

Der Aufschluß von Holz zu Zellstoff als topochemische Reaktion

Von H. BUCHER

Laboratorium der Cellulosefabrik Attisholz AG, vorm. Dr. B. Sieber

Herrn Prof. Dr. WALTER FEITKNECHT zum 60. Geburtstag

Das Holz als Papierrohstoff

Gelegentlich pflegt man den Grad der Zivilisation eines Landes mit dem Verbrauch an Papier pro Kopf der Bevölkerung zu messen. Tatsächlich hat denn auch der Papierverbrauch mit der technischen Entwicklung der Menschheit ganz außerordentlich zugenommen. Die Weltproduktion an Papier betrug, nach Angaben von Professor H. TROMP (ETH),

Zeitungspapier im Jahre	1946	6 550 000 Tonnen/Jahr
	1955	11 410 000 Tonnen/Jahr
andere Papiere	1946	13 690 000 Tonnen/Jahr
	1955	25 820 000 Tonnen/Jahr
Karton	1946	10 070 000 Tonnen/Jahr
	1955	18 860 000 Tonnen/Jahr

Die Entwicklung einer derartigen Produktion ist nur möglich, wenn die entsprechende Rohstoffbeschaffung gesichert ist. Papier wird aus den natürlichen cellulosefasrigen Fasern pflanzlicher Materialien hergestellt. In antiker Zeit waren es Fasern bestimmter, geeigneter Pflanzenarten, wie Papyrus und Maulbeerbaumrinde, später kamen dazu pflanzliche Haare und Bastfasern (Baumwolle, Leinen), die durch Verarbeitung von Lumpen gewonnen wurden. Diese Stoffe werden auch heute noch für bestimmte Spezialpapiere verwendet. Die außerordentliche Entwicklung der Papierproduktion wurde hingegen erst möglich, als es in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts gelang, eine viel ergiebigere Quelle für Cellulosefasern auf chemischem Weg zu erschließen und das Holz als Rohstoff für die Papierfabrikation nutzbar zu machen.

Als besonders geeignet zur Papierherstellung haben sich die verhältnismäßig langen Fasern der *Nadelhölzer* erwiesen. Der gewaltige Anstieg des Papierverbrauchs macht es aber notwendig, heute wiederum neue Quellen zu erschließen, und es besteht zurzeit das merkbare Bestreben, geeignete Verfahren auszuarbeiten, um auch aus den *Laubhölzern*, mit ihren kürzeren und schwächeren Fasern, hochwertige Zellstoffe zu gewinnen, die sich für die Papierfabrikation eignen. Hierdurch würden die reichen Holzvorkommen der tropischen Wälder in vermehrtem Maße für die Papierherstellung nutzbar gemacht. Damit zeichnet sich ein kommender Anstieg der Produktion von Papier ab, der sich besonders in bisher weniger industrialisierten Teilen der Erde zu entwickeln beginnt.

Die beschriebenen Verhältnisse führen dazu, daß – unter den verschiedenartigen Problemen der Holz-

chemie – der Bearbeitung der Fragen des Aufschlusses von Holz zu Zellstoff eine hervorragende Bedeutung zukommt.

Der chemische Aufbau des Holzes

Nach der Art der Stoffaufteilung in der Chemie lassen sich die Komponenten des Holzes in drei Gruppen zusammenfassen:

Cellulose
Holzpolyosen (nichtcellulose Kohlehydrate)
Lignin

Cellulose

A. PAYEN (1795–1871) wies im Jahre 1838 nach, daß alle pflanzlichen Zellwände aus einer gleichartigen Substanz bestehen, die er nach ihrem Vorkommen «Cellulose» nannte. Er erkannte auch, daß die Cellulose in ihren Eigenschaften wechselt, und führte dies auf eingelagerte Begleitstoffe zurück, die er als «Inkrusten» bezeichnete. PAYENS Vorstellungen haben bis heute ihre Gültigkeit behalten. Cellulose besteht aus hochpolymeren Kettenmolekülen mit D-Glucosegliedern, die 1,4- β -glucosidisch verknüpft sind. Strukturell ist Cellulose somit als linearpolymeres Cellobiose-molekül aufzufassen (Abb. 1). Der Polymerisationsgrad beträgt bei Holzcellulose mindestens 3000. Allerdings konnte noch nicht entschieden werden, ob die Moleküle im nativen Zustand von einheitlicher Länge oder ob sie polymolekular sind. Es bestehen Abweichungen von der gezeigten Idealformel, indem in Abständen von etwa 500 Glucoseeinheiten Bindungen vorhanden sind, die 1000- bis 5000 mal schneller hydrolytisch gespalten werden als die β -glucosidische Bindung³⁵. Außerdem enthalten die Cellulosemoleküle in wechselnder Menge Carboxyl- und Methoxylgruppen. In kleinsten Bereichen sind die Celluloseketten gittermäßig geordnet. Die kristallinen Bereiche bilden Mizellen, die etwa 30 bis 40 Å breit und 80 bis 100 Å dick sind, d. h. sie haben einen flachen, rechteckigen oder elliptischen Querschnitt (Achsenverhältnis 1 : 3). Durch die sehr langen, durchlaufenden Fadenmoleküle sind die Mizellen zu *Mizellarsträngen* (Elementarfibrillen) verbunden, wobei periodisch Zonen geringerer Ordnung auftreten (Abb. 1).

An der Oberfläche der Mizellarstränge sind Hemicellulosen und ungeordnete, quellbare Cellulosemoleküle adsorbiert. Sie wirken als Schutzkolloid und trennen die Stränge. Zwischen den Elementarfibrillen liegen intermizellare Kapillarräume verschiedener Größe, die zugänglich für niedermolekulare Stoffe (Flüssigkeiten,

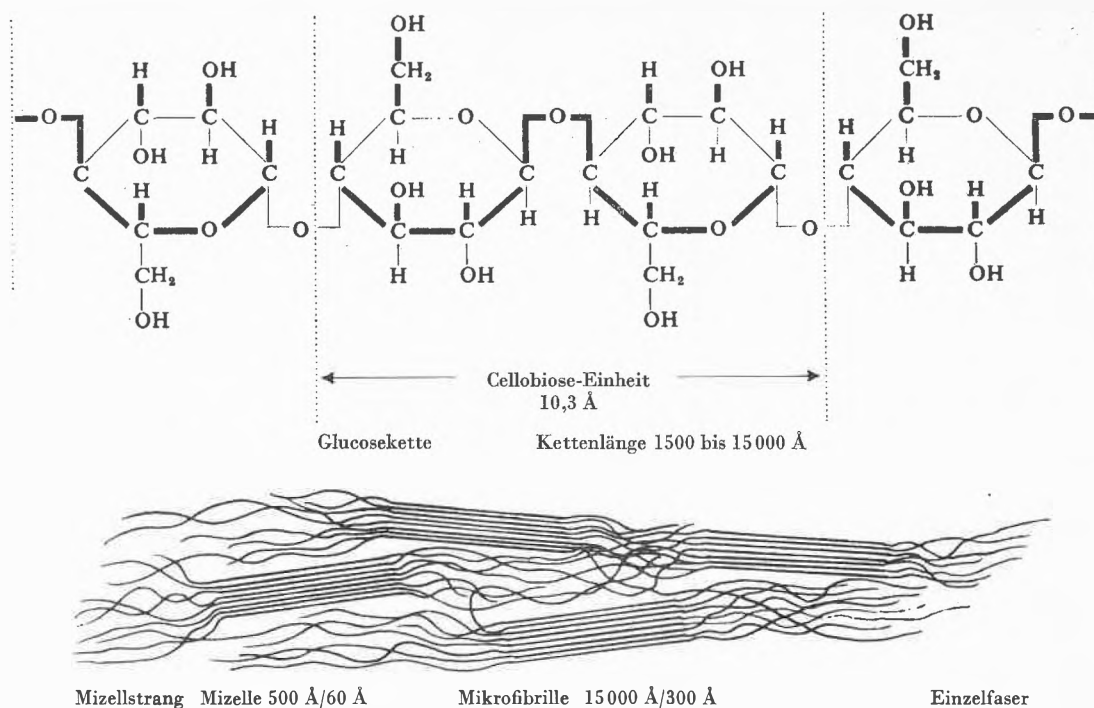


Abb. 1. Struktur der Cellulose: Cellulosemolekül, Mizelle, Mikrofibrille (nach J. WEGMANN⁴¹)

Quellmittel, Farbstoffe) sind. Hier ist auch das inkru-
stierende Lignin eingelagert. Die Elementarfibrillen sind
in größere Einheiten von 250 bis 300 $\text{\AA}$ Durchmesser,
den *Mikrofibrillen*, zusammengeschlossen, die elektro-
nenoptisch als individuelle Gebilde sichtbar sind.

Holzpolyosen

Außer Cellulose enthält das Holz Kohlehydrate, die
leichter hydrolysierbar sind und die bei der Hydrolyse
neben Glucose auch nichtglucosidische Zucker wie Man-
nose, Galaktose, Xylose, Arabinose sowie verschie-
denartige Uronsäuren geben. Die polymeren nichtglucosi-
dischen Kohlehydrate werden *Holzpolyosen* oder *Cel-
lulosebegleiter* genannt. Man unterscheidet zwischen
orientierten Polyosen, den *Cellulosanen*, und amorphen
Polyosen, den *Hemicellulosen*. Die Gesamtheit der poly-
meren Kohlehydrate des Holzes nennt man *Holo-
cellulose*.

Die Konstitution der Holzpolyosen ist recht kompli-
ziert, konnte aber für einige Vertreter aufgeklärt wer-
den. Abb. 2 zeigt das Strukturprinzip eines verbreite-
ten Xylans.

Lignin

Die älteren Pflanzengewebe sind verholzt. Die Ver-
holzung beruht auf einer Inkrustierung der Zellmem-
branen mit Lignin. Im Gegensatz zur Holocellulose ist
Lignin aromatischer Natur. Lignin entsteht aus Koni-
ferylalkohol, der sich als Glykosid im Kambialsaft der
Bäume findet. Durch enzymatische Spaltung und De-
hydrierung bilden sich verschiedene, teils mesomere
Produkte, die das Ligninmolekül aufbauen¹³.

Lignin ist völlig amorph und in das cellulosische Ge-
rüst eingelagert. Möglicherweise ist es chemisch an einen
Teil der Kohlehydrate gebunden¹⁴.

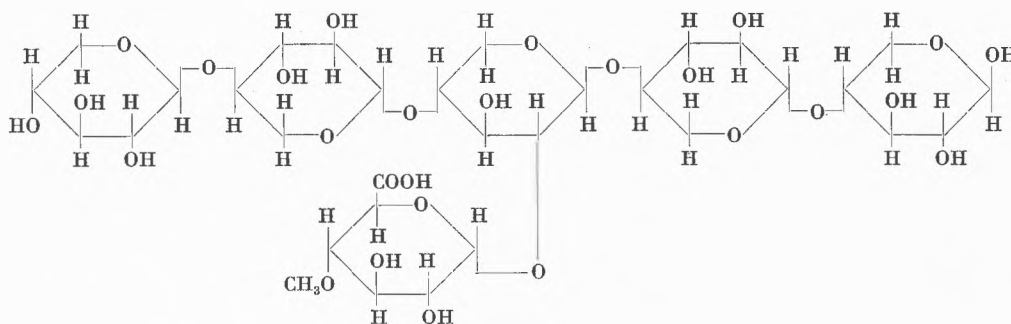


Abb. 2. Holzpolyosen (Hemicellulosen): saures Xylan

Holzaufschluß als topochemisches Problem

Das Bestreben des Holzaufschlusses geht dahin, das inkrustierte Lignin aus dem Holzgewebe zu entfernen unter Bewahrung der nativen Form (Faser) des Stoffes. Bei der Delignierung wird die Holzsubstanz in Cellulose übergeführt, ohne daß sich vorerst die äußere Form des Holzkörpers ändert, d.h. die Cellulose erscheint als *Pseudomorphose* des Holzes. Die chemischen Reaktionen spielen sich in kleinsten Räumen der mizellaren, submikroskopischen und mikroskopischen Strukturorganisation ab; sie sind örtlich an die Grenzflächen des Festkörpers gebunden und werden daher als *topochemische* Umsetzung maßgebend durch die Beschaffenheit des Reaktionsortes beeinflusst.

V. KOHLSCHÜTTER²⁵ faßte im Begriff der Topochemie die Betrachtung chemischer Reaktionen in ihren Beziehungen zur Oberflächenentwicklung der umgesetzten und der neugebildeten festen Stoffe zusammen. Die Vorstellungen wurden von W. FEITKNECHT¹¹ weiter entwickelt und fanden eine vielfache Anwendung in der Festkörperchemie. R. O. HERZOG¹⁸ übertrug die topochemische Betrachtung erstmals auf die Umsetzung hochpolymerer organischer Naturstoffe.

