

Technical Association of the Pulp and Paper Industry

89. Jahrestagung vom 15. bis 18. Februar 1954 in New York

Auf der Tagung wurde besonderes Interesse einer Entwicklungsarbeit des National Bureau of Standards entgegengesetzt, die die Herstellung von Papier aus Glas zum Gegenstand hatte.

THOMAS S. CHAMBERS, Newark, Ohio: *Faserglas als Papierrohstoff.*

Als Ausgangsmaterial verwendet man geblasene oder gezogene Glasfasern von $0,5\text{--}9\mu$ Durchmesser und 0,1 bis einige mm Länge. Die Fasern werden in einer Stoffdichte unterhalb $1/4\%$ bei einem p_H -Wert von 3 leicht angemahlen. Mechanische Beschädigung der Fasern muß vermieden werden. Als Bindemittel dienen Polyvinylacetat, Mischpolymerisate des Butadien, Phenolharze, Polyacrylsäureester und Silicone. Die auf diese Weise auf einer Papiermaschine erzeugten Papiere besitzen eine Reihe von Eigenschaften, die sie für spezielle Verwendungszwecke geeignet machen. Papier, das eine größere Menge von Glasfasern enthält, zeigt eine größere Hitzebeständigkeit, Lebensdauer, Formbeständigkeit, chemische Beständigkeit und ein hohes Filtrationsvermögen. Bei der Verarbeitung beobachtet man, daß das Papier schnell entwässert und trocknet. Spezialpapiere für Isolationszwecke, zur Imprägnierung von Kunststoffen und Filterpapiere sind schon in der Erzeugung oder werden demnächst in technischem Umfange hergestellt.

J. K. MISSIMER und **J. J. ERVING**, Washington: *Einfluß der mechanischen Vorbehandlung und des p_H -Wertes auf die Festigkeit von Glasfaserpapier.*

Das vom National Bureau of Standards zuerst erzeugte Papier aus Glasfasern konnte in seinen Festigkeitseigenschaften erheblich verbessert werden. Seitdem 1952 erstmals über Papier aus Glasfasern berichtet wurde, gelang es, die Reißfestigkeit auf das 10fache zu steigern. Dieses Resultat wird durch eine sorgfältige p_H -Kontrolle des Herstellungsprozesses erzielt. Man mahlt bei p_H -Wert 3,5 und $29,5^\circ\text{C}$. Der p_H -Wert wird mit Schwefelsäure eingestellt. Die Fasersuspension wird weiterhin in den Jordan-Mühlen und in der Bütte vor der Papiermaschine auf einen p_H -Wert von etwa 3,0 gehalten. Die Jordan-Mühlen können unter diesen Bedingungen dazu verwendet werden, Stränge und Klumpen von Fasern zu zerteilen. Der Einfluß der angewandten und für besonders günstig gehaltenen Bedingungen wird so erklärt: Die höhere Temperatur fördert die Dispergierung der Glasfasern infolge der thermischen Ausdehnung des Glases und der geringen Viscosität des Wassers. Gleichzeitig wird die Oberflächenspannung erniedrigt. Bei dem angewandten p_H -Wert bildet sich eine gelatinöse Silicat-Schicht auf den Fasern, welche die Fasern besser zusammenhält und so die Festigkeit steigert. Oberhalb p_H 4 tritt dieser Effekt nicht auf.

GEOFFREY BROUGTHON, Rochester N. Y., und **JAMES P. WANG**, Lowell, Mass.: *Über die mechanischen Eigenschaften von Papier.*

Aus gebleichtem Sulfatzellstoff (Douglas Fir) wurden Papierblätter in Laborstandardapparaten hergestellt. Einige wurden wie üblich, einige in der Kälte getrocknet, bei einigen wurde vor dem Trocknen das Wasser durch organische Lösungsmittel oder durch eine wässrige Lösung eines Oberflächenaktivstoffes verdrängt. Die Festigkeitsuntersuchung dieser Papiere ergab, daß eine Herabsetzung der Oberflächenspannung während des Trocknens durch ein oberflächenaktives Mittel oder durch Kälte die Festigkeiten stark herabsetzt. Nicht polare Flüssigkeiten zeigen die gleiche Wirkung. Wenn man solchen Blättern später Gelegenheit gibt, aus feuchter Luft langsam Wasser anzuziehen, erreichen sie die gleichen Festigkeitswerte wie normal getrocknete Blätter. Für die Zwischenfaserkräfte werden heute vielfach Wasserstoff-Brücken zur Erklärung herangezogen. Die oben angegebenen Experimente schienen dies zu bestätigen.

