

HOLZ

ALS ROH- UND WERKSTOFF

23. JAHRGANG

DEZEMBER 1965

HEFT 12

Änderungen der chemischen Zusammensetzung von Holz durch thermische Behandlung

Changes in the Chemical Composition of Wood by Thermal Treatment

Von Franz Kollmann und Dietrich Fengel

Mitteilung aus dem Institut für Holzforschung und Holztechnik der Universität München

Einleitung - Aufgabenstellung - Untersuchungsmethoden - Ergebnisse - Holocellulose und Alpha-Cellulose - Hemicellulosen - Lignin - Beziehung zu den Ergebnissen der physikalischen Untersuchungen - Zusammenfassung - Schrifttum

Einleitung

Das Verhalten von Holz bei erhöhter Temperatur und die Änderungen seiner Eigenschaften dadurch wurden schon mehrfach untersucht, und zwar vorwiegend in Temperaturbereichen, in denen merkliche Eigenschaftsänderungen und Substanzverluste auftreten. Bei langer Einwirkung führen bereits Temperaturen zwischen 100 C und 200 C zu einem Gewichtsverlust, d. h. zu einer Zersetzung, die aber erst oberhalb 200 C rascher deutlich wird (Kollmann 1951). Versuche von Chorley und Ramsay (1892) zeigten nach Kenntnis der Verfasser zum ersten Mal, daß bei weiterer Erhöhung der Temperatur eine exotherme Reaktion im Holz auftritt, die unter normalen Umständen in verschiedenen Hölzern bei etwa 215 C beginnt und ihr Maximum bei 270 C erreicht (Domanský und Rendoš 1962).

Untersuchungen an Holz bei höherer Temperatureinwirkung sind von technischer Bedeutung im Zusammenhang mit der trockenen Destillation bzw. der Holzpyrolyse. Dabei entsteht eine Reihe von Erzeugnissen, wie aliphatische Säuren, Acetale, Amine, Alkohole, Aldehyde, Ester, Äther, Furan, Kohlenwasserstoffe, Ketone, Phenol u. a. m. (Goos und Reiter 1949; Goos 1952) stellte eine Liste von 213 Verbindungen zusammen, die unmittelbar oder durch Folgereaktionen gebildet werden. Die Bedeutung einiger Produkte zeigt sich an Arbeiten über Ausbeuteerhöhung durch andere Temperaturbedingungen (Ottner und Schurig 1941) oder über Verwendung von Holzabfällen zur Gewinnung von Furfural, Essigsäure, Lävulinäure und Ameisensäure (Wilcox, Harris, Sacman und Locke 1955).

Technisch wichtig sind weiterhin als thermische Reaktionen die Plastifizierung des Holzes und seine Dimensionsstabilisierung. Mit dem thermoplastischen Verhalten haben sich Runkel (1951), Runkel und Wilke (1951) sowie Runkel und Witt (1953) ausführlich befaßt. Das Plastischwerden des Holzes findet seine Anwendung bei der spanlosen Bearbeitung und der Faserstoffgewinnung (Asplund- und Masonite-Verfahren) (Asplund 1939; Böhm 1930).

Schon Temperaturen über 75 C, mehr noch über 100 C bei der Holz Trocknung verringern die Hygroskopizität des Holzes und damit sekundär seine Neigung zum Quellen

und Schwinden [Egner 1937]. In hohem Maße dimensionsstabilisiertes Holz („Staywood“) (Stamm, Burr und Kline 1946) entsteht unter geschmolzenem Metall (Luftabschluß) bei Temperaturen zwischen 120 C und 320 C. Dabei werden Hygroskopizität und Schwindung durch intermolekulare Wasserabspaltung und möglicherweise Ätherbrückenbildung herabgesetzt. Allerdings treten dabei Festigkeitsverluste auf. Die Volumenabnahme ist ungewöhnlich groß und im Mikroskop ist eine Verkleinerung der Zelllumina festzustellen (Seborg, Tarkow und Stamm 1953).

Bei der Erwärmung in einem geschlossenen System tritt ein höherer Abhangrad des Holzes ein als in einem offenen, da die Hydrolyse der Polysaccharide durch das zurückgehaltene Wasser und die Anreicherung von organischen Säuren begünstigt wird (Mitchell, Seborg und Mellett 1953; Stamm 1956). Infolge oxidativen Abbaus durch Luftsauerstoff ist die Zersetzung von Holz in Luft größer als bei Abwesenheit von Luft. Die Untersuchungen von Sandermann und Augustin (1963a, b, 1964) ergaben, daß besonders die Hemicellulosen gegen Luftsauerstoff empfindlich sind, während die Cellulose eine gewisse Stabilität aufweist. Sandermann und Augustin konnten ebenfalls nachweisen, daß die oxidierten Poly- und Monosaccharide schneller abgebaut werden als die entsprechenden nicht oxidierten Verbindungen. Nach Stamm (1956) folgt die thermische Zersetzung des Holzes einer Reaktion erster Ordnung, wobei die Hemicellulosen viermal so schnell abgebaut werden wie das Holz und die Alpha-Cellulose, und das Lignin nur einhalbfach so schnell wie das Holz (am Beispiel Douglasie).

Bei der Heißtrocknung von Hölzern im Bereich von 102 bis 105 C stellte Egner (1951) einen Verlust an Acetylgruppen von 0,1 bis 0,6% fest. Da diese Bestandteile der Zellwände sind, schließt Egner auf Änderungen des physikalisch-mechanischen Verhaltens.

In einer ausführlichen systematischen Arbeit befaßten sich Kollmann und Schneider (1963, 1964) mit der Veränderung von physikalischen und physikalisch-chemischen Holzeigenschaften bei Temperaturen bis zu 200 C. Dabei ergab sich für die trockene Wärmebehandlung folgendes: 1. Das Trockengewicht nimmt beim Erwärmen relativ stärker ab als das Trockenvolumen und die Trockendichte. Geringe Abnahmen des Trockengewichtes und der Trockendimensionen zeigen sich erst ab 100 C. Abnahmen des Trockengewichtes zwischen 23,4 und 34,5% traten dann bei Erwärmung über 48 h bei 180 C auf, wobei sich Kiefern-Splintholz als am beständigsten erwies.

Entsprechend der Abnahme des Ligningehaltes folgen Eichen- und Buchenholz. 2. Ab 100°C nahm auch das Sorptionsvermögen ab, und zwar entsprechend der Temperatursteigerung und der Behandlungsdauer. Allerdings müssen ab einer gewissen Behandlungsdauer und Temperaturschwelle Vorgänge im Holz wieder zu einem Ansteigen des Sorptionsvermögens führen. 3. Das Quellungsvermögen nahm erst nach einer Erwärmung auf 130°C bei Buchen- und Eichenholz nachweisbar ab, während Kiefernholz erst bei einer Behandlungstemperatur von 180°C Änderungen im Quellungsverhalten zeigte.

Aufgabenstellung

Im Anschluß an die Arbeit von Kollmann und Schneider [1963, 1964] sollten an thermisch behandelten Holzproben die Veränderungen in den wichtigsten Bestandteilen festgestellt und mit den physikalischen Untersuchungen verglichen werden. Die verwendeten Proben waren den Versuchsreihen zu obiger Arbeit entnommen. Die Untersuchungen beschränkten sich zunächst auf Eichenholz und Kiefern-Splintholz, die mit Temperaturen von 100°C, 130°C, 150°C und 180°C 24 h und 48 h behandelt worden waren. Bestimmt wurden jeweils der Gehalt an Holocellulose, Alpha-Cellulose, Hemicellulosen, Pentosan und Lignin.