Die Agenzien, die zum Aufschluß des Holzes eingesetzt werden, sind denkbar unspezifisch. Holz läßt sich zu Cellulose umsetzen durch Behandlung mit Säuren, Alkalien, Lösungen neutraler und saurer Salze, mit oxydierenden und reduzierenden Chemikalien, mit organischen Flüssigkeiten. Es ist offensichtlich, daß die chemischen Vorgänge hierbei nicht nach einem gleichartigen Schema verlaufen können, abgesehen davon, daß auch das Holz, je nach Art, erhebliche Unterschiede der chemischen Zusammensetzung aufweist. Man hat mit verschiedenen Reaktionsmechanismen (wie Sulfonierung, Sulfidierung, Hydrolyse, Sulfitolyse, Chlorierung, Oxydation, Alkalisierung usw.), mit unterschiedlichen Zwischenstufen und schließlich mit verschiedenen gearteten Pseudomorphosen zu rechnen. Es bestehen aber unter den verschiedenen Reaktionsmechanismen verbindende Gesichtspunkte, nach denen die chemischen Umsetzungen unter gemeinsamen Aspekten betrachtet werden können³⁴.

Wir müssen das Reaktionsgeschehen für die topochemische Betrachtung zusammenfassend als *Delignierung* beschreiben und des weiteren im Auge behalten, daß neben der Delignierung eine hydrolytische Spaltung und ein Abbau eines Teiles der Holocellulose zu Oligosacchariden und Zuckern stattfindet.

Als topochemisches Problem ist die ganze chemische Fragestellung nach den morphologischen Gegebenheiten aufzulösen. Die morphologische Untersuchung wird damit in den Vordergrund gestellt.

Holz als kapillares System

Wie alle pflanzlichen Organismen ist Holz aus Zellen aufgebaut. Die Holzzellen haben die Gestalt von Fasern,

die größtenteils parallel in der Längsrichtung des Stammes liegen. Das Holzgewebe wird von den Zellmembranen gebildet, die das leere Lumen umschließen, nachdem der Zellinhalt (Protoplasma) während der Zellentwicklung zur Verdickung und Stabilisierung der Membran verbraucht wurde (Abb. 3).

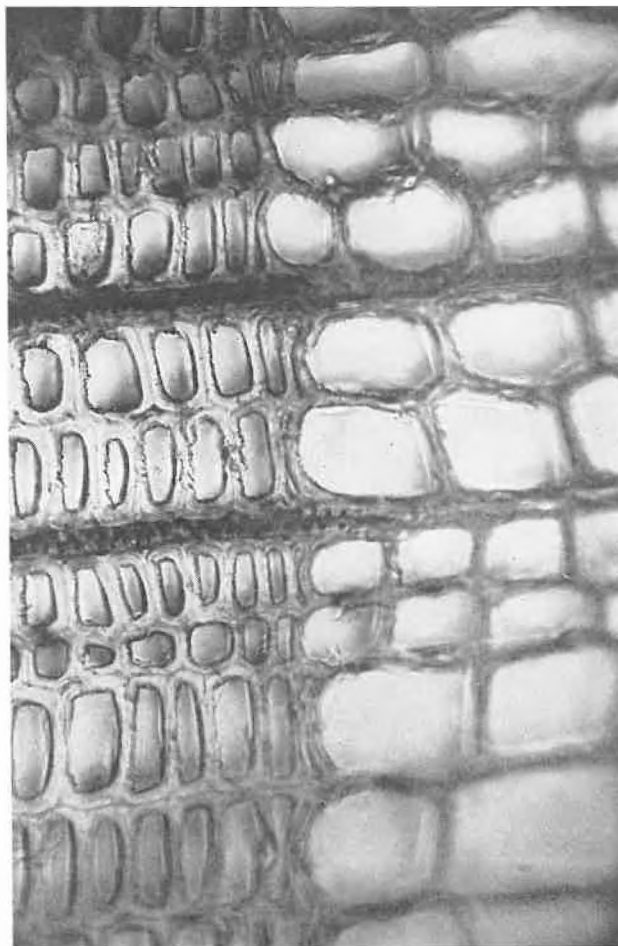


Abb. 3. Querschnitt durch Fichtenholz. Gewebe von Zellmembranen mit weitem Lumen im Frühholz und engem Lumen in den Herbstzellen (Spätholz). 360 ×

Im mikroskopischen Bilde erscheinen die Fasern der Nadelhölzer, die Tracheiden, als ungefähr 3 bis 4 mm lange und 20 bis 40 μ breite Röhrchen. Im Frühjahr entstehen dünnwandige und weitleumige Zellen. Im Verlauf des Sommers bilden sich Fasern mit immer stärkeren Wänden und engerem Lumen. Den Übergang von den im Herbst entstandenen Spätholzzellen zu den weitleumigen Frühholzzellen sieht man von bloßem Auge als Jahrringgrenze. An beiden Enden laufen die Fasern in Spitzen aus und sind geschlossen. Sie bilden demnach feine, geschlossene Kapillaren. Untereinander stehen sie durch Poren – in der Botanik Tüpfel genannt – in Verbindung. Die runden Hoftüpfel sind ein typisches Merkmal aller Nadelholztracheiden (Abb. 4). Man findet sie nur in den radialen Wänden der Holzfasern; sie stellen eine direkte Verbindung zwischen den Faserlumina in tangentialer Richtung her. An den Tüpfelstellen sind die sich berührenden Faserwände etwas auseinandergewölbt und lassen zwischen den Fasern den Tüpfelhohlraum frei. Der Tüpfelraum ist durch eine feine Lamelle, die Schließhaut oder Torus, geteilt. Gegen die Tüpfelöffnung in der Zellwand gedrückt, kann der Torus den Flüssigkeitsdurchgang sperren. In

der Randzone besitzt die Schließhaut Perforationen verschiedener Gestalt, die zuerst von I. W. BAILEY² bei lichtmikroskopischen Untersuchungen entdeckt wurden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von LIESE und FAHNENBROCK²⁷ vermitteln ein genaueres Bild der Struktur dieser Randperforationen. Vom Torus laufen feine Haltefäden radial zum Tüpfelrand. Zwischen den Haltefäden können Flüssigkeiten und kolloidale Lösungsteilchen durchtreten. Aus den Feinstrukturbildern und durch Filtrationsversuche wurden für die Randperforationen übereinstimmend Porengrößen zwischen 130 und 200 m μ ermittelt^{28,37}. Eine erhebliche irreversible Porosität des Torus selber kann infolge Verhornungsvorgängen im trockenen Holz entstehen, indem zufolge der Trocknung eine Verschiebung und Zusammenschluß von Fibrillen zu größeren Verbänden und dadurch eine Porenbildung in der Struktur der Schließhaut erfolgt^{37,19}.

In radialer Richtung des Holzstammes laufen von der Rinde gegen das Innere Markstrahlen, ein Gewebe, das aus wenigen, in einer Reihe übereinanderliegenden, kurzen Faserzellen besteht. In Radialschnitten (Abb. 3) kreuzen die Markstrahlzellen die Tracheiden. Zwischen beiden besteht eine Verbindung durch kleinere oder größere Poren, die als einfache Tüpfel ausgebildet sind. Flüssigkeiten können von den Tracheiden in die Markstrahlen treten, hier in radialer Richtung durch das Holz dringen und in andere Tracheiden übergehen. Imprägnierungsversuche haben gezeigt, daß die Lösungen tatsächlich diesen Weg nehmen³⁶.

Im folgenden wird die Topochemie des Holzaufschlusses am Beispiel der Nadelhölzer (Fichte, *Picea excelsa*) untersucht.

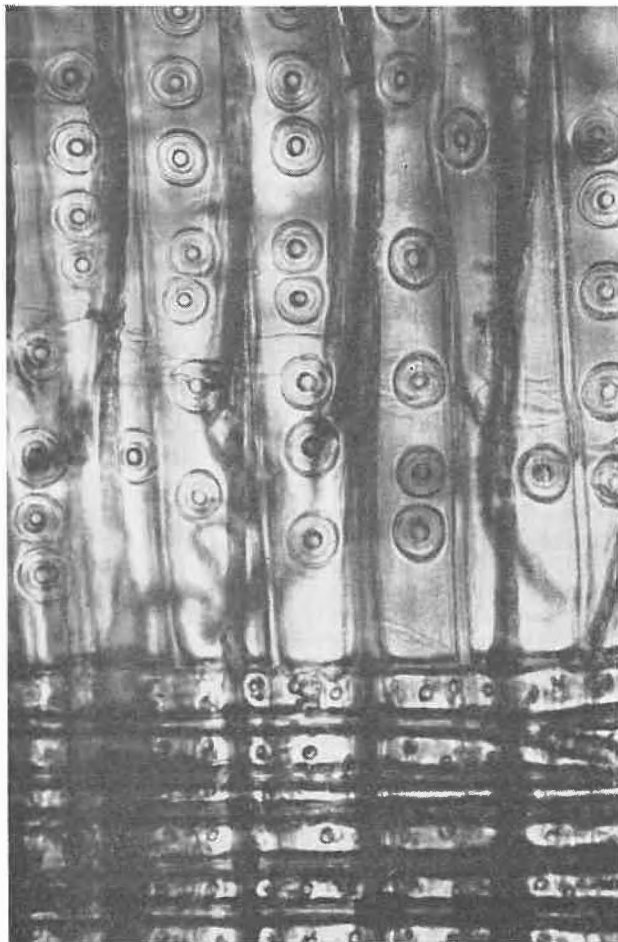


Abb. 4. Radialer Längsschnitt durch Fichtenholz. Tracheiden mit Hoftüpfeln; Markstrahlzellen liegen quer zu den Fasern. 360 $\times$

Der Vollständigkeit halber sei hier aber auch kurz der besondere anatomische Bau der Laubhölzer besprochen. Die Laubholzfasern liegen wie diejenigen des Nadelholzes parallel zur Längsrichtung des Stammes. Die Fasern sind aber kürzer und dünner (Länge etwa 2 mm, Breite 20 μ). Es fehlen die ausgeprägten Unterschiede zwischen Frühholz- und Spätholzfasern. Die Laubholzfasern dienen im Stamm als Stützgewebe und nicht zur Wasserleitung wie die Nadelholztracheiden. Es fehlen daher gewöhnlich die Tüpfel in den Faserwänden, und das Lumen ist nur durch die Zellwand hindurch zugänglich. Die Wasserleitung erfolgt durch Gefäße (Tracheen). Diese bilden weitlumige Wasserleitungsbahnen. Über zahlreiche Poren stehen die Gefäße mit benachbarten Gefäßen und Zellen sowie mit den Markstrahlzellen in Verbindung.

So finden wir im Laubholzgewebe neben geschlossenen Kapillaren weite offene Leitungssysteme. Die Flüssigkeitsbewegung bei der Imprägnierung von Laubholz ist daher schwerer zu übersehen als beim Nadelholz.

Über das beschriebene Kapillarsystem können die Reaktionsflüssigkeiten den ganzen Holzkörper durchdringen. Es ist zu ersehen, daß sie besonders vom Lumen der Zellen her an die Faserwand gelangen müssen. Die Zellwand ihrerseits schließt nochmals ein bedeutend feineres submikroskopisches Kapillarsystem ein, das von den intermizellaren Räumen gebildet wird^{15,16}. Dieses System ist für die Reagenzien nur durch Diffusion zugänglich. Teilweise ist es von inkrustierenden Substanzen, Hemicellulosen, quellbarer Cellulose usw. erfüllt. Es ändert im Verlauf des Aufschlusses seine Porosität infolge Herauslösens und Aufquellens dieser Substanzen. Große Kolloide können nicht in die Holzmembran eindringen, und es stellen sich Ultrafiltrations- und osmotische Effekte ein. Die Kapillarität des submikroskopischen Systems ist immerhin derart bemessen, daß auch verhältnismäßig große Farbstoffmoleküle in die Holzmembran eintreten können; um so mehr muß dies für die niedermolekularen Aufschlußmittel der Fall sein.

In den komplizierten Verhältnissen des mikroskopischen und submikroskopischen kapillaren Hohlraumsystems findet manches Phänomen des chemischen Holzaufschlusses seine Deutung.

Die Organisation der Holzzellwände

Für die pseudomorphe Umwandlung des Holzes zu Cellulose wird die Zellwand selber zum Ort der topochemischen Reaktionen.

Aus mikroskopisch zu beobachtenden Erscheinungen weiß man schon sehr lange, daß die Zellwände und ihr Verband im Gewebe in konzentrische lamellare Schichten aufzuteilen sind. Die auf der optischen Phänomenologie an Querschnitten des Holzes beruhende Unterteilung hat auch eine entwicklungsgeschichtliche Deutung und eine entsprechende terminologische Zuordnung erfahren²³ (Abb. 5).