J. D. SADTLER und **H. BOROFSKY**, Lufkin, Tex.: *Messung des Flächengewichtes von Papier und von Maschinenfilzen mit Hilfe eines β -Strahlenmeßgerätes.*

Ein Meßgerät dieser Art hat zwei Vorteile: Das Meßergebnis kann sofort sichtbar gemacht werden, und die Messung ist an jeder beliebigen Stelle der Papiermaschine ohne Materialzerstörung und ohne Behinderung des Produktionsvorganges möglich. Die Papierbahn bewegt sich zwischen der β -Strahlenquelle und dem Empfänger hindurch. Je nach der durchstrahlten Masse werden mehr oder weniger β -Strahlen absorbiert. Das Ergebnis der Messung kann laufend mit einem Schreibgerät registriert werden. Nach Einführung des Gerätes bei der Southland Paper Mills verbesserte sich die Papierqualität, die Papiermaschine ließ sich leichter führen und einregulieren, und es konnte leicht die Zweck-

mäßigkeit technischer Verbesserungen nachgeprüft werden. Es wurde auch der Verschleiß der Papiermaschinenfaserfilze und der Entwässerungssiebe gemessen.

C. H. W. HOCK, Wilmington, Del.: *Untersuchungen der Harzleimung mittels Autoradiographie und Elektronenmikroskopie.*

Die elektronenmikroskopische Untersuchung von Harzleimfällungen zeigt, daß die Harzteilchen einzeln oder in kleinen Anhäufungen auftreten, daß sie von ungefähr kugeliger Gestalt sind und etwa einen Durchmesser von 1000 \AA besitzen. Es wurde ein Papier unter Zusatz von radioaktivem Harzleim hergestellt. Man isolierte Einzelfasern daraus und benützte sie, um ihr eigenes Bild autoradiographisch zu entwerfen. So konnte beobachtet werden, daß von Faser zu Faser keine Unterschiede in der Leimung vorliegen. Die Einzelfasern selber sind mit Harzpartikelchen ungleichmäßig bedeckt. Die Faseroberfläche erscheint rauh gegenüber der glatten Oberfläche ungeleimten Papiers. Dies spricht dafür, daß der Harzleim auf der Faseroberfläche in diskreten Teilchen und nicht als gleichmäßiger Film vorliegt.

J. F. SAEMAN, **W. E. MOORE**, **R. L. MITCHEL** und **M. A. MILLETT**, Madison, Wis.: *Chromatographische Technik der Analyse von Zellstoffen.*

Die Technik des Verfahrens wurde abgekürzt und verbessert. Die Ergebnisse der Pentosan-Bestimmung werden mit denjenigen der rein chemischen Standardmethoden verglichen. Bei hohen Pentosan-Gehalten ist die Übereinstimmung gut. Bei geringerem Pentosan-Gehalt wird ein Teil des Pentosans durch die Standardmethode nicht erfaßt, da der nicht hydrolysierte Cellulose-Rückstand noch relativ große Mengen Pentosan enthält.

A. Z. CONNER, Wilmington, Del.: *Chromatographische Analyse von Kohlenhydraten aus Holz und Zellstoffen.*

Die Zellstoffprobe wird hydrolysiert, die Zucker werden durch Papierchromatographie getrennt, und ihre Menge wird kolorimetrisch bestimmt. Nach der Ausführungsform der Methode kann die Zusammensetzung der Kohlenhydratbestandteile des Zellstoffs an Mannan, Araban, Xylan und Galactan bei Anwesenheit relativ großer Mengen Glucosan bestimmt werden. Die Ergebnisse können mit den Koch- und Bleichbedingungen und der Art des Ausgangsholzes in Zusammenhang gebracht werden.