Untersuchungsmethoden

Die Holzproben bestanden aus Klötzchen der Abmessungen 20 mm × 20 mm × 8 mm. Sie stammten aus den physikalischen Versuchsreihen zur Bestimmung der Sorptionseigenschaften; sie waren mit äußerster Sorgfalt ausgesucht und auf die einzelnen Versuchsreihen verteilt worden, so daß Schwankungen der Holzigenschaften weitgehend ausgeglichen waren. Der Wärmebehandlung ging eine Trocknung der Proben bei Raumtemperatur im Vakuum auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 0,5 bis 1% voraus. Anschließend erfolgte die Erwärmung im Trockenschrank mit den verschiedenen Temperaturen während der genannten Zeiten [Kollmann und Schneider 1964].

Für die chemische Untersuchung wurden die Klötzchen in einer Culatti-Schlagmühle zerkleinert und das Mahlgut gesiebt. Zur Analyse gelangte die Fraktion mit einer Teilchengröße bis zu 0,45 mm, wobei die gröbere Siebfraction noch einmal gemahlen und erneut ausgesiebt wurde.

Alle Werte wurden auf extraktfreies atro Holz bezogen. Dazu mußte auch der Feuchtigkeitsgehalt bestimmt werden. Nach den Untersuchungen von Kollmann und Höckele [1962] ist die Titration nach K. Fischer für die Wasserbestimmung im Holz am besten geeignet. Die Ausführung dieser Methode ist mit Hilfe eines Dead-stop-Gerätes denkbar einfach und schnell durchzuführen, so daß diese Bestimmung im Institut des erstgenannten Verfassers vorwiegend angewendet wird.

Nach einer Extraktion mit Alkohol und Äther wurden die Proben zur Bestimmung der Holocellulose mit Natriumchlorit behandelt [Jayme 1942, Wise, Murphy und D'Addieco 1946].

Die Holocellulose wurde dann mit 5%iger und 24%iger Kalilauge unter Stickstoffatmosphäre extrahiert [Wise,

Murphy und D'Addieco 1946, Wise und Ratliff 1948] und der Rückstand als Alpha-Cellulose bestimmt. Die Hemicellulosen fielen durch Alkohol- und Essigsäurezugabe im Filtrat aus. Das Verfahren von Jayme und Sarten [1941] diente zur Feststellung des Pentosangehaltes.

Die Ligninbestimmung erfolgte einmal nach der Vorschrift von Runkel und Wilke [1951] mit 72%iger Schwefelsäure und Bromwasserstoffzusatz, zum andern nach der Tappi-Methode (TAPPI-Standard 13 m - 54).

Tabelle 1. Änderung der Holzbestandteile in %, bei Eiche, nach Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen, während 24 und 48 h

	unbeh.	100°C		130°C		150°C		180°C	
		24 h	48 h	24 h	48 h	24 h	48 h	24 h	48 h
Holocellulose	73,2	74,0	73,1	72,5	68,8	61,4	58,3	44,2	28,5
α-Cellulose	40,5	40,5	41,2	40,8	41,0	38,0	41,7	29,2	17,5
Hemicellulosen	23,3	22,0	22,9	20,2	18,2	14,4	11,5	13,6	10,3
Pentosan	17,5	16,8	17,1	17,3	17,4	15,0	15,7	4,9	2,3
Lignin (TAPPI)	22,2	21,7	22,2	21,9	20,2	21,5	19,4	33,0	42,9
Lignin (Runkel)	27,2	25,0	26,6	25,1	22,1	22,0	19,5	37,4	39,9

Tabelle 2. Änderung der Holzbestandteile in %, bei Kiefer, nach Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen, während 24 und 48 h

	unbeh.	100°C		130°C		150°C		180°C	
		24 h	48 h	24 h	48 h	24 h	48 h	24 h	48 h
Holocellulose	74,3	75,0	72,5	63,9	62,0	56,4	57,0	48,6	31,0
α-Cellulose	52,2	50,0	48,0	49,3	45,3	45,4	40,8	21,0	9,6
Hemicellulosen	13,5	12,0	12,4	10,7	10,4	8,1	7,8	7,8	6,8
Pentosan	8,2	6,3	6,0	5,5	5,5	5,4	5,2	1,6	1,0
Lignin (TAPPI)	26,2	27,0	26,4	26,4	26,6	26,4	27,9	33,8	38,7
Lignin (Runkel)	26,4	27,2	27,0	26,8	27,8	27,3	28,2	36,6	40,3

Ergebnisse

Bei Betrachtung der erhaltenen Werte (Tabellen 1 und 2) sind folgende allgemeine Feststellungen zu treffen: Cellulose und Hemicellulosen nehmen mit steigender Temperatur ab, wobei bis 100°C keine oder nur geringe Änderungen auftreten (Bilder 1 bis 4). Holocellulose- und Alpha-cellulosegehalt verringern sich besonders stark bei der höchsten Temperatur von 180°C, während die Hemicellulosen, insgesamt gesehen, zwischen 150°C und 180°C nur noch eine geringe Abnahme zeigen. Der Pentosangehalt nimmt stetig ab, während der rechnerisch ermittelte Gehalt an Hexosan (mit Uronsäuren) zwischen 150°C und 180°C zum Teil sogar recht beachtlich wieder ansteigt (Bild 9). Lignin zeigt sich bis 150°C kaum verändert, nimmt aber dann um einen ansehnlichen Betrag zu.

Im allgemeinen zeigt sich ein ausgeprägter Einfluß der Behandlungsdauer erst bei 180°C. Bei den niedrigen Temperaturen ist nur ein geringer oder kaum ein Unterschied zwischen den Folgen einer Erwärmung über 24 h und 48 h festzustellen (Bilder 5 und 6).

Holocellulose und Alpha-Cellulose

Die schonende Behandlung von Holz mit Natriumchlorit, die zur Gewinnung der Holocellulose dient, ermöglicht die praktisch vollständige Erfassung des Polysaccharidanteils unter Entfernung fast des gesamten Lignins (Restlignin 2 bis 4%) [Wise und Ratliff 1948]. So spiegelt denn auch der Kurvenverlauf für den Holocellulosegehalt bei den verschiedenen Temperaturen in großen Zügen den Verlauf des Cellulose- und Hemicellulosegehaltes wieder. Nach Einwirkung von Raumtemperatur

bis 100 °C ist praktisch keine Veränderung im Holocellulosegehalt aufgetreten; nur bei einer Behandlungsdauer von 48 h ist bei Kiefernholz zwischen 20 °C und 100 °C bereits eine leichte Abnahme festzustellen (Bild 4).