Man bezeichnet mit

0 Mittellamelle (0): Das zwischen den Zellen liegende, amorphe Material, zur Hauptsache aus Lignin bestehend.

- 1 Primärwand (P): Die erste jeder Zelle individuell zugehörige cellulosische Schicht, die in den kambialen Zellen die Zellwand bildet (daher auch als Kambialwand bezeichnet).
- 2 Außenschicht der Sekundärwand (S_1): Erste Schicht der sekundären Wandverdickung. Sie zeigt im Querschnitt starke Doppelbrechung, d.h. die mikzellare Orientierung liegt mehr transversal zur Faserlängsachse. Sie wurde früher als Primärlamelle²⁹ und neuerdings als Übergangslamelle³⁰ bezeichnet.
- 3 Sekundärwand (S_2): Hauptschicht der Faserwand, besteht vorwiegend aus Cellulose mit steiler, nahezu achsenparalleler Orientierung. Doppelbrechung daher schwach oder fehlend.
- 4 Innenschicht der Sekundärwand (S_3) Tertiärwand (T): Wandbegrenzung gegen das Lumen, mit besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften und besonderer Struktur, die sie von der sekundären Wandverdickung unterscheidet. Im Querschnitt oft deutliche Doppelbrechung.

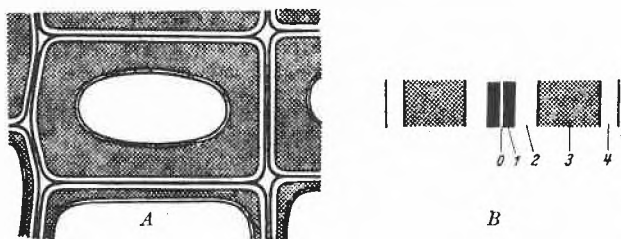


Abb. 5. Schichtung der Zellwand (nach KERR und BAILEY²³):
 A Querschnitt, B Schichtenfolge im Längsschnitt. 0 Mittellamelle,
 1 Primärwand (P), 2 Außenschicht (S_1), 3 mittlere Schicht (S_2),
 4 Innenschicht der Sekundärwand oder Tertiärwand (S_3 , T)

Die Untersuchungsverfahren

a) Mikroskopie von Querschnitten durch Holz

Die morphologische Untersuchung der Veränderungen des Holzes beim Aufschluß erfolgt am besten durch Beobachtungen an Querschnitten. Die Folge der verschiedenen Schichten und ihre Beeinflussung durch die chemischen Umsetzungen ist hier zu überblicken. Neben Beobachtungen der morphologischen Veränderungen kann die Delignierung auch durch mikrophotometrische Färbungen sichtbar gemacht werden⁴. Diese sind vielfach nicht allzu spezifisch¹⁷. Weiterhin kann aus Veränderungen der Doppelbrechung auf strukturelle Wandlungen im Membrangefüge geschlossen werden.

Mit fortschreitender Delignierung wird es schwieriger, die Proben ohne Deformation oder Zerkleinerung durch das Messer zu schneiden. Präparativ ist es am einfachsten, zuerst die Schnitte herzustellen und diese chemisch aufzuschließen. Beim Aufschluß von Querschnitten werden die Einflüsse der Penetration und der Diffusion durch die Zellwand ausgeschaltet, da die verschiedenen Membranschichten von der Stirnseite her direkt zugänglich sind. Vergleichende Untersuchungen an Proben, die erst nach dem Aufschluß geschnitten, und an Proben, die als Schnitte aufgeschlossen wurden, ergaben recht interessante Anhaltspunkte über den Einfluß der Diffusionsvorgänge auf den Verlauf der topochemischen Reaktionen.

Für die vorliegenden Untersuchungen stellten wir die Beobachtungen beim Aufschluß mit Natriumchloridlösung in den Vordergrund, weil das Verfahren eine weitgehende Schonung der Kohlehydrate gewährleistet^{20, 42}.

b) Quellungsversuche

Nachdem das Holz soweit aufgeschlossen ist, daß es in einzelne Fasern defibriert werden kann, finden wir in der Faserquellung ein Verfahren, das uns bedeutende Aussagen über die Beschaffenheit und den Erhaltungszustand der verschiedenen Wandschichten vermittelt.

Cellulosefasern quellen in bestimmten Lösungen sehr stark auf. Am bekanntesten sind das Schweizer-Reagens (Kupfer-II-tetraminhydroxyd, Cuoxam) und das Haller-Reagens (Kupferoxyd-äthylendiamin, Cuoxen). Lange Zeit waren diese alkalischen Kupferlösungen einzig dastehend, bis G. JAYME²¹ in den Arbeiten von W. FEITKNECHT¹² über reaktionsfähiges, laminardisperses Kobalthydroxyd den Schlüssel zur Herstellung einer Anzahl neuer wasserlöslicher Metallkomplexe (Co, Zn, Cd) fand, die sich zur Quellung von Cellulose eignen²².

Vor der völligen Dispersion nehmen die nativen Cellulosefasern charakteristische Quellungsformen an, die durch die Struktur der Membranen hervorgerufen werden. Die Quellungsbilder vermitteln daher ein Bild des strukturellen Aufbaues der natürlichen Pflanzenfasern. Den Vorgang bezeichnet man nach der auffallendsten Erscheinung allgemein als Kugelumquellung (Abb. 22). Die Primärwand als äußerste Schicht der isolierten Faser wird durch den Druck der quellenden Cellulose gesprengt und umgibt die Faser als kräftiges Band. Die Außenschicht S_1 ist schwer quellbar und schnürt über kürzere oder längere Abschnitte die Faser ein. Zwischen diesen Teilen quillt die Sekundärwand S_2 in Form wohlgebildeter Kugeln auf. Im Innern der Faser erkennt man die schwer quellbare Tertiärwand als feinen Schlauch. Auf dem vorliegenden Bild wurde sie durch die gequollenen Kugeln hindurch nach außen geschoben.

Die verschiedenen Wandschichten können beim Quellen durch das von BUCHER⁵ entwickelte Verfahren der differenzierenden Färbung mit Viktoriablau B nachgewiesen und zugeordnet werden. Die Primärwand erscheint dabei blau, die Außenschicht der Sekundärwand S_1 und die Sekundärwand S_2 sind rot und die Tertiärwand ist blau gefärbt. Die Differenzierung beruht auf einem Indikatoreffekt. Der Farbstoff schlägt in alkalischem Medium von blau nach rot um. Durch besondere Affinitäten ist er an die Substanz der Tertiärwand und der Primärwand gebunden und bleibt dadurch unter bestimmten Voraussetzungen der Einwirkung des alkalischen Mediums entzogen. Es kann sich dabei um eine Fixierung durch Carboxylgruppen der Hemicellulosen oder Polyuronsäuren handeln. Während des Aufschlusses können diese Stoffe gelöst werden; die Blaufärbung verliert dann an Intensität und verschwindet schließlich ganz, obgleich die Anwesenheit der Wandteile auf Grund ihrer Morphologie noch zu erkennen ist.

Es ist jetzt zu zeigen, wie durch Anwendung der besprochenen Verfahren Einblick in das topochemische Geschehen beim Holzaufschluß erhalten werden kann.

Die Mittellamelle beim Holzaufschluß

Beim Aufschluß des Holzes wird der Verband des Holzgewebes gelöst und in Einzelfasern zerlegt. Den Vorgang bezeichnet man als Mazeration oder Defibrierung. Offensichtlich ist der chemische Angriff zu einem wesentlichen Teil auf das die Zellen verbindende Material, die interzelluläre Substanz oder Mittellamelle, gerichtet.

Die Mittellamelle liegt als sehr feine, lichtmikroskopisch kaum auflösbare Schicht zwischen den Fasern. In den Ecken, wo mehrere Zellen zusammenstoßen, nimmt sie einen breiteren Raum ein, indem sie Zwickel bildet.

Die Mittellamelle ist optisch isotrop, und elektronenmikroskopische Strukturuntersuchungen¹ ergaben, daß

die Schicht als völlig amorph zu betrachten ist. Die Mittellamelle enthält Pektinstoffe (Polyuronide), die besonders in unverholzten Geweben durch spezifische Färbung nachweisbar sind. Bei den verholzten Pflanzen ist die Hauptmenge des Lignins in der Mittelschicht (Mittellamelle und Primärwand) eingelagert^{7, 26}.

Beim Aufschluß von Querschnitten mit Calciumbisulfitlösung traten die ersten mikroskopisch sichtbaren Veränderungen an der Mittellamelle auf (Abb. 6). Die Interzellularsubstanz quillt zwischen den Faserwänden auf. Dies ist besonders an den in radialer Richtung laufenden Lamellen zu bemerken, während die tangentialseitige Faserverbindung eng geschlossen bleibt. Es wird auch Substanz ausgelöst, und zwischen den Fasern bilden sich Rinnen, bis mit fortschreitender Reaktion sichtbare Lücken entstehen. Das Gewebe bleibt durch resistenteres Lignin in den Zwickeln zunächst noch verbunden (Abb. 7). Bis zur vollständigen Delignierung der Mittellamelle behalten die Faserwände ihre ursprüngliche starre polygonale Querschnittsform. Unter Anwendung einer leichten mechanischen Beanspruchung lassen sich dann die einzelnen Zellen trennen (Abb. 8). Erst gegen Ende der Delignierung beginnen die Wände

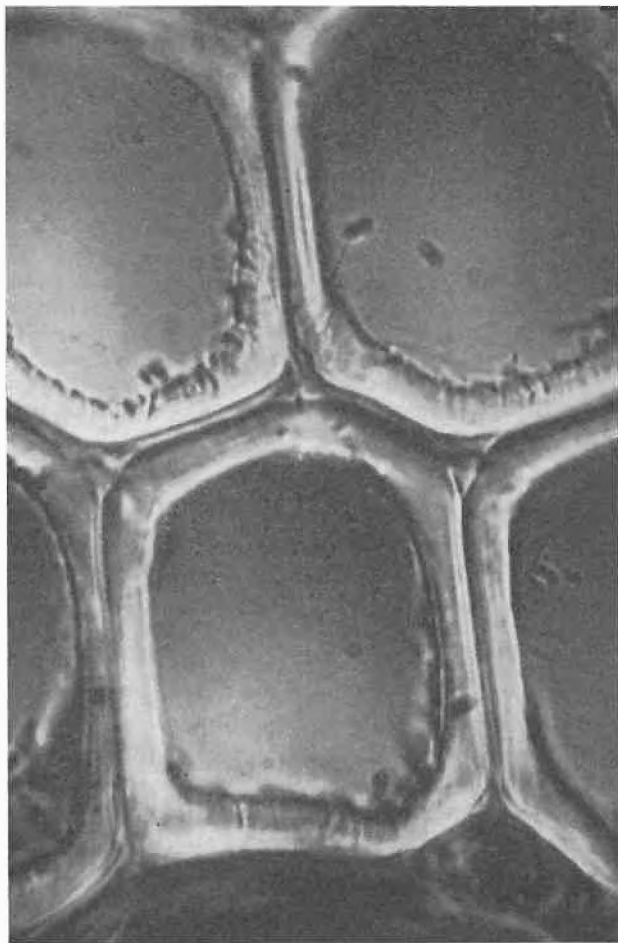


Abb. 6. Querschnitt durch Fichtenholz. Quellen der Mittellamelle beim Aufschluß mit Calciumbisulfit. 1600 ×

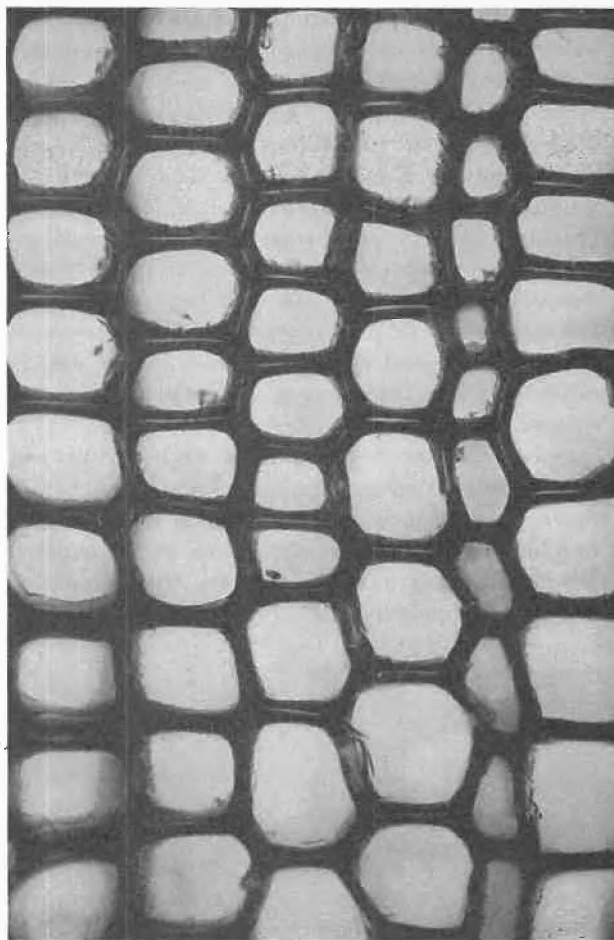


Abb. 7. Mittellamelle gelöst, Verbindung der Zellen durch ungelöstes Material an den Ecken der Fasern. 360 ×

ihre Stabilität zu verlieren; sie falten sich ein und fallen zusammen.