B. L. BROWNING, **L. O. SELL** und **W. ABEL**, Appleton, Wis.: *Cellulose-Lösungsmittel für Viscositätsmessungen.*

Der Kupfer- und Basengehalt beeinflußt stark die Löslichkeit der Cellulose-Substanzen und die Viscosität der Lösungen. Es gibt keine Konzentrationen, bei denen Cuoxam und Kupferäthylendiamin identische Viscositätswerte liefern. Cuoxam, das mehr als 30 g/l Kupfer oder 200 g/l Ammoniak enthält, ist für die praktische Verwendung zu wenig beständig. Wenn der Kupfergehalt 10 g/l überschreitet, muß ein Stabilisierungsmittel zugesetzt werden; dann ist die Zersetzungsgeschwindigkeit bei 23°C nur gering. Hochpolymere Baumwolle und gebleichter Halbzellstoff lösen sich im Gegensatz zu chemisch behandelter Baumwolle und Kunsteidenzellstoff nur unvollständig in Cuoxam unter $25\text{--}30\text{ g/l}$ Kupfer auf. Die spezifische Viscosität wird durch Steigerung des Ammoniak-Gehaltes zwischen 98 und 176 g/l merklich herabgesetzt und durch Cu-Gehalte zwischen $14\text{--}28\text{ g/l}$ nur schwach beeinflußt. Der in der TAPPI-¹Standardmethode angegebenen Zusammensetzung von Kupferäthylendiamin (1 molar in der Base und $0,5$ molar im Kupfer) kommen die besten Löseigenschaften zu. $0,75$ und 1 molare Kupferlösungen wirken schlechter, und solche von einer Molarität von $0,25\text{ mol/l}$ sind unbrauchbar. Die Steigerung des Verhältnisses Kupfer-Base über 2:1 verschlechtert ebenfalls die Löslichkeit. Die spezifische Viscosität nimmt merklich ab, wenn der Kupfergehalt von $0,5$ auf 1 m anwächst (bei einem Verhältnis Base-Kupfer 2:1). Vergrößert man das Verhältnis Base-Kupfer, so wächst die spezifische Viscosität.

W. H. HOGE, Rumford, Me.: *Aufschlußschwierigkeiten bei der Sulfitkochung von Douglas-Tanne*

Bei der Sulfitkochung von Douglas-Tanne bildet sich ein Niederschlag von wasserfreiem Calciumsulfat und freiem Schwefel. Beide entstehen durch Zersetzung der Bisulfit-Lösung. Dihydroquercetin, eine Phenol-Komponente des Douglas-Tannen-Lignins, reagiert mit dem Bisulfit und bildet Quercetin und Thiosulfat. Das Thiosulfat regt nun wieder die Zersetzung des Bisulfits in einer autokatalytischen Reaktion erster Ordnung an. Genau so wie Dihydroquercetin wirken Ameisensäure, freier Schwefel und freie Zucker. Phloro-

¹) Technical Association of the Pulp and Paper Industry.

glucin, Resorcin und Catechin wirken nicht auf die Kochflüssigkeit ein. Bei Gegenwart von Holz läuft die Reaktion des Dihydroquercetins z. T. nur bis zur Stufe des Thiosulfats, das durch Bestandteile des Holzes oder deren Reaktionsprodukte abgefangen wird. Es wurden Versuche mit Douglas-Tanne und mit Fichte, die mit Dihydroquercetin imprägniert war, angestellt. Dihydroquercetin setzte dabei die Aufschlußgeschwindigkeit herab (Inhibitor). Ebenso verhält sich Quercetin. Die Schwierigkeit, Douglas-Tanne mit Sulfit aufzuschließen, scheint also darin begründet, daß die Lignin-Entfernung zu langsam vor sich geht und die normale Zersetzungreaktion des Bisulfits größere Mengen Schwefelsäure entstehen läßt, ehe die Entlignifizierung zu Ende ist. Die

Schwefelsäure fällt die Base als Calciumsulfat; die Basenentfernung bringt die bekannten Gefahren mit sich.

W. F. SCHRÖDER und J. R. SEFERIAN, Ashtabuha Ohio: Ein neues Verfahren zur Bleiche von Kraftzellstoff mit Natriumperoxyd.

Der vorgebleichte Kraftzellstoff wird mit Hypochlorit weiter gebleicht, mit Mineralsäure bei niedriger Stoffdichte auf pH 5 gebracht und nach einer kurzen Behandlungszeit gewaschen. Daran schließt sich als Endstufe eine Natriumperoxyd-Bleiche. Nach diesem Verfahren ergeben sich Zellstoffe guter Weiß und hoher Festigkeit. —H. L. [VB 579]

Getreidechemiker-Tagung der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung

in Detmold vom 19.-21. Mai 1954

Der Präsident der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung, Direktor Busch, konnte 150 Teilnehmer aus 7 Nationen auf der diesjährigen Getreidechemiker-Tagung begrüßen. Er wies auf die bedeutende Rolle hin, die die Getreidechemie als Helferin der Praxis spielt und bemerkte, daß in Amerika in 680 Laboratorien etwa 1000 Getreidechemiker tätig sind. Auf der Tagung wurden 17 Referate gehalten.