Der „Celluloseanteil“ des Kiefernholzes scheint allgemein eine größere Temperaturempfindlichkeit zu be-

Alpha-Cellulosewert sinkt von ursprünglich 52,2% auf 21% nach 24 h-Behandlung (Abfall um 31,2%) bzw. auf 9,6% nach 48 h-Behandlung (Abfall um 42,6%). Der Alpha-Cellulosegehalt zeigt bereits bei 100 °C eine Abhängigkeit von der Behandlungsdauer. Die graphische Darstellung des Bildes 6 zeigt eine fast gleichmäßige

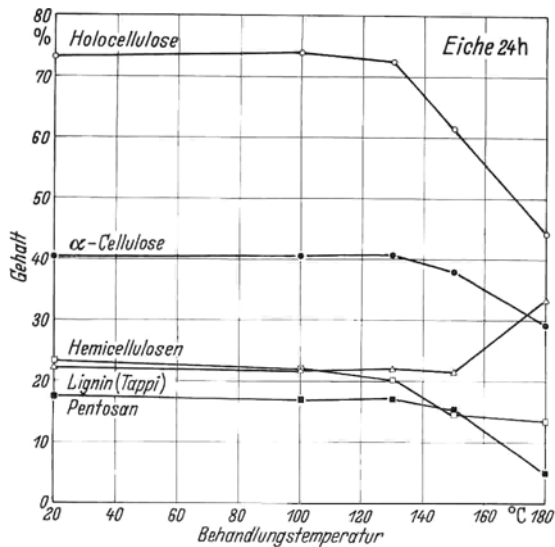


Bild 1. Gehalt an Holocellulose, Alpha-Cellulose, Hemicellulosen, Pentosan und Lignin von Eichenholz in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes bei einer Behandlungsdauer von 24 h.

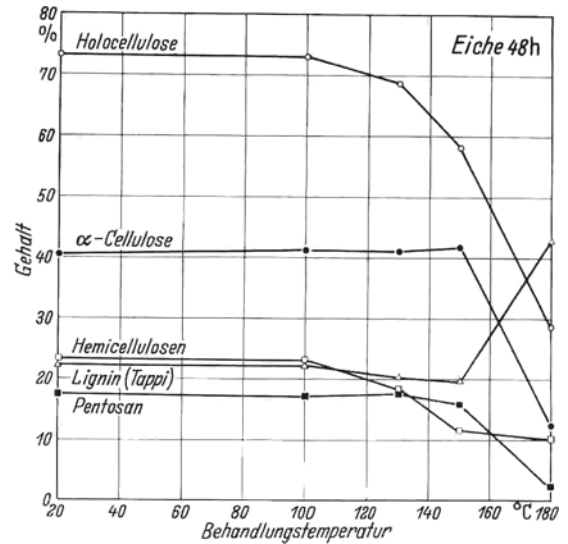


Bild 2. Gehalt an Holocellulose, Alpha-Cellulose, Hemicellulosen, Pentosan und Lignin von Eichenholz in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes bei einer Behandlungsdauer von 48 h.

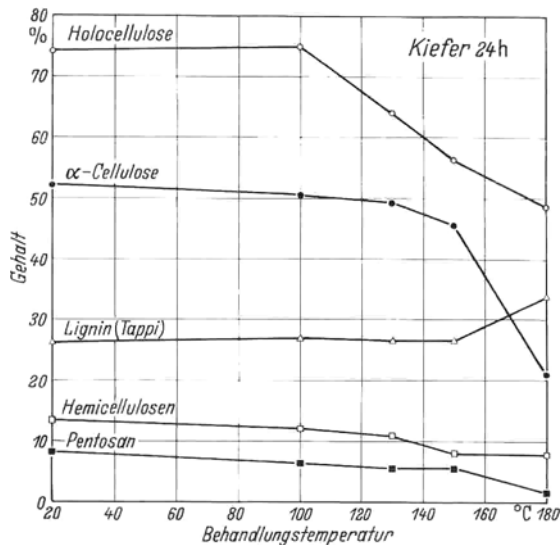


Bild 3. Gehalt an Holocellulose, Alpha-Cellulose, Hemicellulosen, Pentosan und Lignin von Kiefernspiltholz in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes bei einer Behandlungsdauer von 24 h.

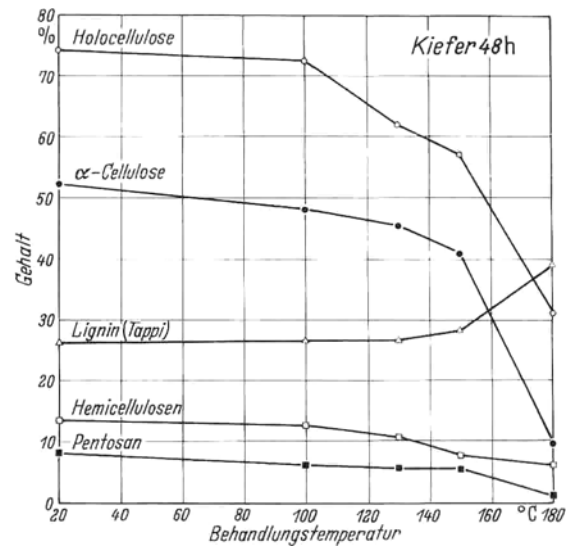


Bild 4. Gehalt an Holocellulose, Alpha-Cellulose, Hemicellulosen, Pentosan und Lignin von Kiefernspiltholz in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes bei einer Behandlungsdauer von 48 h.

sitzen. Während sich der Alpha-Cellulosegehalt des Eichenholzes bis 130 °C nicht verändert (Bilder 1 und 2), zeigt die Kurve des Alpha-Cellulosegehaltes von Kiefer bei einer Behandlungsdauer von 24 h zwischen 20 °C und 100 °C einen geringen Abfall, der sich mit zunehmender Dauer und Temperaturerhöhung verstärkt (Bild 3). Nach einer 24stündigen Behandlung von Eichenholz bei 180 °C ist der Alpha-Cellulosegehalt um 11,3% gegenüber dem ursprünglichen Wert gefallen, und erst eine 48 h-Behandlung läßt den Wert um 23% sinken. Hingegen knickt die Kurve bei Kiefernholz zwischen 150 °C und 180 °C stark ab, und der

Abnahme der Alpha-Cellulose vom unbehandelten Holz über die 24stündige bis zur 48stündigen Behandlung bei 100 °C, 130 °C und 150 °C.

Die Abnahme des Cellulose- wie auch des Hemicellulosengehaltes ist auf einen Abbau der Polysaccharide zurückzuführen, der sich nach Irvine und Oldham (1921) in zwei Stufen vollzieht: Zuerst tritt eine Hydrolyse ein, bei der zunächst wohl größere Bruchstücke entstehen, die immer weiter schließlich bis zu den Monomeren Glucose, Xylose u. a. aufgespalten werden. Daraus entstehen dann Umwandlungsprodukte durch Dehydratation, wie Lävö-

glucosan aus Glucose und Furfural aus Pentosen. Die Bildung von Methylfurfural aus Hexosen unter den Bedingungen der thermischen Behandlung ist ungewiß, wird jedoch für möglich gehalten [Runkel 1951]. Die Hydrolyse wird katalysiert durch die Abspaltung von Essigsäure, die nach den Feststellungen von Egner [1951] schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur eintritt. Wie die Untersuchungen von Aronovsky und Gortner [1930] zeigen, werden die hydrolytischen Vorgänge bei erhöhter Temperatur durch die Anwesenheit von Wasser sehr begünstigt. In verhältnismäßig trockenem Holz findet die Hydrolyse jedoch ebenfalls statt, denn für die theoretischen Umsetzungen sind sehr geringe Wassermengen notwendig. Runkel [1951] berechnete die Mindestwassermenge für die Hemicellulosenhydrolyse von 100 g Buchenholz zu 4,39 g. Da die Pentosen in saurem Medium

Der Abbau der Polysaccharide unter Temperatureinfluß ist begleitet von oxidativen Vorgängen, wie sich aus der Erhöhung des Reduktionsvermögens thermisch behandelte Cellulose ersehen läßt [Mark 1932, Ponomarew 1955, Kürschner 1962].