Wir zogen aus diesen Beobachtungen den Schluß, daß die *Reaktionsgeschwindigkeit* für die Delignierung der Mittellamelle größer sein muß als beim Herauslösen der Inkrusten und daß das Lignin in den Interzellularen (Zwickeln) und in den Ecken der Fasern eine dichtere Struktur haben muß⁷.

Die Primärwand

Die Primärwand wird in der Pflanzenhistologie oft mit der Mittellamelle zusammengezogen und die Kombination als Mittelschicht (*compound middle lamella*) bezeichnet. Wir haben hierin einen Hinweis, daß es nicht immer leicht fällt, eine bestimmte Einteilung und Zuordnung einzuhalten. Strukturell sind denn auch Mittellamelle und Primärwand ganz verschieden beschaffen. Im Gegensatz zur amorphen Substanz der Mittellamelle besteht die Primärwand aus einem netzförmig gelagerten System cellulosischer Mikrofibrillen. Die Primärwand gehört als äußere Begrenzungsschicht individuell zur Einzelfaser. Wenn sie auch oft bei der Mazeration angegriffen oder sogar zerstört wird, so ist sie bei der

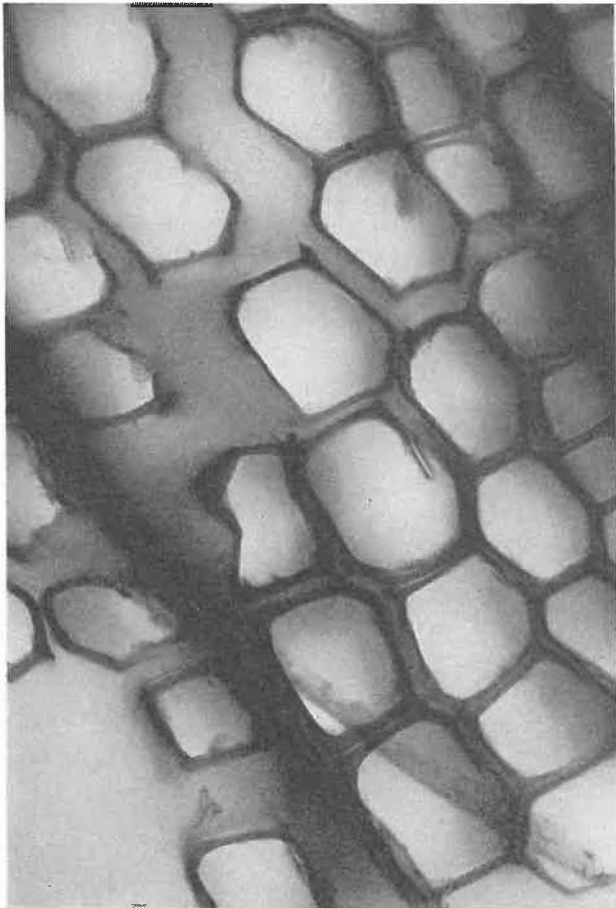


Abb. 8. Trennen des Gewebes in einzelne Fasern, die ihre ursprüngliche Form behalten. 360 ×

Untersuchung topochemischer Vorgänge jedenfalls der Zellwand zuzuordnen und nicht als Teil der Mittelschicht zu betrachten.

Die Primärwand läßt sich leicht durch Färbung mit Viktoriablau B und partielles Quellen neben der Außenschicht S_1 nachweisen. Die Primärwand erscheint als blaugefärbte Mantelschicht (Abb. 9) deutlich differenziert von der rotgefärbten Sekundärwand (vgl. auch nächsten Abschnitt zu S_1). Die hier gezeigte Faser wurde mit verhältnismäßig *stark saurer* Chloritlösung ($pH\ 3,0$) mazeriert. Die Primärwand ist längs und quer eingerissen, und einzelne Stücke sind abgesprungen. Die Schädigung ist auf einen hydrolytischen (und oxydativen?) Angriff durch die sauren Lösungen und anschließenden Abbau durch Alkalien (alkalisches Quellmittel) zurückzuführen. *Kombinierte Säure-Alkali-Behandlung* hat stets eine *stärkere* Schädigung der Holzpolyosen zur Folge. Dies darf man nicht übersehen, wenn durch saure Verfahren behandelte Zellstoff-Fasern nach der Methode der alkalischen Quellung untersucht werden. Nach *alkalischem* Aufschluß erscheint die Primärwand beim Quellen unbeschädigt als kräftiges Band, ähnlich wie bei schonendem Chloritaufschluß (Abb. 22). Nach *saurem* Aufschluß dagegen wird sie beim Quellen stark angegriffen und rasch aufgelöst.

An Querschnitten durch Holz war eine Beobachtung des Verhaltens der Primärwand beim Aufschluß nicht möglich. Sie ist schwach doppelbrechend und konnte infolge Überstrahlung neben der Außenschicht der Sekundärwand nicht erkannt werden.

Die Außenschicht der Sekundärwand (Übergangslamelle) S_1

In der sekundären Wandverdickung wurden von L. DIPPEL⁹ auf Grund der Doppelbrechungserscheinungen an Holzquerschnitten drei Schichten unterschieden. Man bezeichnet sie als Außenschicht, zentrale Schicht und Innenschicht der Sekundärwand (oder Tertiärwand). Die Außenschicht und die Innenschicht sind stark doppelbrechend. In ihnen liegen die Mizellarstränge mehr transversal zur Faserachse. Die zentrale Schicht läßt keine oder nur schwache Doppelbrechung erkennen; in ihr laufen die Mikrofibrillen steil in Richtung der Faserachse (Abb. 10).

Besonders auffallend ist die intensive Doppelbrechung der Außenschicht S_1 ; sie kann als deren besonderes Merkmal bezeichnet und zur Beurteilung der Vorgänge beim Holzaufschluß herangezogen werden. Es muß dabei

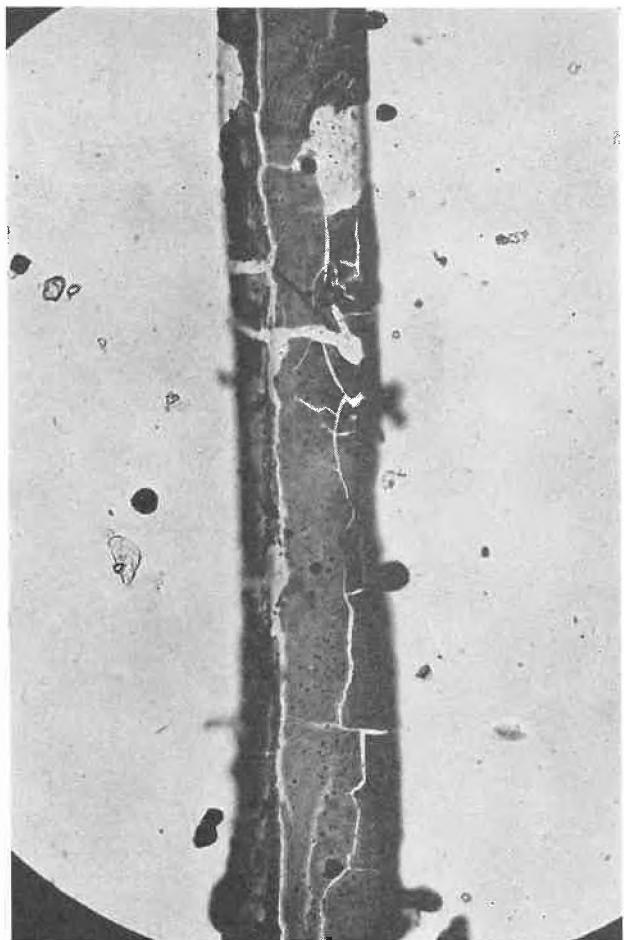


Abb. 9. Primärwand als Mantelschicht der isolierten Faser. Durch Holzaufschluß teilweise angegriffen. 360 ×

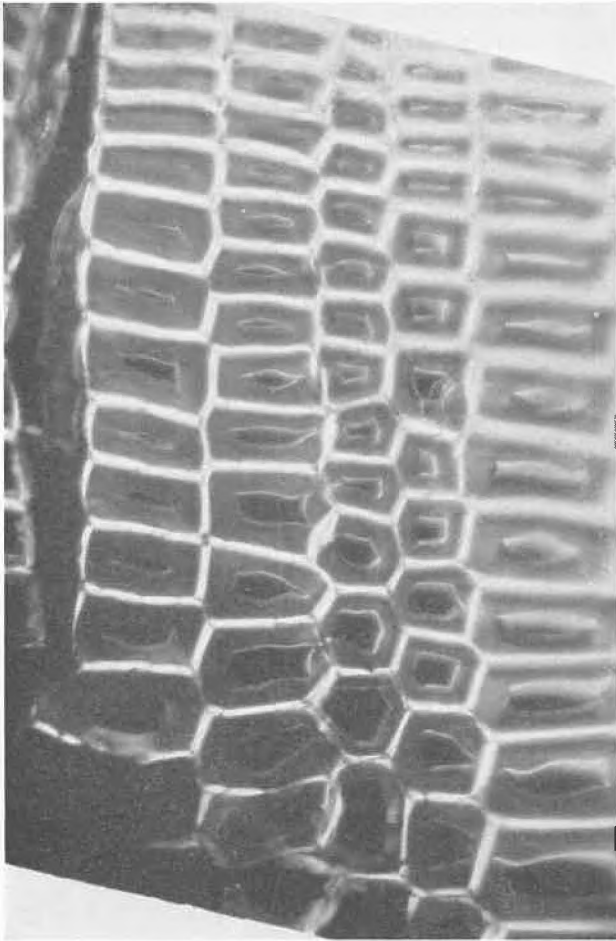


Abb. 10. Sekundäre Wandverdickung zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern; Doppelbrechung der Außenschicht und der Tertiärwand. 360 $\times$

beachtet werden, daß infolge Lichtstreuung in den Faserwänden erhebliche Überstrahlungen auftreten können.

Die Außenschicht zeigte eine bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen alle Aufschlußmittel. Beim Mazерieren mit schwach saurer Lösung von Natriumchlorit blieb die intensive Doppelbrechung bis gegen Schluß der Delignierung und bis zur Trennung in Einzelfasern bestehen.

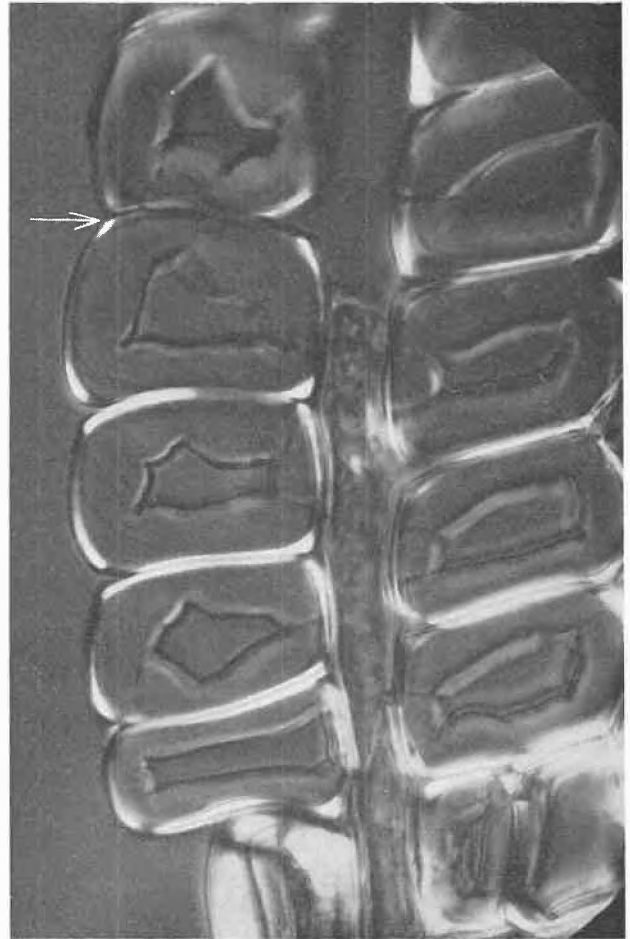


Abb. 12. Beim Trennen der Fasern nimmt die Doppelbrechung der Außenschicht ab ($\uparrow$). 720 $\times$

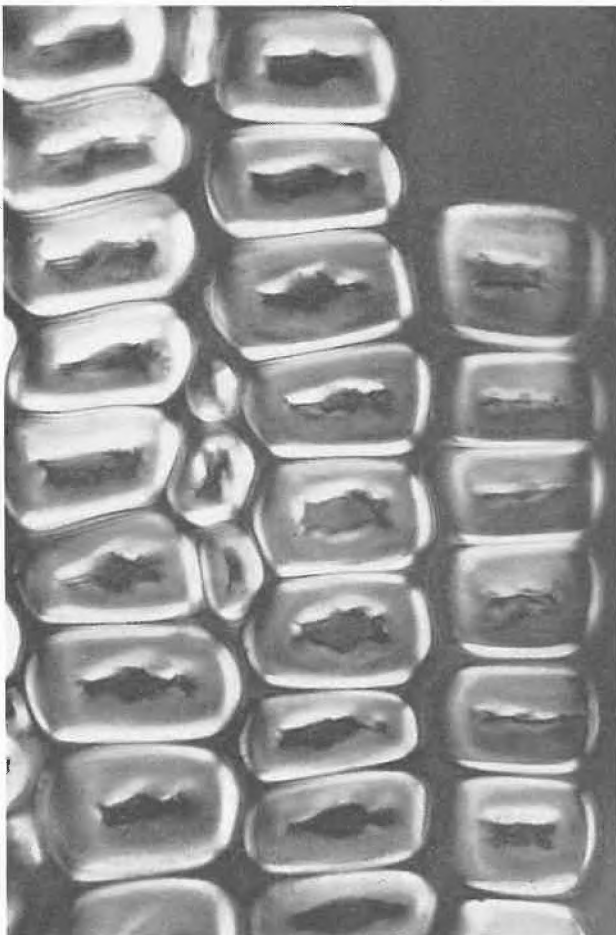


Abb. 11 zeigt ein solches Präparat. Die dunklen Unterbrechungen in den Ecken geben die Lage der Schwingungsebenen an. Beim Drehen des Präparates leuchteten auch die Ecken hell auf.