J. van der LEE, Wageningen (Holland): Betrachtungen über die Entwicklung der Getreidechemie in den letzten Jahren, insbes. in Westeuropa.

Im Zusammenhang mit Arbeiten von R. Katz über die Frischhaltung von Brot wies Vortr. auf eigene Forschungsergebnisse hin, die sich auf die Wirkung von Emulgatoren bei der Brotherstellung erstrecken. 4 proz. Lecithin-, Fett- oder Monoglycerinstearat-Zusätze sowie die eines neuen amerikanischen Emulgators TEM, in dem das Monoglycerinstearat mit Diacetylweinsäure verestert ist, verbessern die Frischhaltung. Mikroskopisch und röntgenographisch zeigte sich, daß durch die Emulgatoren die Verkleisterung der Stärke gehemmt wird.

K. RITTER, Köln: Zur Frage der Bromat-Wirkung¹.

Die Bromatwirkung tritt nur in gärenden Teigen deutlich erkennbar hervor. Reduktionsmittel wie SO₂, H₂S oder Thioglykolsäure spalten den Proteinkomplex unter Bildung freier SH-Gruppen auf und erweichen so den Kleber. In normalen Teigen wirkt Glutathion, in Hefeteigenen wirken die Gärungsfermente reduzierend. Die Kleberverbesserung mit Bromat wird durch die Ausbildung von Disulfid-Bindungen aus den noch freien SH-Gruppen erklärt. Starke mechanische Bearbeitung des Teiges ist für die Bromat-Wirkung notwendig.

H. HADORN, Basel: Nachweis und Bestimmung des Ei gehaltes in Backwaren.

Die Bestimmungen des Ei gehaltes von Backwaren über die Le cithin- und Phosphatid-Phosphorsäuren sind unzuverlässig, weil wechselnde Mengen von Phosphatiden in unkontrollierbarer Weise von der Backware zurückgehalten werden. Die Cholin-Bestimmung ist ebenfalls unbrauchbar, weil die Extraktion der Cholin-haltigen Phosphatide nicht quantitativ gelingt. Mit Hilfe der Sterin-Bestimmung im Gesamtfett nach einer gravimetrischen oder kolorimetrischen Methode gelingt es, den Ei gehalt von Backwaren einigermaßen genau und zuverlässig zu bestimmen. Die Genaugkeit der Methodik wurde an Analysen von Modellgebäcken mit genau bekannter Zusammensetzung und einigen Analysen von Zwiebäcken des Handels belegt.

E. DREWS, Detmold: Papierchromatographische Untersuchungen an Backwaren und Brot².

Benutzt wurde die Ringchromatographie nach der Tropfmethode. Als Papier diente die Sorte Schleicher & Schüll Nr. 2043 b. Vortr. untersuchte den Nachweis der Konservierung von Backwaren. Bei verschiedenen Roggenbrotarten werden gelegentlich 0,1 % Natriumbenzoat zur Konservierung verwendet. Zum Nachweis säuert man 10 g Brot mit 5 Tropfen 25 proz. Schwefelsäure und chromatographiert einen Ätherextrakt. Bei geringeren Zusätzen muß vor der Chromatographie der Ätherextrakt vom Brotfett befreit werden. Dies ist auch beim Nachweis der Mehrlbleichung mit Benzoylperoxyd notwendig. Wird mit Benzoylperoxyd gebleichtes Mehl bei der Brotbereitung verarbeitet, so ist Benzoësäure im Gebäck papierchromatographisch nachweisbar. Als Flüssigkeitgemisch dient wassergesättigtes Butanol