Die unterschiedliche Abnahme des Cellulosegehaltes bei Laub- und Nadelholz wurde bereits von Runkel und Wilke [1951] an Buche und Fichte festgestellt. Bei ihnen blieb die Buchencellulose bis 194 °C unangegriffen, während sich der Cellulosegehalt des Fichtenholzes auffallend verringerte. Die Verfasser schrieben: „Ob hierfür ein mehr oder minder großer Mannangehalt bei der Bestimmung des Cellulosegehaltes mitspielt, bleibt offen.“ Hawley und Wiertelak [1931] sind, nach ihren Versuchen mit Eschen- und Fichtenholz, der Ansicht, daß die Kohlenhydratverluste im Eschenholz auf den Abbau von Pentosanen, die

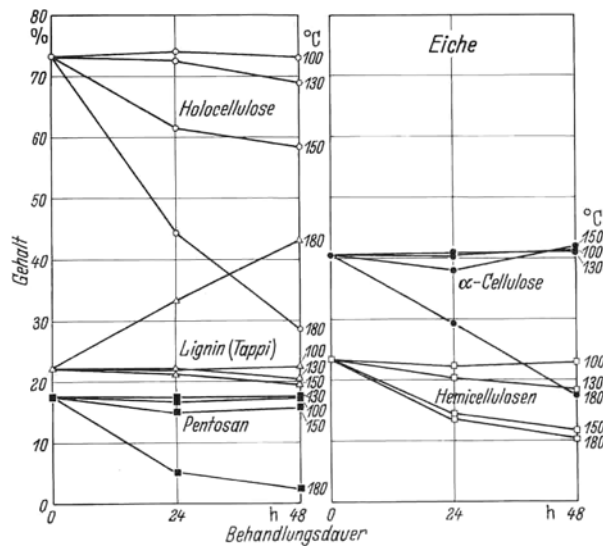


Bild 5. Gehalt an Holocellulose, Alpha-Cellulose, Hemicellulosen, Pentosan und Lignin von Eichenholz bei verschiedenen Behandlungstemperaturen in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer des Holzes.

schon bei 100 °C Furfural bilden, wird zusätzlich wieder Wasser gewonnen, und zwar drei Moleküle Wasser je Pentosemolekül, während für jedes abgespaltene Monosaccharid nur ein Wassermolekül verbraucht wird.

Wie leicht der hydrolytische Abbau der Polysaccharide vor sich geht, zeigen mehrere Arbeiten anderer Verfasser. Klauditz und Stegmann [1955] erwärmten Pappellholz eine Stunde auf 200 °C und stellten dabei ein Absinken des Durchschnitts-Polymerisationsgrades (DP) von ursprünglich 3000 auf 600 fest. Nach Kürschner [1962] führt ein mehrtägiges Trocknen von Cellulose bei 80 °C bereits zu einer DP-Abnahme. Erwärmt man nach Mark [1932] native Baumwolle mehrere Monate auf 120 bis 130 °C, so tritt eine fast vollständige Verkohlung ein. Die Untersuchungen von Finkelschtein, Kargin und Rogowin [1950] ergaben, daß Cellulose mit niedrigem Polymerisationsgrad schneller abgebaut wird als solche mit hohem. Diese Feststellung wird durch die vorliegenden Ergebnisse bestätigt, denn danach muß der Abbau bei höherer Temperatur und längerer Behandlungsdauer immer schneller verlaufen, wie es sich auch in dem stärkeren Abknicken der Kurven deutlich zeigt. Für die Hemicellulosen scheint dies nicht ganz zu stimmen, da für diese die Kurven zwischen 150 °C und 180 °C wieder flacher verlaufen, doch soll die Deutung dieser Erscheinung später erfolgen.

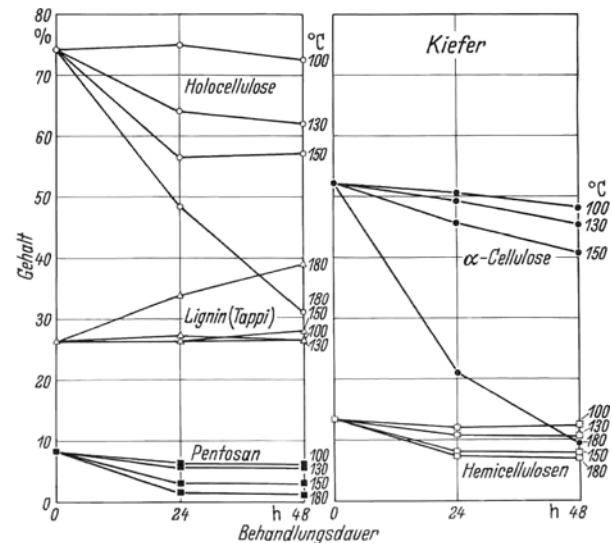


Bild 6. Gehalt an Holocellulose, Alpha-Cellulose, Hemicellulosen, Pentosan und Lignin von Kiefernspinnholz bei verschiedenen Behandlungstemperaturen in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer des Holzes.

bei Fichtenholz größtenteils auf den Abbau von Hexosanen und sogar stabiler Cellulose zurückzuführen sind.

Es ist zunächst nicht anzunehmen, daß die Cellulose im Nadelholz weniger stabil gegen Temperatureinflüsse ist als die Cellulose im Laubholz, und der Schluß liegt nahe, daß die in der Alpha-Cellulose zurückbleibenden alkalilöslichen Hemicellulosen, z. B. das sogenannte „schwerhydrolysierbare“ Mannan, für den Substanzverlust verantwortlich sind. Mannan liegt bei Nadelhölzern in Form von Glucomannan vor, das auch Galaktosereste tragen kann [Immergut und Ranby 1957, Lindberg und Meier 1957, Croon und Enström 1962, Timell 1962]. Wie verschiedene Untersuchungen ergaben [Annergren, Croon, Enström und Rydholm 1962, Ahlm und Leopold 1963], ist die Resistenz des Mannans auf eine stabilisierende Strukturänderung durch Alkaliwirkung, wie auch bei der Gewinnung der Alpha-Cellulose, zurückzuführen.

Tatsächlich nimmt der Alpha-Cellulosegehalt des Kiefernholzes nach den vorliegenden Ergebnissen zwischen 20 °C und 150 °C nach 24 h Behandlungsdauer und zwischen 20 und 130 °C nach 48 h Behandlungsdauer um 7,2% bzw. 7,3% ab; dies liegt im Größenbereich des „schwerhydrolysierbaren“ Mannans im Kiefernholz [Saitzwa und Rudniewa 1955]. Dagegen bleibt der Alpha-Cellulosegehalt des Eichenholzes bis 150 °C konstant. Eine echte Verringerung der Reincellulose des Kiefernholzes spräche für eine grö-

Bere Temperaturrempfindlichkeit der Nadelholzcellulose. Nimmt man allerdings an, daß der Hemicellulosenanteil, der mit der Alpha-Cellulose erfaßt wird und dort zum Substanzverlust führt, den ausgefallenen Hemicellulosen zugefügt würde, so ergäbe sich für diese ein stärkerer Abfall der Kurve, und für eine Reincellulosekurve könnte sich daraus unter Umständen ein waagerechter Verlauf zumindest bis 150 °C ergeben. Der wesentlich stärkere Abfall des Alpha-Cellulosegehaltes bei Kiefernholz gegenüber Eichenholz zwischen 150 °C und 180 °C läßt sich damit allein jedoch nicht erklären. Es ist deshalb zu vermuten, daß durch eine starke Vergesellschaftung der schwerlöslichen Hemicellulosen mit der Cellulose im Kiefernholz die thermische Resistenz der Cellulose herabgesetzt wird. Eine Klärung der hier angeschnittenen Fragen dürften weitere Untersuchungen bringen.