Sobald die Delignierung soweit fortgeschritten war, daß eine Trennung der Fasern erfolgte, nahm die Intensität der Doppelbrechung der Außenschicht erheblich ab. Dieses Stadium ist in Abb. 12 zu sehen. Überall, wo

Abb. 11. Mazeration eines Querschnittes durch Fichtenholz; die doppelbrechende Außenschicht ist völlig unbeschädigt. 720 $\times$

Abb. 13. Vollständige Mazeration, bevorzugte Trennung der Zellen in radialer Richtung; Doppelbrechung der Außenschicht sehr schwach. 720 $\times$

die Zellen im Begriff sind, sich voneinander zu lösen, verschwindet die Doppelbrechung. Nach vollständiger Trennung erkennt man sie nur noch als feinen, meist etwas unscharfen Saum an der äußeren Fasergrenze (Abb. 13). Diese Beobachtung zeigt, daß durch die Mazeration die strenge Strukturordnung, die zur kräftigen und breiten Interferenz der Lichtwellen in der Außenschicht beiträgt, zum Teil gestört oder aufgelöst worden ist. Keineswegs aber wurde hierbei die Außenschicht entfernt. Sie begrenzt die Faser scharf nach außen und weist eine beachtliche Form- und Quellungsstabilität auf. Die Sekundärwand S_2 dagegen zeigt mit zunehmender Delignierung nach dem Lumen hin eine merkliche Aufquellung.

Die Beobachtungen über eine partielle Veränderung der Struktur der Außenschicht beim Mazerieren stützen die Befunde, wonach S_1 zweischichtig gebaut wäre und aus Lamellen mit einer gröberen und einer feineren Struktur von Mikrofibrillen bestehen würde^{10, 30, 39}. Bei der Behandlung von Fichtenholzquerschnitten mit Schwefelsäure und Natronlauge erwies sich die Außenschicht stabil gegen starke Säuren und Alkalien. Eine Veränderung der intensiven Doppelbrechung erfolgte nicht. Hingegen konnten interessante Beobachtungen über einen spezifisch lokalisierten Angriff gemacht werden, wenn eine kombinierte Behandlung mit Säure und Alkali vorgenommen wird, wie sie beim Lösen der Hemicellulosen aus Zellstoffen zur Anwendung kommt: Holzproben wurden nacheinander je 60 min in 58prozentige Schwefelsäure bei 20°C, 18prozentige Natronlauge bei 55°C, 4prozentige Natronlauge bei 20°C eingelegt und anschließend Schnitte hergestellt. Auf den tangential gelegenen Mittellamellen waren im mikroskopischen Hellfeld dunkle punktförmige Angriffsstellen zwischen den Fasern zu beobachten. Im polarisierten Licht erwies es sich, daß die Außenschicht an diesen Stellen scharf unterbrochen ist (Abb. 14). Zwischen zwei Fasern traten jeweils ein bis drei solcher Unterbrechungen auf. In der Sekundärwand hatten sie keine Fortsetzung. An diesen Stellen muß in den äußeren Wandschichten hydrolysierbare und lösliche Substanz (Hemicellulosen) lokalisiert sein. Es konnte noch nicht aufgeklärt werden, ob es sich um porenähnliche Durchsetzungen handelt (Plasmodesmen), die in der Schnittebene liegen, oder um Schwächelinien in longitudinaler Richtung. Bei energischer Wirkung der Chemikalien wurden von den Angriffsstellen aus größere Teile der Außenschicht aufgelöst und zerstört (Abb. 15).

Die unterschiedlichen Phänomene beim Quellen von Fasern in Kupferoxydammoniak können in Zusammenhang mit der hier gezeigten lokalen Schwächung der

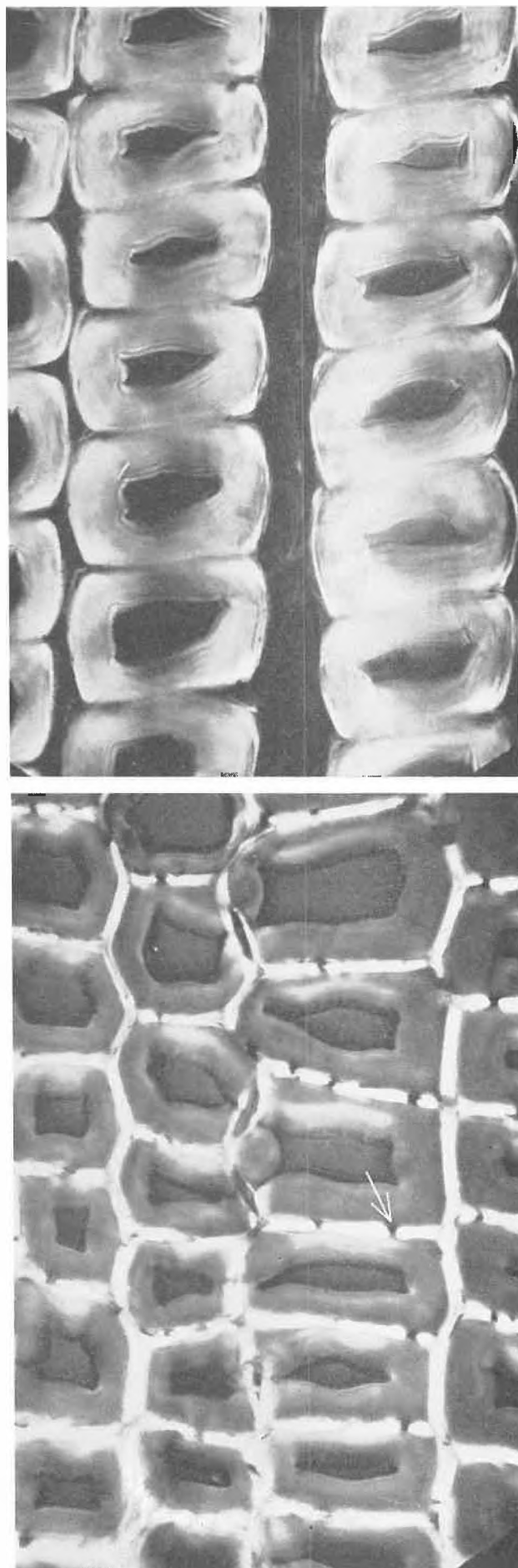


Abb. 14. Partieller Angriff der Außenschicht durch kombinierte Säure/Alkali-Behandlung; Holzschnitt zwischen gekreuzten Nicols. 720 $\times$

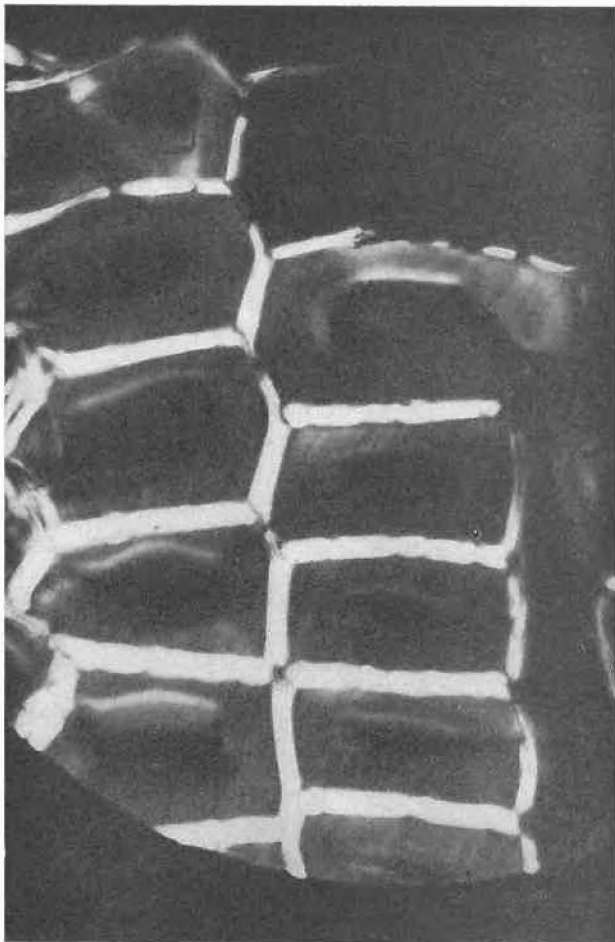


Abb. 15. Außenschicht nach Behandlung mit 58prozentiger Schwefelsäure und 18prozentiger Natronlauge teilweise zerstört. 720 ×

Außenschicht durch die chemische Vorbehandlung (Aufschluß und Bleichen) gebracht werden: Manchmal bleibt die Kugelquellung aus, die Außenschicht löst sich in Form eines Bandes ab, und die Sekundärwand quillt formlos auf (Abb. 23).

Auf Grund der vorliegenden Beobachtungen kann man schließen, daß – je nach Art der chemischen Behandlung (saure, alkalische oder kombinierte Agenzien) – bedeutende topochemische Unterschiede des Angriffes auf der Außenschicht der Sekundärwand bestehen, die eine verschiedenartige Schwächung zur Folge haben müssen.

Die Sekundärwand S₂

P.W. LANGE²⁶ fand eine erhebliche Durchlässigkeit der sekundären Wand für ultraviolettes Licht. Aus UV-Adsorptionsmessungen an mikroskopischen Schnitten berechnete er einen starken integralen Abfall des Ligningehaltes von der Mittelschicht nach dem Lumen. Aus Aufschlußversuchen an Querschnitten kann demgegenüber geschlossen werden, daß in der sekundären Wand immerhin merkliche Mengen Lignin inkrustiert sind, daß aber das Lignin in heterogener Verteilung lokal konzentriert erscheint:

Abb. 8: Bis zur Trennung in Einzelfasern behalten die Wände ihre Formstabilität. Die sekundäre Wand ist durch inkrustiertes Lignin, das nur langsam herausgelöst wird, versteift. Die Entfernung des Lignins aus der Sekundärwand erfolgt ungleichförmig, und es bilden sich zufolge der topochemischen Differenzierung im Verlauf des Aufschlusses neue Diskontinuitäten innerhalb der Faserwand. Auf Abb. 16 sind in den Ecken solche Unterschiede der Inkrustierung der Zellwand zu sehen. Sie zeigen sich auch in Form einer feinen Lamellierung der Faserwand, die beim leichten Anquellen der Fasern deutlich in Erscheinung tritt (Abb. 17). Eine ähnliche Lamellierung fanden PH. TRAYNARD und Mitarbeiter bei Querschnitten einer Anzahl Laubhölzer. Durch verschiedene chemische Umsetzungen konnte gezeigt werden, daß es sich hierbei um eine Einlagerung von Ligninstoffen handelt³⁸.

Mit fortschreitender Delignierung wird die Sekundärwand stark quellbar.

W. KLAUDITZ³⁸ hat die Zusammenhänge zwischen den Vorgängen beim Delignieren und der Quellbarkeit an Laubhölzern untersucht und so erklärt, daß beim Delignieren die hydrophobierende Wirkung des Lignins aufgehoben wird. Dann erfolgt eine Hydratation und Quellung der in der Zellwand eingelagerten Hemicellulosen, was eine Aufweitung des mizellaren Gefüges der Cellulosewand zur Folge hat.