in einer Aminoniak-Atmosphäre. Besprüht wird das Chromatogramm nacheinander mit einer 0,3 proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung und einer 2 proz. Eisen(III)-chlorid-Lösung. Nach Trocknung bei 105 °C erscheint die Benzoësäure als braunvioletter Fleck. Man kann ferner Calciumsalze der Propionsäure bzw. der Essigsäure, die als Schimmel- bzw. Fadenzischen-Verhütungsmittel Verwendung finden, papierchromatographisch erfassen. We sentlich ist hier in besonderem Maße die Wahl des Sprühmittels. Als besonders zweckmäßig hat sich eine Lösung von 0,5 % Bromkresolgrün in gleichen Teilen Alkohol und Butanol erwiesen. Die organischen Säuren erscheinen als blaue Flecke auf gelbem Grund. Nichtflüchtige Säuren sind vielfach Bestandteile von Teig säuermitteln und Backpulvern. Der papierchromatographische Nachweis dieser Säuren gelingt aus alkoholischen Gebäckextrakten. Zusätze von 0,05 % Weinsäure, 0,1 % Citronensäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure waren papierchromatographisch noch zu erfassen. Gesättigte Ammoniumvanadat-Lösung gibt als Sprühmittel mit Weinsäure auf dem Chromatogramm eine Orange färbung. Citronensäure wird mit einer Mischung von Pyridin und Essigsäureanhydrid im Verhältnis 7:3 nach Trocknung des besprühten Chromatogrammes bei 105 °C im UV-Licht als intensiv gelb-grün fluoreszierender Fleck erkennbar. Die erwähnten nicht flüchtigen Säuren können auch aus Backpulvern nach Ansäuern mit Schwefelsäure durch Alkohol extrahiert und in den Extrakt en papierchromatographisch nachgewiesen werden. Ebenso gelingt papierchromatographisch der Nachweis organischer Trieb säuren in Rührkuchen. Vor Bereitung des Alkoholextraktes wird die Substanz mit Petroläther entfettet. Als Flüssigkeitgemisch bei der Chromatographie nichtflüchtiger Säuren hat sich eine Mischung von Äthanol: Ammoniak: Wasser wie 80:4:16 als zweckmäßig erwiesen.

A. MENGER, Detmold: Erfahrungen mit der Verwendung der Ascorbinsäure als Backhilfsmittel und ihre chemische Bestimmung.

Die Backfähigkeit von Weizenmehlen kann durch geringe Mengen L-Ascorbinsäure (Vitamin C) in ähnlichem Maße wie bei der Mehlbehandlung mit Kaliumbromat verbessert werden. Ascorbinsäure ist bei Raumtemperatur sowohl in un behandelten als auch in behandeltem Weizenmehl gut haltbar. Die Verbesserung der Backfähigkeit tritt bei Zusatz von Ascorbinsäure zu frischen Mehlen am stärksten hervor. Zusätze zwischen 2,5—5 g/100 kg Mehl wirken am günstigsten. Eine Kombination von 0,0025 % Ascorbinsäure mit 0,3 % Malzmehl ist besonders vorteilhaft und entspricht in der Wirkung etwa 0,005 % Ascorbinsäure. In Verbindung mit der Gasbehandlung von Weizenmehlen mit Stickstofftrichlorid und Stickstoffoxyden bringt Ascorbinsäure eine weitere, wenn auch geringe Verbesserung der Backfähigkeit mit sich. Bei erhöhter Lagerungstemperatur und gleichzeitig hoher Mehlfeuchtigkeit neigt Ascorbinsäure zur Melanoidin-Bildung mit dem Mehleweiß, wie an braunen Stippen im Mehl erkennbar ist. Der Wirkungswert wird dadurch verringert. Ein Ascorbinsäurezusatz zum Mehl kann auf dem Pekarbrett mit der Dipyrindyl- oder mit der Molybdat-Reaktion zuverlässig nachgewiesen werden; die maßanalytische Bestimmung im Mehl und Backhilfsmitteln mit 2,6-Dichlorphenol-indophenol bereitet keine bes. Schwierigkeiten.

A. ROTSCHE, Detmold: Über ein neues Teiglockerungsverfahren.

Es wurde die Teiglockerung mit Sauerstoff, der aus Wasserstoffperoxyd mit Hilfe eines Enzyms abgespalten wird, behandelt. Dieses von Selman und Mitarbeitern entwickelte Verfahren unterscheidet sich von der Sauerstoff-Lockerung mit Carbamidperoxyd dadurch, daß nach der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds keine fremdartigen Rückstände im Gebäck verbleiben. Als Katalaseträger erwies sich Bäckerhefe von allen sonst in der Bäckerei

¹ Vgl. diese Ztschr. 65, 570 [1953].

² Vgl. ebenda 65, 142 [1953].