mit einer Eichkurve verglichen. Es können 10^{-4} –1 proz. Lösungen von Jodid in Gegenwart anderen Halogens mit 5 % Fehler bestimmt werden. (Bull. Chem. Soc. Japan 26, 108 [1953]). —**J.** (1044)

Zur quantitativen Kallum-Bestimmung verwendet **Th. Dupuis** $Li_3[Co(NO_2)_6]$. Schwierigkeiten wie bei der bisher diskutierten Anwendung des entsprechenden Na-Salzes treten nicht auf, da im Gegensatz zum Na das Li bei der Fällung nicht mitgerissen wird. Der Grund hierfür liegt vermutlich im kleineren Ionenradius. Gravimetrische, volumetrische und spektralphotometrische Bestimmungen liefern einwandfreie Ergebnisse. Voraussetzung ist Verwendung frisch hergestellten Reagenzes. (Compt. rend. hebdo. Séances Acad. Sci. 237, 256 [1953]). —**He.** (1074)

Physikalische Gesellschaft zu Berlin

am 24. Juni 1953

J. FRANCK, Chicago: *Einige physikalische Probleme der Photosynthese.*

Vortr. behandelte speziell die photochemische Reaktion, wies aber auch auf enzymatische Vorgänge der CO_2 -Reduktion und die O_2 -Freisetzung hin.

Mit Hilfe von Isotopen wird nicht nur die Kennzeichnung von C und O_2 , sondern auch die doppelte Kennzeichnung des Sauerstoffs, einmal von außen zugeführter $^{18}O_2$ und zum andern intraplasmatisch anfallender $^{16}O_2$ möglich.

Vortr. stellt als wesentlichstes Problem die Quantenausbeute zur Diskussion. Seinen Berechnungen nach würden die glaubwürdigsten Werte bei etwa 8–10 Quanten pro Moleköl entwickelten Sauerstoffen liegen. Hierbei ist eine Aktivierungsenergie für den Photosyntheseablauf eingerechnet und die eigentliche Energie des Reduktionsvorganges. Die von Warburg gefundenen Werte stimmen damit nicht überein. Sie liegen im Durchschnitt bei 4, im Spezialfall sogar bei 2,7 Quanten. Bei der Suche nach einer Erklärung zieht Vortr. die Möglichkeit einer Verwertung von Produkten, die beim respiratorischen Ablauf gebildet werden, in Betracht. Das wären Stoffe mit einem höheren Energieniveau als CO_2 . Die Phosphoglycerinsäure wird als entsprechende Zwischenstufe genannt. Die Bedenken des Vortr. gegen die Versuchsanordnung Warburgs richten sich 1. gegen die engbegrenzte intermittierende Belichtung und 2. die Verwendung dichter Zellsuspensionen, so daß die einzelligen Algen (*Chlorella*) nur zeitweilig in einen extrem starken Lichtgenuss kommen und somit anomalen Lebensbedingungen ausgesetzt sind. Unter diesen Bedingungen wären sowohl die zackigen Kurven der Gasbestimmungen (kurzfristiger, starker Anstieg als Folge der Lichtgabe) als auch die Quantenausbeute (unter Zugrundelegung einer Ausnutzung der Phosphoglycerinsäure = Reduktion organischer Verbindungen) erklärliech.

Aussprache:

Prof. Warburg wies die Einwände des Vortr. unter Hinweis auf seine neuen Arbeiten unter veränderten Versuchsbedingungen und abgeänderter Bestimmungsmethodik zurück. Es sind verdünnte Zellsuspensionen verwandt worden; es ist eine breite und lang anhaltende (bis 6 h) Belichtung vorgenommen worden. Die Quantenausbeute liegt zwischen 4 und 5. Die Atmung wurde dabei niedrig gehalten und die Werte eliminiert. In Zusammenarbeit mit Prof. Tödt wurde eine neue nicht-manometrische Bestimmungsmethode ausgearbeitet. Prof. Tödt gab dazu kurze Erklärungen, aber ohne das Kurvenbild der langandauernden Belichtungen, das später Prof. Warburg kennzeichnete. Prof. Dean Burk beschrieb Versuche, die in der letzten Zeit in den amerikanischen Instituten angestellt wurden. Die Ergebnisse stimmen mit den Warburgschen Resultaten überein. Damit bleiben als Gegensätze bestehen: die guten Ausbeuten, die eine hohe Ausnutzung der absorbierten Lichtenergie anzeigen und damit einen kurzen Gesamtverlauf der Photosynthese verlangen; und dagegen der komplizierte Photosyntheseablauf mit Fermentzwischenstufen, wobei an eine hohe Energieausnutzung nicht zu denken ist.

E. [VB 488]

Ein überraschendes Verfahren zur chromatographischen Trennung Säure/Salz beschreiben **K. A. Kraus**, **J. E. Vance** und **J. F. Baxter**. Ein Anionenaustauscher in SO_4^{2-} -Form vermag noch Säure zu adsorbieren, die durch Wasser nur langsam wieder ausgewaschen wird, etwa gemäß:



Mit Salzen scheint diese Reaktion nicht einzutreten, sie durchlaufen die Austauschersäure daher schneller. Es gelingt so eine Trennung $CuSO_4/H_2SO_4$. (Das Verfahren dürfte auf mehrbasische Säuren beschränkt sein). (J. Amer. chem. Soc. 75, 2768 [1953]). —**He.** (1073)

Eine neuartige, besonders reaktive Form des Siliciums stellten **H. Kautsky** und **L. Haase** dar. Sie entfernten das Calcium aus dem $CaSi_2$ -Gitter durch Umsatz mit niedrig konzentriertem $SbCl_3$ in o-Dichlorbenzol bei 160 °C. Nach Abtrennung des entstandenen Sb und $CaCl_2$ und des überschüssigen $SbCl_3$, blieb ein verunreinigtes feinblättriges Silicium zurück, für das eine Permutoid-Struktur sehr wahrscheinlich ist. Es zeigt entgegen den bisher dargestellten Silicium-Formen, die alle Diamant-Struktur besitzen, folgende Umsetzungen: Wenig im Reagenzglas erwärmt, verbrennt es unter Aufglühen; in mit Stickstoff verdünntem Chlor entzündet es sich und reagiert mit heller Flamme. Ebenso heftig wird es von 40 proz. Flußsäure und konz. Salpetersäure