Mit dieser Vorstellung können Unterschiede gedeutet werden, die sich beim alkalischen und sauren Aufschluß zeigten. Wurden Holzschnitte unter Mitwirkung von



Abb. 16. Resistente Inkrustierung in den Ecken der Sekundärwand. 1600 ×

Abb. 18. Aufschluß mit alkalischen Lösungen. Infolge starker Quellung der Sekundärwand rundet sich die äußere Faserbegrenzung aus. 720 ×

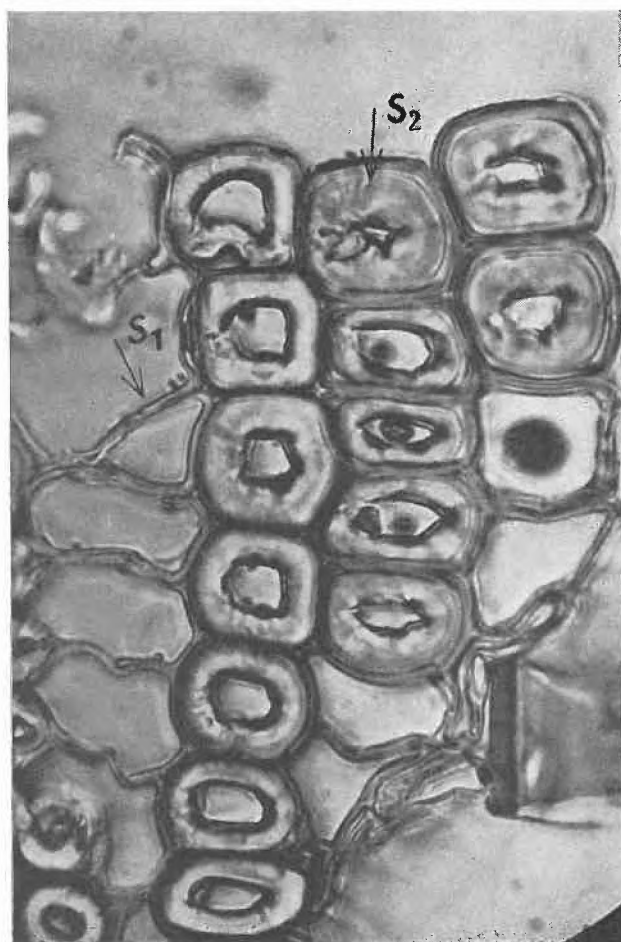
Alkali aufgeschlossen – erfolgte beispielsweise die Delignierung mit Natriumhypochlorit oder nach Vorbehandlung mit Natronlauge durch Natriumchlorit, durch schwach essigsaure Natriumchloritlösung oder einfach durch Natronlauge –, so trat stets eine erhebliche Quellung der Sekundärwand ein, das Lumen verkleinerte sich und die quellungsresistente Außenschicht wurde unter dem Quelldruck gerundet (Abb. 18). Erfolgte die Delignierung in schwach essigsaurer Natriumchloritlösung,



Abb. 17. Lamellierung der Sekundärwand durch heterogene Inkrustierung. 360 ×

deren pH im Verlauf des Aufschlusses ins alkalische Gebiet übergang, so quoll die Sekundärwand derart, daß sie sich aus dem unveränderten Gerüst der Mittelschicht und der Außenschicht S_1 (Doppelbrechung!) herauslöste (Abb. 19).

Abb. 19. Aufschluß mit Natriumchlorit in schwach essigsaurer Lösung. Quellen und Auflösen der sekundären Wand im resistenten Gerüst der Mittelschicht und der Außenschicht (doppelbrechend). 720 ×



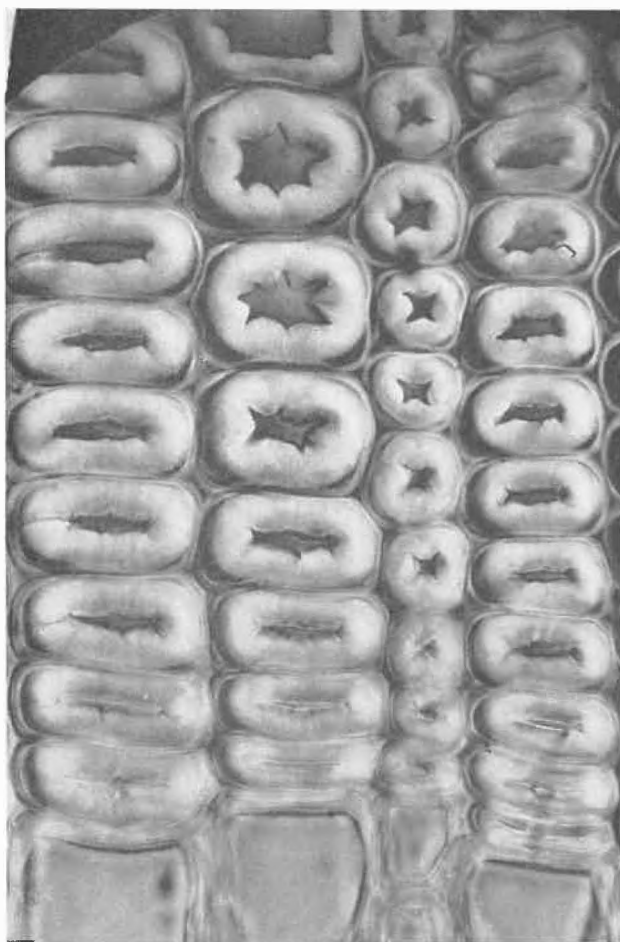


Abb. 20. Trennen der Außenschicht S_1 von der mittleren Schicht der Sekundärwand S_2 bei saurem Aufschluß. 360 $\times$

Beim Aufschluß in Gegenwart von Alkali quellen nach dem Delignieren die in der Sekundärwand eingelagerten Hemicellulosen auf und erweitern das mizellare Cellulosegerüst bis zur Dispersion.

Bei saurem Aufschluß mit Calciumbisulfit oder stark essigsaurer Natriumchloritlösung (pH 3,0) wurde verschiedentlich beobachtet, wie sich die Sekundärwand S_2 von der Außenschicht S_1 trennte (Abb. 20).

In saurem Medium werden Hemicellulosen hydrolytisch abgebaut und aus der Zellwand entfernt. Das Auslösen von Substanz hat eine Abnahme der Raumdichte der Wand zur Folge; die gequollene Sekundärwand schrumpft und löst sich von der Außenschicht ab. Möglicherweise sind auch hydrolysierbare Hemicellulosen zwischen Außenschicht und Sekundärwand lokal angereichert.

Die beschriebenen Quellungserscheinungen der Sekundärwand S_2 wurden beim Aufschluß von Querschnitten beobachtet. Hierbei ist die inkrustierte Wandschicht, von der Stirnseite her, unmittelbar zugänglich für die Delignierung. Beim Aufschluß von Holzproben und nachheriger Schnittanfertigung sind die Phänomene weniger deutlich ausgeprägt. Die Delignierung erfolgt hierbei vom Lumen her durch die Tertiärwand hindurch.

Die Tertiärwand beim Holzaufschluß

Beim Aufschluß wird das kapillare System des Holzes von der Reaktionsflüssigkeit erfüllt. Die chemischen Umsetzungen setzen an der Grenzfläche der Faserwand gegen das Lumen ein. Die Tertiärwand erhält damit als Phasengrenze im mikrokapillaren System des Holzes für die topochemische Betrachtung eine besondere Bedeutung. In der Botanik wurde auf Grund entwicklungsgeschichtlicher Überlegungen angenommen, daß die Faserwand mit der Ablagerung der sekundären Wandverdickung ihren Abschluß gegen das Lumen fände. Es erschien unrichtig, in der Innenschicht eine besondere Wandbildung zu sehen. Wenn auch die Doppelbrechung im Querschnitt (Abb. 21) darauf hinweist, daß die Mizellarstruktur eine etwas verschiedenartige Orientierung besitzt, so konnte in der Innenschicht doch nur ein nicht besonders individualisierter Teil der Sekundärwand gesehen werden. Die in der älteren botanischen Literatur verwendete Bezeichnung als Tertiärlamelle oder Tertiärwand wurde gegenstandslos³. Auf der Suche nach näheren Erkenntnissen über die Beschaffenheit der inneren Grenzschicht der Faserwand wurde das schon beschriebene Verfahren der differenzierenden Färbung mit Viktoriablauf B gefunden, welches uns ein umfangreiches neues Beobachtungsmaterial über die morphologischen und strukturellen Eigentümlichkeiten der inneren Wandbegrenzung in die Hände gab⁵.

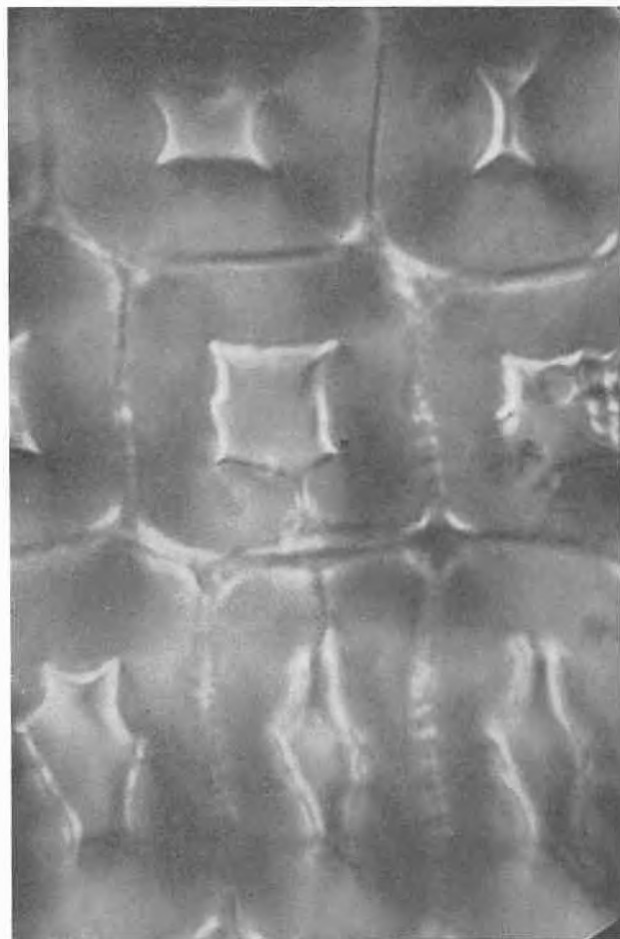


Abb. 21. Doppelbrechung der Tertiärwand (Fichte). 1600 $\times$

Abb. 23. Geschwächte Außenschicht löst sich bandförmig auf, formloses Quellen der Sekundärwand, Tertiärwand als Membran im Innern. 145 $\times$

Durch partielles Quellen der Fasern und Auflösen der Sekundärwand konnte die innerste Schicht als selbständige Membran freigelegt werden (Abb. 23). Sie ließ eine klar gezeichnete Schraubenstruktur mit meist links-schraubender Windung erkennen (Abb. 24). Bei Fichtenfasern wurden Steigungen von 30° (steile Schraubung)