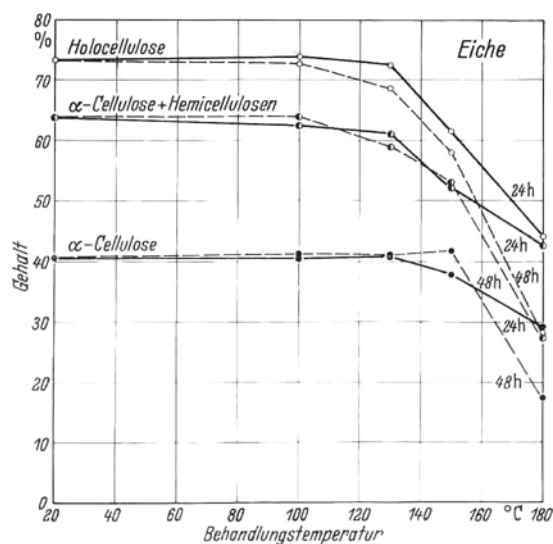


Bild 7. Gehalt an Holocellulose, Alpha-Cellulose und der Summe aus Alpha-Cellulose und Hemicellulosen von Eichenholz bei 24 und 48 h Behandlungsdauer in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes.

Hemicellulosen

Bei beiden Hölzern nimmt der Hemicellulosegehalt mit steigender Behandlungstemperatur bis 150 °C immer stärker ab. Zwischen 150 °C und 180 °C verringern sich die Hemicellulosen nur noch um einen kleinen Betrag. Der Rückgang des Hemicellulosenwertes ist zwischen 100 °C und 150 °C für Eiche größer als für Kiefer. Der Pentosanwert nimmt ständig und bei höherer Temperatur in verstärktem Maße ab.

Merritt und White (1943) stellten fest, daß sich der Pentosengehalt bis 210 °C auf 25% des Ausgangswertes verringert und der Rest langsam bis 260 °C verschwindet. Nach Sandermann und Augustin (1963b) werden in Abhängigkeit vom chemischen Aufbau die Hemicellulosen innerhalb eines weiten Temperaturbereiches abgebaut. Im Heißwasser- und Äthanol-extrakt fanden Runkel und Witt (1953) bis zu Temperaturen von 140 bis 150 °C ein Überwiegen von Glucose gegenüber Xylose, während bei weiterer Temperaturerhöhung die Xylose immer weiter zunahm. Die Frage, inwieweit eine Bildung von Furfurol bei niedrigen Temperaturen den Xylosewert im Extrakt verringert, wird offen gelassen. Ab 170 bis 180 °C befanden sich wahrscheinlich auch Uronsäuren in den Extrakten.

Bemerkenswert an den vorliegenden Ergebnissen ist, daß die Gesamthemicellulosen zwischen 150 °C und 180 °C

nicht stärker abfallen, wie es beim Pentosan der Fall ist. Subtrahiert man die Pentosanwerte von den Hemicellulosenwerten, so ist für den verbleibenden Rest, nämlich vorwiegend Hexosane mit einem geringen Anteil Uronsäuren, sogar ein Anstieg im höheren Temperaturbereich festzustellen. Mit weiterer Temperaturerhöhung ist zunächst ein weiteres Ansteigen des Hexosananteils zu erwarten, denn im Alkaliextrakt der Holocellulose werden in zunehmendem Maße kurzkettige Bestandteile aus dem Celluloseabbau vorhanden sein und als Hemicellulosen ausgefällt werden. Erst wenn der Abbau der kurzen Ketten zu den Monomeren und deren weitere Umwandlung sehr viel rascher verläuft als das Zerbrechen der langen Celluloseketten, ein Vorgang, der nach dem weiter oben Aufgeführten bei noch höherer Temperatur zu erwarten ist, muß der Hexosangehalt wieder abnehmen.

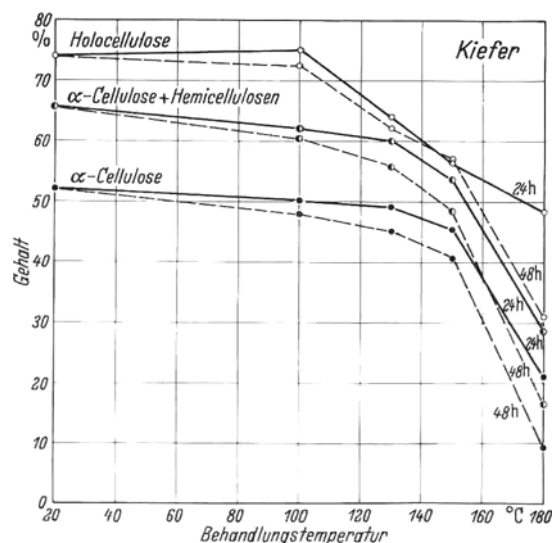


Bild 8. Gehalt an Holocellulose, Alpha-Cellulose und der Summe aus Alpha-Cellulose und Hemicellulosen von Kiefernspflanzholz bei 24 und 48 h Behandlungsdauer in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes.

Es ist nicht verwunderlich, daß beim Eichenholz bei 150 °C negative Hexosanwerte auftreten (Bild 9), denn einmal ist im Gesamtpentosan auch noch das Restpentosan der Alpha-Cellulose enthalten, und zum andern werden bei dem benutzten Bestimmungsverfahren auch noch kurzkettige Polypentosane und Oligopentosane, sowie möglicherweise monomere Pentosane aus dem thermischen Abbau erfaßt, die beim Ausfällen der Hemicellulosen in Lösung bleiben. Unter diesem Gesichtspunkt fallen auch die Hexosanwerte zu niedrig aus.

Allgemein sind weiter die Hemicellulosenwerte zu niedrig, denn die Differenz zwischen Holocellulosekurve und der additiven Kurve aus Alpha-Cellulose- und Hemicellulosewerten (Bilder 7 und 8) ist zu groß, als daß sie auf Restlignin in der Holocellulose zurückzuführen wäre. Es ist deshalb anzunehmen, daß ein Teil der Hemicellulosen sich nicht durch Alkohol ausfällen läßt.

Bemerkenswert erscheint noch, daß für den Abbau der Hemicellulosen vorwiegend die Temperatur und weniger die Behandlungsdauer von Bedeutung ist. Dies zeigt sich deutlich an den Kurven des Pentosans von Eichenholz (Bild 5), sowie des Pentosans und der ausfällbaren Hemicellulosen von Kiefernholz (Bild 6), die je nach Behandlungsdauer zwischen 0 h und 24 h mehr oder weniger stark abfallen und zwischen 24 h und 48 h waagrecht verlaufen oder nur wenig abfallen.

Lignin

Das Lignin erweist sich als der temperaturstabilste Holzanteil, wobei unter Lignin, wie allgemein bei analytischen Bestimmungen üblich, der Hydrolysenrückstand nach einer Säurebehandlung des Holzes verstanden wird. Bis zu einer Temperatur von 150°C bleibt der Lignin-gehalt, abgesehen von kleinen Schwankungen, bei beiden Hölzern konstant (bei Betrachtung der nach der Tappi-Methode erzielten Ergebnisse, Bilder 1 bis 4). Zwischen

„dicht“ wirkenden Ligningerüsten im Elektronenmikroskop [Jayme und Fengel 1961].