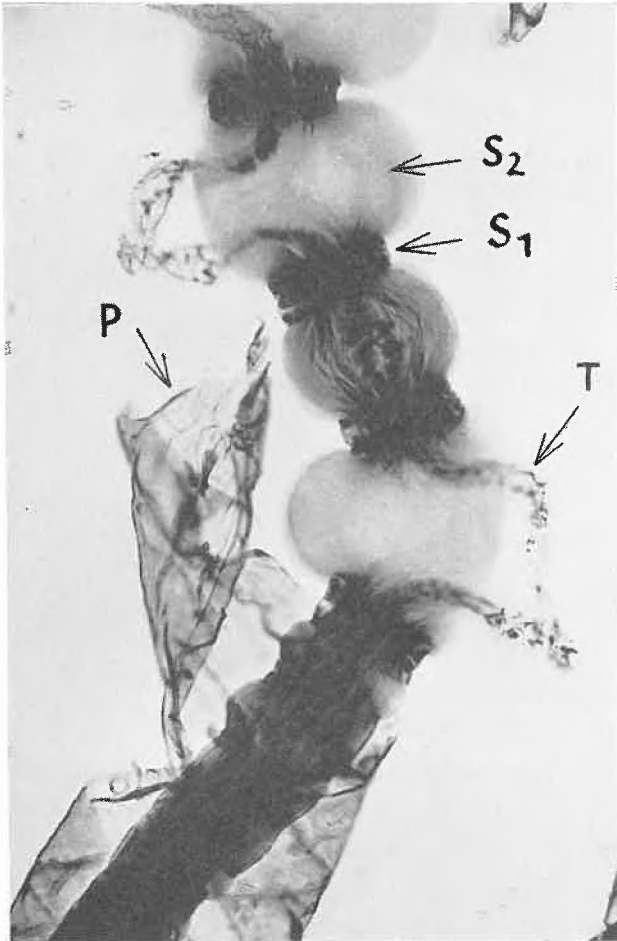
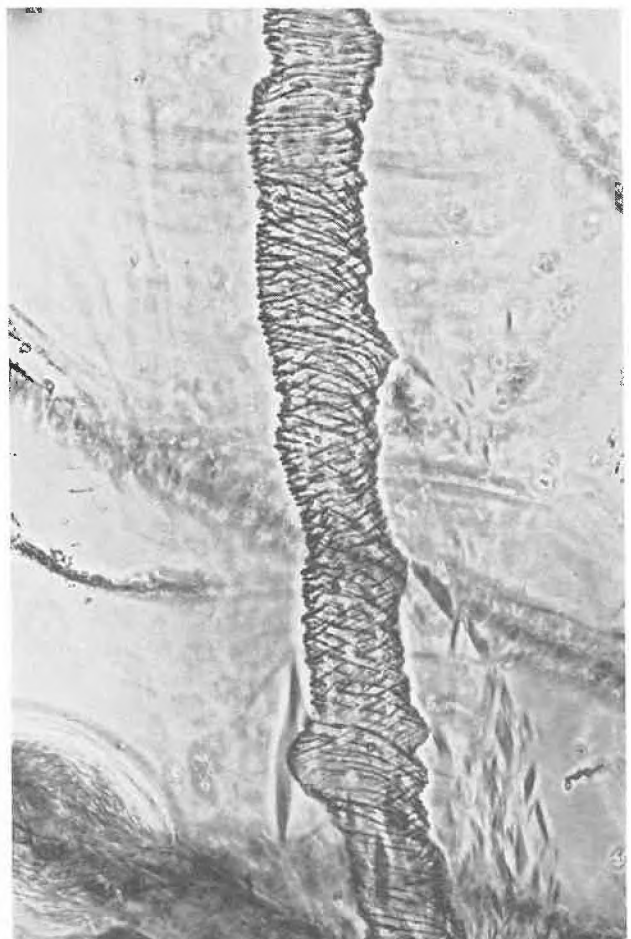
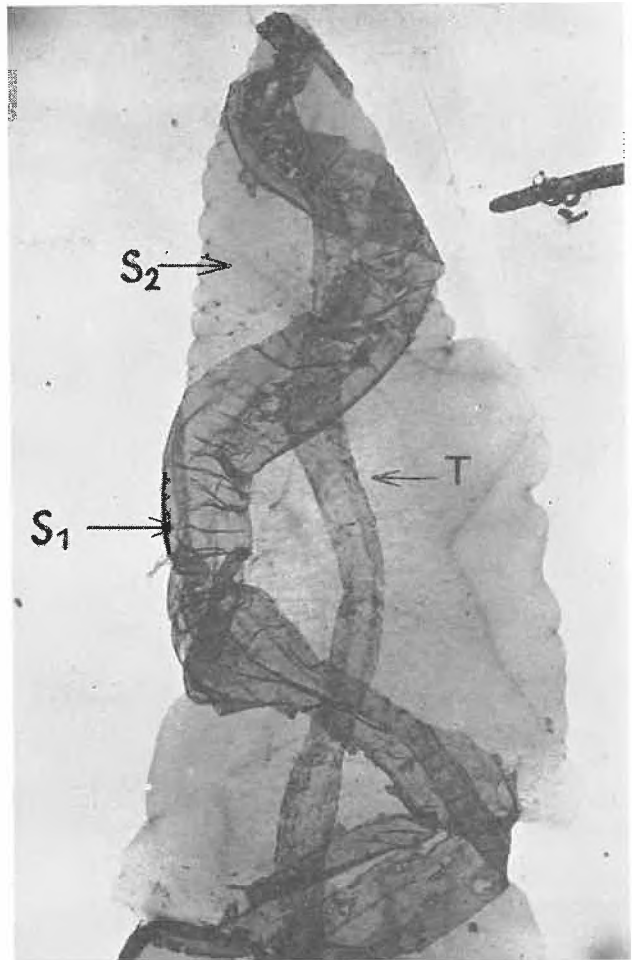


Abb. 22. Verhalten der Faserwandschichten beim Quellen: Ablösen der Primärwand als äußeres Band, Einschnürung durch Außenschicht S_1 , Kugelquellung der Sekundärwand S_2 , quellungsresistente Tertiärwand T . 360 $\times$

und 65° (flache Schraubung) zur Faserachse gefunden. Andere Nadelhölzer wiesen noch flachere Windungen auf^{5,6}. Es muß angenommen werden, daß die von der Sekundärwand verschiedene Strukturorientierung der Tertiärwand an der im Querschnitt sichtbaren Doppelbrechung der inneren Begrenzungsschicht beteiligt ist (Abb. 2). Es wurde auch erkannt, daß ausgeprägte Schraubungen mit lamellaren Bildungen kombiniert sein können⁵.

Abb. 24. Schraubenstruktur der Tertiärwand von Fichte (*Picea excelsa*). 360 $\times$



Für die physikalisch-chemische Untersuchung des Reaktionsablaufes beim Holzaufschluß ist der Nachweis, daß die Faserwand gegen das Lumen durch eine schwer quellbare Schicht mit besonderer Struktur und Eigenschaften begrenzt ist, von großer Bedeutung.

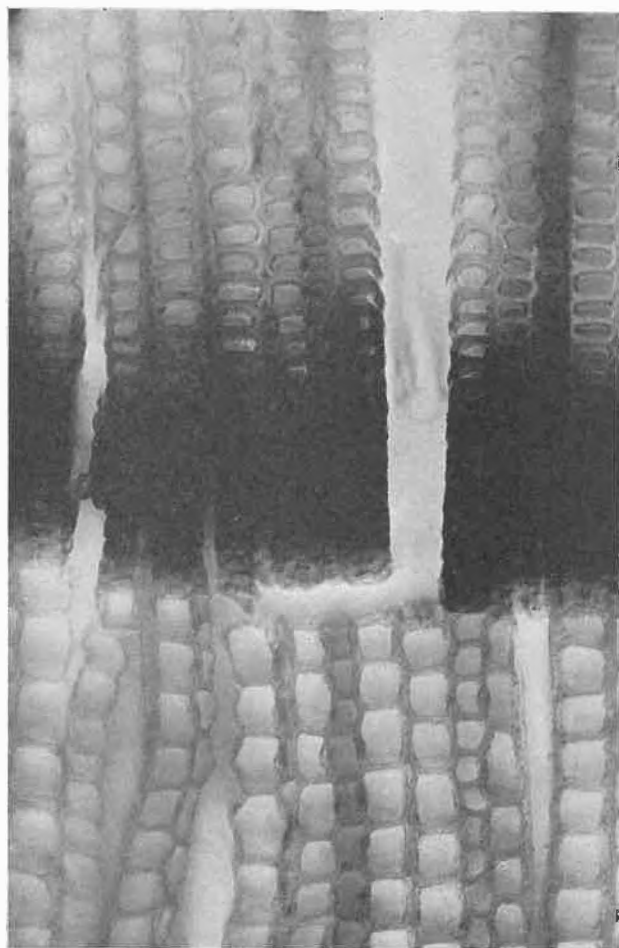


Abb. 25. Mazeration in radialen Reihen. 160 ×

Beim Studium der Delignierung beim Sulfitaufschluß kam P. W. LANGE²⁶ zur Folgerung, daß die dem Lumen zugewandte Wandschicht dem Eindringen der Kochflüssigkeit einen erheblichen Widerstand entgegensetzt, daß das Reagens bei den Tüpfeln an die Mittellamelle gelangt und daß der Aufschluß hier seinen Ausgang nimmt. Nachdem gezeigt werden konnte, daß die Tertiärwand in die Tüpfel hineinläuft und diese auskleidet⁵ und nach den hier mitgeteilten Beobachtungen über den topochemischen Verlauf des Holzaufschlusses muß man annehmen, die Kochflüssigkeit diffundiere auch durch die Tertiärwand. Die Permeabilität der Tertiärwand ist aber jedenfalls beschränkt, und es dürfte vor allem das Herauslösen der Reaktionsprodukte mit höherem Molekulargewicht (Kohlehydrate, Ligninsulfonsäure) einem erheblichen Diffusionswiderstand begegnen. Die durch die chemische Umsetzung löslich gewordenen Inkrusten

diffundieren aus dem Faserinnern, d. h. aus den zwischenmizellaren Räumen, in die umgebende Flüssigkeit. Sie müssen dabei die Faseroberfläche passieren. Nach der Diffusionstheorie von NERNST ist der osmotische Druck der bewegten Teilchen als treibende Kraft zur Diffusion anzusehen, und es muß sich ein Konzentrationsgefälle beidseitig der Grenzfläche einstellen, damit überhaupt Diffusion stattfindet (FICKSches Gesetz), andernfalls würden die gelösten Inkrusten in den intermizellaren Räumen liegen bleiben, und der Weg für frisches Aufschlußmittel wäre blockiert. Die Bedeutung der Tertiärwand als Phasengrenzfläche zwischen Zellwand und Flüssigkeit für die Kinetik der Diffusion ist offensichtlich. An ihr kann sich das Konzentrationsgefälle ausbilden.

Die Tertiärwand wird ihrerseits beim Holzaufschluß mehr oder weniger angegriffen. Gut erhalten blieb sie bei Fasern, die mit essigsaurer Natriumchloritlösung aufgeschlossen waren. Sowohl gegen Säuren wie auch gegen Alkali zeigt sie eine gewisse Resistenz⁵. MEIER und YLLNER³¹ fanden, daß die Tertiärwand in vorhydrolysierten Sulfatzellstoffen zerstört ist; aber auch bei gebleichten Sulfitzellstoffen erscheint sie erheblich abgebaut. Die Tertiärwand wird durch alle Verfahren angegriffen, bei denen auf eine säurehydrolytische Spaltung (Vorhydrolyse, saurer Aufschluß) eine alkalische Behandlung (Hypochloritbleiche, alkalischer Aufschluß, Veredlung) folgt. Aus diesem Grunde ist auch die Tertiärwand bei sauer aufgeschlossenen Zellstoffen mit dem Verfahren der alkalischen Quellung schlecht zu beobachten, während sie bei reiner Säurequellung (Schwefelsäure) doch eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegenüber starken Säuren erkennen läßt.

Topochemische Kinetik des Holzaufschlusses

Das topochemische Geschehen beim Holzaufschluß kann in zwei Vorgänge unterteilt werden:

- Delignieren und Lösen der Mittellamelle
- Entfernen der Inkrusten aus der Zellwand

Beide Reaktionen laufen nebeneinander, und die Folge der eintretenden morphologischen Veränderungen wird vom Verhältnis der Umsetzungsgeschwindigkeit an den verschiedenen Strukturorten bestimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Diffusion sowie durch Sorptions- und Desorptionsvorgänge maßgebend beeinflusst³². Durch Auslösen hydrophober Substanzen, Aufquellen hydrophilen Materials und Abbau einzelner Strukturbestandteile verändert sich die Permeabilität der verholzten Membranen während ihrer pseudomorphon Umwandlung in Cellulose fortlaufend. Der komplexe chemische Bau der Holzsubstanzen und die Verschiedenartigkeit der Aufschlußmittel und Aufschlußbedingungen bedingen eine bedeutende Varietät der topochemischen Umsetzungen. Es besteht kein einfaches Schema des Reaktionsablaufes.

Das erste Ziel des Aufschlusses, die Mazeration der Holzgewebe in Einzelfasern, wird durch Auflösen der Mittellamelle erreicht. Betrachtet man die Mittellamelle als interzelluläre Kittsubstanz, bestehend aus Lignin und Polyuroniden, so müßten durch Auflösen dieser Stoffe die Zellen auseinanderfallen. Dies ist nun nicht der Fall, vielmehr verbleiben die Gewebe nach der Delignierung und Behandlung mit Natronlauge noch in geschlossenem Verband. DADSWELL und ELLIS⁸ schlossen daraus auf das Vorhandensein von Bindungen durch ligninfremde und nichtpolyuronidische Stoffe, die gleich widerstandsfähig wie hochmolekulare Cellulose sein müßten. Später kamen WARDROP und DADSWELL zur Auffassung, daß der Zusammenhalt delignierter Fasern rein mechanisch durch Adhäsionskräfte erfolge⁴⁰.

Bei der schonenden Delignierung mit essigsaurer Natriumchloritlösung hat sich gezeigt, daß das Lignin verhältnismäßig langsam gelöst wird und das Holz allmählich in Holocellulose übergeht, ohne daß eine Mazeration der Zellen eintritt. Versuchsweise wurde Holz während 1 bis 3 Stunden mit 80prozentiger Monochloressigsäure gekocht (104°C). Nach längerer Behandlung hatten sich Holz und Lösung dunkel verfärbt; in der Lösung konnten verschiedene Zucker nachgewiesen werden, und eine partielle Delignierung hatte stattgefunden, aber eine Mazeration in Cellulosefasern konnte nicht erzielt werden. Schloß man aber Holzproben, die nur kurze Zeit mit wasserhaltiger Monochloressigsäure behandelt waren, mit essigsaurer Natriumchloritlösung auf, so erfolgte sehr rasch die Delignierung zu völlig weißer Holocellulose. Die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit der Delignierung durch essigsäure Natriumchloritlösung ohne und nach Vorbehandlung mit Monochloressigsäure lassen darauf schließen, daß das Lignin chemisch an Kohlehydrate gebunden ist, und zwar in ähnlicher Weise in der Zellwand wie in der Mittellamelle. Wird die Bindung vor dem Aufschluß hydrolytisch gespalten, so erfolgt die Delignierung durch Chloritlösung mit bedeutend größerer Geschwindigkeit.

Verschiedentlich wurde beobachtet, daß die Mazeration der Fasern bevorzugt in radialer Richtung einsetzt (Abb. 25). LANGE²⁶ erklärte den Vorgang damit, daß die Hoftüpfel in den radialen Wänden liegen und die Aufschlußmittel nur durch die Hoftüpfel an die Mittellamelle gelangen können. Die Fasertrennung müßte in diesem Fall zuerst bei den Hoftüpfeln einsetzen. Auf Grund von Beobachtungen an einer großen Zahl von Präparaten war dagegen festzustellen, daß die Mazeration nur selten ihren Ausgang an der Mittellamelle bei den Hoftüpfeln nimmt. Obgleich die Delignierung der Zellwände im Herbstholz bedeutend langsamer fortschreitet als im Frühholz und die radialen Hoftüpfel fast gänzlich fehlen, beginnt die radiale Zelltrennung zuerst im Herbstholz (Abb. 25). Die Tüpfelstruktur scheint eher eine besondere Zähigkeit der Wandstruktur zu bedingen, die sich auch auf die chemische und mechanische Stabilität der Tüpfelzone auswirkt^{6, 7}.

Die Erscheinung der bevorzugten Mazeration in radialer Richtung ist besonders deutlich beim Aufschluß mit essigsaurer Chloritlösung zu sehen²⁰.

Bei anderen Aufschlußverfahren tritt sie zwar auch auf, aber weniger ausgeprägt. Diese Abhängigkeit der Radialspaltung vom angewendeten Aufschlußverfahren zeigt, daß innerhalb der Mittellamelle chemische Bindungen zu den Zellwänden bestehen, die in den radialen Mittellamellen leichter hydrolysierbar oder in geringerer Zahl vorhanden sein müssen als in den tangentialen Mittellamellen.

Eine Erklärung für die biochemische Verschiedenheit der Mittellamelle in radialer und tangentialer Richtung finden wir in den Vorgängen bei der Bildung des Holzgewebes. Der Zellzuwachs geschieht durch Zellteilung. Wie sich aus den Dimensionsänderungen des Holzstammes beim Dickenwachstum leicht berechnen läßt, muß die Teilung zur Hauptsache in radialer Richtung erfolgen; die Zunahme der Zellreihen in tangentialer Richtung ist demgegenüber ganz unbedeutend. Die radiale Zellreihe stellt danach von vorneherein eine biogenetische Einheit dar, und es ist verständlich, daß der Zusammenhang innerhalb der radialen Reihe enger ist als die tangentialle Verbindung zwischen den Reihen.

Grenzen der Untersuchung topochemischer Vorgänge beim Holzaufschluß

Als biologischer Organismus stellt das Holz ein kompliziertes System verschiedener Strukturen dar, an deren Aufbau verschiedenartige hochmolekulare Stoffe beteiligt sind. Wir können diese Stoffe nur nach dem summarischen Verfahren der Chemie identifizieren und beschreiben, indem wir ausreichende Mengen gleichartigen Materials isolieren und rein darstellen, um auf Grund chemischer und physikalischer Untersuchungen Angaben über deren molekulare Konstitution machen zu können. Andererseits müssen wir die diskontinuierliche Struktur des Holzes in Betracht ziehen. Wir haben Strukturdiskontinuitäten im amikroskopischen, submikroskopischen und mikroskopischen Bereich, die eine möglichst weitgehende Auflösung der Strukturbetrachtung verlangen. Es besteht aber sozusagen eine «Unbestimmtheitsrelation» zwischen der chemischen und der strukturellen Untersuchung. Je genauer wir die Konstitution und damit das chemische Verhalten einer Komponente beschreiben wollen, desto unbestimmter wird die Angabe über ihre Lage in der Struktur, und je weiter wir die Struktur auflösen, desto unbestimmter wird die Aussage über die chemische Natur eines Strukturteiles. So können beispielsweise mikroskopisch noch bestimmte Substanzzuordnungen durch Färbungen erfolgen; die Aussage der elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist dagegen völlig substanzunspezifisch. Die Unbestimmtheitsrelation von Struktur und chemischer Natur der Bestandteile der Holzkörper umschreibt die Problemstellung der Topochemie des Holzes.

Zusammenfassung

Der Aufschluß von Holz zu Zellstoff wird als pseudomorphe Umwandlung nach den Gesichtspunkten der Topochemie betrachtet. Durch Delignieren des Holzes wird das Gewebe in Einzelfasern zerlegt (Mazeration), und die inkrustierten Substanzen werden aus der Zellwand entfernt. Aus den morphologischen Veränderungen beim Delignieren kann auf die strukturelle Verteilung der Substanzen geschlossen werden. Für die topochemische Betrachtung wird das chemische Geschehen nach den morphologischen Gegebenheiten aufgelöst.

Der Holzkörper umschließt ein System mikroskopischer und submikroskopischer Kapillarräume, das die Reaktionsflüssigkeiten aufnimmt, wobei der Stoffaustausch durch kapillare Penetration, Diffusion, Sorption und Desorption erfolgt. Das kapillare System verändert sich im Verlauf des Aufschlusses durch Herauslösen von Substanz und durch Quellvorgänge.

Die Veränderungen der verschiedenen lamellaren Faserschichten wurden während der Delignierung morphologisch untersucht. Die morphologischen Veränderungen konnten in Zusammenhang mit der Kinetik der Substanzauflösung (Delignierung und hydrolytische Spaltung) gebracht werden. Die Mittellamelle wird bei saurem Aufschluß viel schneller deligniert als die Faserwand. Aus morphologischen Beobachtungen läßt sich schließen, daß in der Mittellamelle hydrolysierbare Zwischenfaserverbindungen bestehen müssen, die in den tangentialen Mittelschichten stärker sind als in den radialen Schichten. Ein saurer Aufschluß greift die Primärwand stark an oder baut sie ganz ab. Der gegen die Primärwand liegende Teil der Außenschicht wird ebenfalls erheblich angegriffen, wobei die starke Doppelbrechung dieses Wandteiles abnimmt oder verschwindet. Die kombinierte Behandlung mit starker Schwefelsäure und Alkali ohne Delignierung hat einen partiellen und lokalisierten Abbau der Außenschicht sowie eine stärkere Schädigung der Tertiärwand zur Folge.

Bei alkalischem Aufschluß oder schonender Delignierung quillt die Sekundärwand stark auf infolge Hydratisierung und Aufquellens der eingelagerten Holzpolyosen. Im Verlauf des sauren Aufschlusses werden die Holzpolyosen hydrolysiert und aus der Sekundärwand entfernt, was eine Schrumpfung der gequollenen Schicht zur Folge hat. Die inkrustierten Substanzen sind in der Sekundärwand mikroskopisch heterogen eingelagert. Durch die besondere Beschaffenheit der Tertiärwand wird die Delignierung der Zellwand diffusionskinetisch beeinflusst.

Literaturverzeichnis

- ¹ SARAH ASUNMAA, *Svensk Papperstidn.* 58 (1955) 308–10.
- ² I. W. BAILEY, *Forest. Products Lab. Can., Quart. Rev.* 11 (1913) 12–20; *Holz Roh- Werkstoff* 15 (1957) 210–3.
- ³ I. W. BAILEY und TH. KERR, *J. Arnold Arboretum* 18 (1937) 261–72.
- ⁴ A. L. M. BIXLER, *Paper Trade J.* 107 (1938) 29–40.
- ⁵ H. BUCHER, *Die Tertiärlamelle von Holzfasern und ihre Erscheinungsformen bei Coniferen*, Monographie, Attisholz 1953; *Assoc. Techn. Ind. Pap., Bull.* (Paris) 1955, n° 4/5, S. 95–104; *Holzforsch.* 11 (1957) 1–16, 97–102.
- ⁶ H. BUCHER, *Fundamentals of Papermaking Fibres*, British Paper and Board Makers' Association, Kenley (England) 1958.
- ⁷ H. BUCHER und L. P. WIDERKEHR, *Morphologie und Struktur von Holzfasern*, Monographie, Attisholz 1947.
- ⁸ H. E. DADSWELL und DOROTHIE J. ELLIS, *J. Council Sci. Ind. Res. (Australia)* 13 (1940) 129–37.
- ⁹ L. DIPPEL, *Das Mikroskop*, Braunschweig 1867/1869.
- ¹⁰ H. W. EMERTON und VALERIE GOLDSMITH, *Holzforsch.* 10 (1956) 108–15.
- ¹¹ W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 9 (1926) 1018–49.
- ¹² W. FEITKNECHT et al., *Helv. Chim. Acta* 20 (1937) 659; *Z. Angew. Chem.* 52 (1939) 202; *Kolloid-Z.* 92 (1940) 257, 93 (1940) 66.
- ¹³ K. FREUDENBERG et al., *Chem. Ber.* 85 (1952) 641–7; *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 11 (1954) 43–8.
- ¹⁴ K. FREUDENBERG und E. PLANKENHORN, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* 75 (1942) 857–67.
- ¹⁵ A. FREY-WYSSLING, *Protoplasma* 25 (1935) 261–300, 27 (1937) 372.
- ¹⁶ A. FREY-WYSSLING, *Die pflanzliche Zellwand*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959.
- ¹⁷ W. M. HARLOW, *Bull. N. Y. State College Forestry Syracuse Univ., Techn. Publ. Nr.* 24 (1928) 1–12.
- ¹⁸ R. O. HERZOG und B. LONDBERG, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* 57 (1924) 329–31.
- ¹⁹ G. JAYME und G. HUNGER, *Mikroskopie* 13 (1958) 24–38.
- ²⁰ G. JAYME, *Cellulosechem.* 20 (1942) 43–9.
- ²¹ G. JAYME, *Papier* 5 (1951) 244–51.
- ²² G. JAYME und K. NEUSCHÄFFER, *Makromol. Chem.* 23 (1957) 71–83; *Papier* 11 (1957) 47–51.
- ²³ TH. KERR und I. W. BAILEY, *J. Arnold Arboretum* 15 (1934) 327–49.
- ²⁴ W. KLAUDITZ, *Holzforsch.* 6 (1952) 70–82, 11 (1957) 110–6.
- ²⁵ V. KOHLSCHÜTTER, *Z. anorg. allg. Chem.* 105 (1919) 1–25; *Helv. Chim. Acta* 12 (1929) 512–29.
- ²⁶ P. W. LANGE, *Svensk Papperstidn.* 50 B (1947) (Hägglund-Sondernummer) 130–4.
- ²⁷ W. LIESE und M. FAHNENBROCK, *Holz Roh- u. Werkstoff* 10 (1957) 197–201; *Biochim. Biophysica Acta* 11 (1953) 190–8.
- ²⁸ W. LIESE und I. JOHANN, *Naturwiss.* 41 (1954) 579–81.
- ²⁹ M. LÜDTKE, *Holzforsch.* 4 (1950) 65–8.
- ³⁰ H. MEIER, *Holz Roh- u. Werkstoff* 13 (1955) 323–38; *Holzforsch.* 11 (1957) 41–6.
- ³¹ H. MEIER und S. YLLNER, *Svensk Papperstidn.* 59 (1956) 395–401.
- ³² R. O. H. RUNKEL, *Holz Roh- u. Werkstoff* 12 (1954) 226–32, 14 (1956) 424–41.
- ³³ B. G. RÄNBY, *Fundamentals of Papermaking Fibres*, British Paper and Board Makers' Association, Kenley (England) 1958.
- ³⁴ O. SAMUELSON, *Svensk Papperstidn.* 61 (1958) 531–9.
- ³⁵ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, *Z. Naturforsch.* 1 (1946) 268–80.
- ³⁶ B. SCHULZE und G. THEDEN, *Holzforsch.* 4 (1950) 79–107.
- ³⁷ F. STEMSTRUD, *Holzforsch.* 10 (1956) 69–80.
- ³⁸ PH. TRAYNARD, A. M. AYROUD, A. EYMERY, A. ROBERT und S. COLIGNY, *Assoc. Techn. Ind. Pap., Bull.* 1953, n° 6, S. 153–63; *Holzforsch.* 8 (1954) 42–6.
- ³⁹ A. B. WARDROP, *Holzforsch.* 11 (1957) 102–10.
- ⁴⁰ A. B. WARDROP und H. E. DADSWELL, *Council Sci. Ind. Res. (Australia) Bull.* 221 (1947) 5–13.
- ⁴¹ J. WEGMANN, *Textiltech.* 13 (1958) 323–35.
- ⁴² L. E. WISE, M. MURPHY und A. D'ADDIECO, *Paper Trade J.* 122 (1946) 35–43.