Die Zunahme des Ligningehaltes bei der Wärmebehandlung von Holz wurde bereits mehrfach festgestellt [Hawley und Wiertelak 1931; Merritt und White 1943; Runkel und Wilke 1951; Mitchel, Seborg und Millett 1953; Klauditz und Stegmann 1955]. Bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen treten aber auch partielle Abbauphänomene des Lignins auf, gefolgt von einer Umwandlung in eine thermisch weitgehend stabile

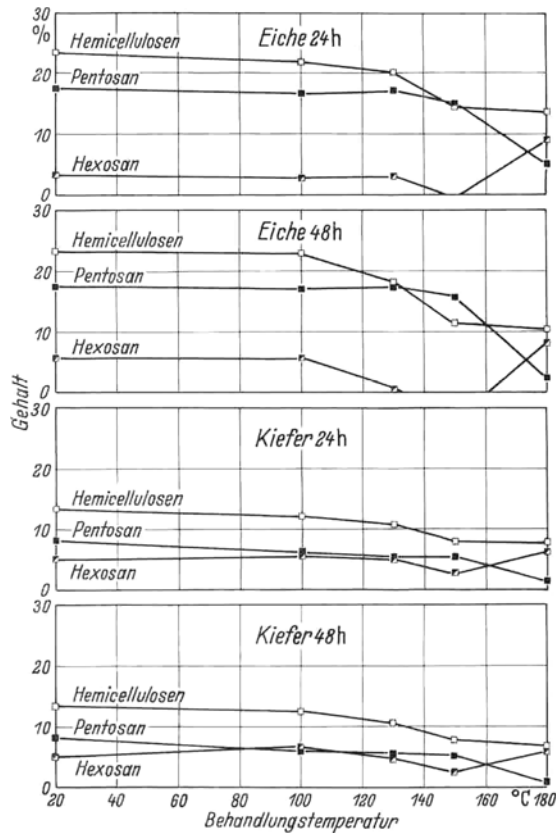


Bild 9. Gehalt an Hemicellulosen, Pentosan und Hexosan von Eichenholz und Kiefernspiltholz bei 24 und 48 h Behandlungsdauer in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes.

150°C und 180°C zeigt sich ein mehr oder minder steiler Anstieg des Ligningehaltes. Nach Merritt und White [1943] geht die Ligninzunahme weiter bis zu einer Temperatur von 260°C.

Die Problematik der Ligninbestimmungsmethoden wird deutlich an dem unterschiedlichen Verlauf der Kurven für Runkel-Lignin und Tappi-Lignin von Eichenholz (Bild 10). Bei dem Verfahren nach Runkel werden sicher noch zusätzlich Stoffe erfaßt. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um bei der Säurehydrolyse entstehende Umwandlungsprodukte von Polysacchariden, vielleicht eine laubholzeigene (eichenholzeigene?) Hemicellulosegruppe, die im niedrigen Temperaturbereich (bis etwa 150°C) größtenteils abgebaut wird. Eine gute Übereinstimmung ergibt sich für beide Verfahren beim Kiefernholz. Es ist wohl anzunehmen, daß die Tappi-Werte dem tatsächlich im Holz vorhandenen Ligningehalt am nächsten kommen. Bestimmt ergeben alle Ligninbestimmungsmethoden nur Näherungswerte. Dies wird auch anschaulich an durch Säurehydrolyse gewonnenen, „zu

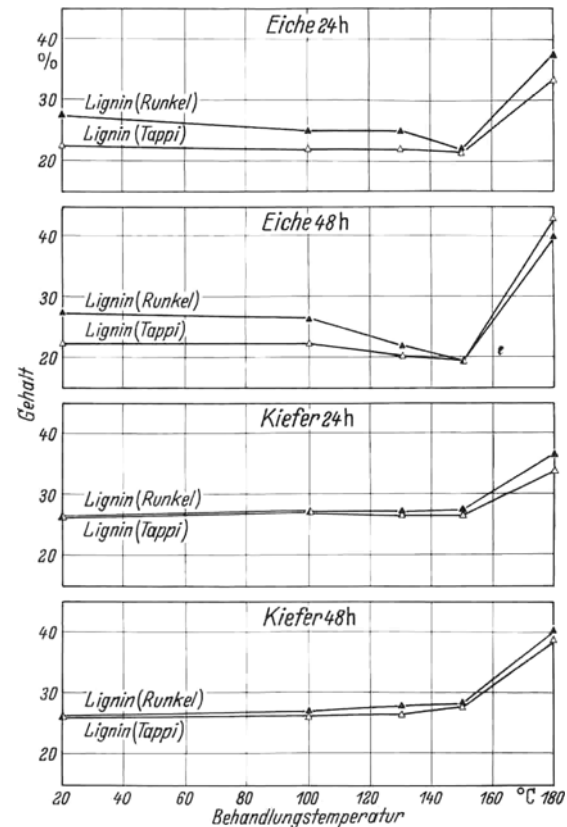


Bild 10. Ligningehalt, bestimmt nach dem Verfahren von Runkel und nach der Tappi-Methode, von Eichenholz und Kiefernspiltholz bei 24 und 48 h Behandlungsdauer in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes.

Form [Sandermann und Augustin 1964]. Nach der Extraktion des thermisch behandelten Holzes ist eine Abnahme des Ligningehaltes bei höherer Temperatur zu bemerken [Runkel und Wilke 1951; Klauditz und Stegmann 1955]. Nach Runkel und Wilke [1951] wird der Ligningehalt höchstwahrscheinlich durch harzartige Polykondensate und Zuckerhumine erhöht. Diese Kondensationsprodukte können leicht aus Succinaldehyd, einer Umwandlungsverbindung des Furfurols, das wiederum aus Pentosen gebildet wird, entstehen [Williams und Dunlop 1948]. Hawley und Harris [1932] stellten durch Erhitzen von Cross- und Bevan-Cellulose aus Zuckerahorn und Fichte auf 135°C im geschlossenen Rohr „synthetische Lignine“ her, die gleiche UV-Absorption und gleichen Reduktionswert zeigten wie natürliches Lignin. Aus dem Reduktionswert schlossen die Verfasser, daß ihr Laubholzlignin vorwiegend aus Pentosen und ihr Nadelholzlignin vorwiegend aus Hexosen gebildet wird.

Nach unseren Ergebnissen entstehen solche ligninartigen Verbindungen bei offenem System erst zwischen

150°C und 180°C, und der stärkere Anstieg des „Ligningehaltes“ bei Eiche gegenüber Kiefer läßt auf eine bevorzugte Bildung hydrolyseresistenter Substanzen aus Pentosen schließen, zumal auch der Pentosengehalt in diesem Temperaturbereich stärker abfällt.

Beziehung zu den Ergebnissen der physikalischen Untersuchungen

An Hand der Ergebnisse der chemischen Untersuchung lassen sich für die Änderungen der physikalischen Holzeigenschaften, wie sie von Kollmann und Schneider [1963, 1964] beschrieben wurden, folgende Erklärungen geben:

Die Abnahme des Trockengewichtes mit steigender Temperatur, die sich erst ab 100°C bemerkbar macht, dürfte einmal auf den Verlust von fester gebundenem Wasser (z. B. Wasserstoffbrücken-gebundenem Wasser in Intermicellarräumen) und chemisch gebundenem Wasser (intermolekulare Wasserabspaltung), zum andern auf den beginnenden Abbau der Hemicellulosen und die Umwandlung der Monomeren in wasserdampfflüchtiges Furfural und u. U. Methylfurfural zurückzuführen sein. Bei höherer Temperatur folgt dann auch der Abbau der Cellulose durch Hydrolyse bis zu den Monosacchariden, begleitet von Oxidations- und Decarboxilierungsvorgängen. Für die Verantwortlichkeit der Hemicellulosen spricht auch, daß das Holz mit dem niedrigsten Hemicellulosegehalt, nämlich Kiefernholz, die geringste Änderung des Trockengewichtes zeigte.

Auch die Änderungen im Sorptions- und Quellungsverhalten sind wohl vorwiegend auf die Abnahme der Hemicellulosen zurückzuführen, überlagert – zumindest kurz über 100°C – von einer „inneren Verhornung“ der Polysaccharide. Die Feststellung, daß ab einer bestimmten Temperatur und Behandlungsdauer wieder eine Zunahme der Sorption und der Quellung auftritt, ist höchstwahrscheinlich durch den Abbau der Cellulose verursacht, bei dem zunächst kurzketzige Bruchstücke entstehen, die sich wie Hemicellulosen verhalten dürften.

Eine Fülle von Umsetzungen, die sich überschneiden oder nebeneinander verlaufen, spielt bei den Veränderungen des Holzes unter Temperatureinfluß eine Rolle und gestaltet den Gesamtvorgang sehr komplex. Nur in großen Zügen lassen sich die Reaktionen mit den von den Verfassern angewendeten Untersuchungsmethoden erkennen. Weitere Einzelheiten sind durch andere Analyseverfahren noch zu klären.

Zusammenfassung

Eichenholz- und Kiefern-Splintholzproben, die verschiedenen Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 180°C während 24 h und 48 h ausgesetzt waren, wurden auf ihren Gehalt an Holocellulose, Alpha-Cellulose, Hemicellulosen und Lignin untersucht. Dabei wurde das unterschiedliche Verhalten von Laub- und Nadelholz bei thermischer Behandlung deutlich.

Holocellulose und Alpha-Cellulose von Kiefernholz zeigten bereits ab 100°C Gewichtsverluste, während die Holocellulose- und Alpha-Cellulosegehalte von Eichenholz bis 130°C bzw. 150°C konstant blieben. Diese Erscheinung läßt sich mit einem Abbau der bei Kiefernholz mit der Cellulose vergesellschafteten Hemicellulosen allein nicht erklären, so daß vermutet wird, daß diese Vergesellschaftung die thermische Stabilität der Cellulose herabsetzt.

Bei den Hemicellulosen nehmen die Pentosane in Abhängigkeit von der Temperatur immer stärker ab, wäh-

rend die Kurven für die Gesamt-Hemicellulosen zwischen 150°C und 180°C wieder flacher verlaufen, woraus sich für den Hexosangehalt ein Anstieg ergibt. Diese Zunahme der alkalilöslichen Hexosane wird durch das Auftreten von Cellulosebruchstücken in der Hemicellulosenfraktion erklärt. Die Behandlungsdauer hat keinen oder nur einen geringen Einfluß auf den Hemicellulosenabbau.

Die größte Temperaturstabilität besitzt das Lignin. Das Eichenholzlignin zeigt besonders bei der Betrachtung der Ergebnisse nach der Methode von Runkel zwischen 100°C und 150°C eine Abnahme, die darauf zurückgeführt wird, daß bei der Bestimmung aus laubholzeigenen Hemicellulosen, die zwischen 100°C und 150°C abgebaut werden, hydrolyseresistente Verbindungen entstehen. Ab 150°C nimmt der Ligningehalt zu, und zwar bei Eichenholz stärker als bei Kiefernholz. Bei 180°C erreichen die Ligningehalte beider Hölzer bei gleichen Behandlungszeiten etwa den gleichen Wert.

Summary

Oakwood and pine-sapwood samples, for 24 h and 48 h exposed to different temperatures between room temperature and 180°C, were tested for their content of holocellulose, alpha-cellulose, hemicelluloses, and lignin. This elucidated the different behaviour of hard and soft wood under thermal treatment. Holocellulose and alpha-cellulose of pinewood from 100°C on showed losses in weight, whereas the contents of holocellulose and alpha-cellulose in oakwood remained constant up to 130°C or 150°C, respectively. This phenomenon cannot be explained solely by a decomposition of the hemicelluloses associated with the cellulose in the pinewood, so that it is being assumed that this association diminishes the thermal stability of the cellulose.

With the hemicelluloses, the pentosans are more and more decreasing, depending on temperature, while the curves for the total hemicelluloses between 150°C and 180°C turn into a more flat course, this leading to a rise of the hexosan content. This increase of the alkali-soluble hexosan is explained by the occurrence of cellulose fragments in the hemicellulose fraction. The duration of treatment has no or had a small effect on the decomposition of hemicelluloses.

Lignin has the greatest temperature stability. Between 100 and 150°C, oakwood lignin, particularly when considering the results according to the method of Runkel, shows a decrease attributed to the fact that with the decomposition from hardwood-derived hemicelluloses decomposed between 100 and 150°C, hydrolysis-resistant compounds appear. From 150°C on, the lignin content advances correspondingly with oakwood than with pinewood. At 180°C, the lignin content of both species during the same treatment period is approximately the same value.

Schrifttum

- Ahlm, C. E., u. E. Leopold: Chemical Composition and Physical Properties of Wood Fibers, IV, Changes in Chemical Composition of Loblolly Pine Fibers During the Kraft Cook. *Papir Tid.* **46** (1963) S. 102/104.
- Ambergren, G. E., I. Croon, B. E. Engström u. S. A. Rydholm: On the Stabilization of Spruce Glucomannan in Wood and Holocellulose. *Svensk Papperstidn.* **64** (1961) S. 386, 393.
- Aronovskiy, S. L., u. R. A. Gortner: The Cooking Process, I. Role of Water in the Cooking of Wood. *Ind. Eng. Chem.* **14**, **22** (1930) S. 264, 274.
- Asplund, A.: *Teknisk Tidskrift*, **69** (1939) Kemi S. 81 u. 89.
- Boehm, R. M.: The Masonite Process. *Ind. Eng. Chem.* **14**, **22** (1930) S. 493/497.
- Chorley, J. C., u. W. Ramsay: *J. Soc. Chem. Ind.* **11** (1892) S. 595, 572.

- Croon, I., u. B. Enström: The Hemicelluloses in Sulphate Pulps from Scots Pine. *Svensk Papperstidn.* Bd. **65** (1962) S. 595/599.
- Domanský, R., u. F. Rendös: Zum Studium der Pyrolyse des Holzes und seiner Komponenten. *Holz als Roh- u. Werkstoff* Bd. **20** (1962) S. 473/476.
- Egner, K.: Neuere Erkenntnisse über die Vergütung der Holzeigenschaften. *Mitt. Fachaussch. Holzfragen* H. 18, S. 2/3, Berlin 1937.
- : Zur Trocknung von Hölzern bei Temperaturen über 100°C. *Holz als Roh- u. Werkstoff* Bd. **9** (1951) S. 84/97.
- Finkelschtein, T., W. Kargin u. S. Rogowin: *Textilind.* Bd. **8** (1950) S. 9, zit. nach Ponomarjew (1955).
- Goos, A. W.: The Thermal Decomposition of Wood, in Wise, L. E. u. E. C. Jahn: *Wood Chemistry*. New York 1952: Reinhold Publ. Corp., Bd. 2, S. 826/851.
- , u. A. A. Reiter: New Products from Wood Carbonization. *Ind. Eng. Chem.* Bd. **38** (1946) S. 132/135.
- Hawley, L. F., u. J. Wiertelak: Effect of Mild Heat Treatments on the Chemical Composition of Wood. *Ind. Eng. Chem.* Bd. **23** (1931) S. 184/186.
- , u. E. E. Harris: Synthetic Lignin. *Ind. Eng. Chem.* Bd. **24** (1932) S. 873/875.
- Immergut, B., u. B. G. Råuby: Investigations of Wood Hemicelluloses. 1. Separation of Pulp Hemicelluloses into Nylan and Glucomannan Fraction. *Svensk Papperstidn.* Bd. **60** (1957) S. 573/581.
- Irvine, J. C., u. J. W. H. Oldham: *J. Chem. Soc.* Bd. **119** (1921) S. 1744, zit. nach Goos (1952).
- Jayne, G.: Über die Herstellung von Holocellulosen und Zellstoffen mittels Natriumchlorit. *Cellulosechemie* Bd. **20** (1942) S. 43/49.
- , u. P. Sarten: *Biochem. Z.* Bd. **308** (1941) S. 109 zit. nach E. Merck A. G.: *Chemisch-technische Untersuchungsverfahren für die Zellstoff- und Papierfabrikation*. Weinheim/Bergstr. 1957: Verlag Chemie, S. 27.
- , u. D. Fengel: Beitrag zur Kenntnis des Feinbaus der Fichtenholztracheiden. II. Beobachtungen an Ultradünnschnitten von delignifiziertem Holz und Ligningerüsten. *Holzforsch.* Bd. **15** (1961) S. 97/102.
- Klauditz, W., u. G. Stegmann: Beiträge zur Kenntnis des Ablaufes und der Wirkung thermischer Reaktionen bei der Bildung von Holzwerkstoffen. *Holz als Roh- u. Werkstoff* Bd. **13** (1955) S. 434/440.
- Kollmann, F.: *Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe*. 2. Aufl. Bd. 1, S. 266. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951: Springer.
- , u. G. Höckeke: Kritischer Vergleich einiger Bestimmungsverfahren der Holzfeuchtigkeit. *Holz als Roh- u. Werkstoff* Bd. **20** (1962) S. 461/473.
- , u. A. Schneider: Über das Sorptionsverhalten wärmebehandelter Hölzer. *Holz als Roh- u. Werkstoff* Bd. **21** (1963) S. 77/85.
- , u. —: Untersuchungen über den Einfluß von Wärmebehandlungen im Temperaturbereich bis 200°C und von Wasserlagerung bis 100°C auf wichtige physikalische und physikalisch-chemische Eigenschaften des Holzes. *Forschungsber. Nordrhein-Westfalen* Nr. 1399. Köln u. Opladen 1964: Westdeutscher Verlag.
- Kürschner, K.: *Chemie des Holzes*. Berlin 1962: VEB Deutscher Verlag d. Wiss. S. 59.
- Lindberg, B., u. H. Meier: Studies on Glucomannans from Norwegian Spruce. Isolation and Physical Properties. *Svensk Papperstidn.* Bd. **60** (1957) S. 785/790.
- Mark, H.: Physik und Chemie der Cellulose, in R. O. Herzog: *Technologie der Textilfasern*. Bd. 1, I, S. 312. Berlin 1932: Springer.
- Merritt, R. W., u. A. A. White: Partial Pyrolysis of Wood. *Ind. Eng. Chem.* Bd. **35** (1943) S. 297/301.
- Mitchel, R. L., R. M. Seborg u. M. A. Millett: Effect of Heat on the Properties and Chemical Composition of Douglas-fir Wood and Its Major Components. *J. For. Prod. Res. Soc.* Bd. **3** (1953) H. 4, S. 38/42 u. 72/73.
- Othmer, D. F., u. W. F. Schurig: Destructive Distillation of Maple Wood. *Ind. Eng. Chem.* Bd. **33** (1941) S. 188/196.
- Ponomarjew, A. N.: Thermische Zersetzung der Cellulose, in N. I. Nikitin: *Die Chemie des Holzes*. S. 432/436. Berlin 1955: Akademie-Verlag.
- Runkel, R. O. H.: Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. Erste Mitteilung. *Holz als Roh- u. Werkstoff* Bd. **9** (1951) S. 41/53.
- , u. K. D. Wilke: Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. Zweite Mitteilung. *Holz als Roh- u. Werkstoff* Bd. **9** (1951) S. 260/270.
- , u. H. Witt: Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. III. Mitteilung: Über die wasser- und alkohol-löslichen Anteile in hitzeplastifiziertem Holz. Ergebnis einer papierchromatographischen Untersuchung. *Holz als Roh- u. Werkstoff* Bd. **11** (1953) S. 457/461.
- Saitzwa, A. F., u. T. I. Rudnjewa: Mannan, in N. I. Nikitin: *Die Chemie des Holzes*, S. 179. Berlin 1955: Akademie-Verlag.
- Sandermann, W., u. H. Augustin: Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz. I. Mitteilung: Stand der Forschung. *Holz als Roh- u. Werkstoff* Bd. **21** (1963) S. 256/265.
- , u. —: Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz. II. Mitteilung: Untersuchungen mit Hilfe der Differential-Thermo-Analyse. *Holz als Roh- u. Werkstoff* Bd. **21** (1963) S. 305/315.
- , u. —: Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz. III. Mitteilung: Chemische Untersuchungen des Zersetzungsablaufs. *Holz als Roh- u. Werkstoff* Bd. **22** (1964) S. 377/386.
- Seborg, R. M., H. Tarkow u. A. J. Stamm: Effect of Heat Upon the Dimensional Stabilization of Wood. *J. For. Prod. Res. Soc.* Bd. **3** (1953) H. 3, S. 59/67.
- Stamm, A. J.: Thermal Degradation of Wood and Cellulose. *Ind. Eng. Chem.* Bd. **48** (1956) S. 413/417.
- , H. K. Burr u. A. A. Kline: Staywood ... Heat Stabilized Wood. *Ind. Eng. Chem.* Bd. **38** (1946) S. 630/634.
- Timell, T. E.: Polysaccharides in the Wood of Eastern Hemlock (*Tsuga canadensis*). III. The Structure of an Alkali-Soluble Galactoglucomannan. *Tappi* Bd. **45** (1962) S. 799/802.
- Wiley, A. J., J. F. Harris, J. F. Saeman u. E. G. Locke: Wood Industries as a Source of Carbohydrates. *Ind. Eng. Chem.* Bd. **47** (1955) S. 1397/1405.
- Williams, D. L., u. A. P. Dunlop: Kinetics of Furfural Destruction in Acid Aqueous Media. *Ind. Eng. Chem.* Bd. **40** (1948) S. 239/241.
- Wise, L. E., M. Murphy u. A. A. D'Addiceo: Chlorite Hemicellulose, Its Fractionation and Bearing on Summative Wood Analysis and on Studies on the Hemicelluloses. *Paper Trade J.* Bd. **122** (1946) S. 35/43.
- , u. E. K. Ratliff: Die quantitative Isolierung der Hemicellulosen und die Summenanalyse des Holzes. *Holzforsch.* Bd. **2** (1948) S. 83/87.