

Die Reindichte der Zellwandsubstanz

MIECZYŚLAW MATEJAK, PAWEŁ KOZAKIEWICZ

Fakultät für Holztechnologie der Warschauer Naturwissenschaftlichen Universität – SGGW

Abstrakt: Die Reindichte der Zellwandsubstanz. In dem Artikel befassen sich die Autoren mit der Geschichte der Bestimmung der Reindichte der Zellwandsubstanz, deren Größe vom Anfang des 19. Jh. bis zum Ende des 20. Jh. viele Wissenschaftler bestimmt haben, ohne nennenswerte Abweichungen von der nachweislich erstmals im Jahre 1812 bestimmten Größe zu finden.

Schlüsselwörter: Holz, Reindichte, Geschichte.

Sehr früh befaßten sich verschiedene Forscher mit der Bestimmung der Reindichte des Holzes. Die Reindichte ρ_r ist der Quotient aus der Masse des darrtrockenen Holzes und dem Volumen der Zellwand (ohne Poren). Sie charakterisiert die Dichte der reinen Zellwand.

Trendelenburg 1955 schreibt zu diesem Thema folgendes: Das Cellulosegerüst der Zellwände besteht aus einem Flechtwerk fädiger Bauteilchen, wobei die untereinander vernetzten kristallinen Stäbchen und Stränge durch Spalten, Klüfte und Hohlräume von wechselnder Weite getrennt sind. Diese Zwischenräume in Zellwandgerüst sind bei den lebenden Zellen teilweise von Plasma durchgezogen, sie enthalten Wasser und Lösungen, in ihnen spielen sich chemische und kolloidchemische Vorgänge ab, in sie dringen bei der Verholzung die verklebenden und verkrustenden Kittstoffe und bei der Verkernung die Harz- und Kernstoffe ein.

Die Breite der Spalten dieses zusammenhängenden Kapillarsystems schwankt zwischen 10 und einigen tausend AE. Das in der Zellwand vorhandene Wasser bzw. das eingelagerte Lignin haben die Celluloseteilchen soweit auseinander gedrückt, als deren Verbindung und Verhängung an den Haftpunkten erlaubt. Bei Wasserentzug oder bei Herauslösen des Lignins schrumpft die Zellwand, da sich die Feinbauteile des Gerüsts einander nähern. Wieweit die Gerüstfäden auseinanderweichen können, wird vorwiegend von der Art ihrer Verflechtung, wieweit sie zusammenrücken können, von der Menge der in die Hohlräume eingelagerten Füllmassen bestimmt.

Die Dichte der verholzten Zellwand hängt ebenfalls einmal davon ab, wie locker oder dicht das Gerüstgeflecht der Cellulose gewoben ist, und ferner davon, in welchem Umfang die Räume zwischen den Gewebefäden durch Lignin oder andere Stoffe ausgefüllt sind.

1813 erschien im fünfzehnten Band des in Berlin herausgegebenen „Bulletins des Neuesten und Wissenswürdigsten aus der Naturwissenschaft...“ nachfolgender Beitrag von Graf Rumford (geb. 1753, gest. 1814) mit dem Titel Bemerkungen über das Holz und die Kohlen.

Nach v. Rumford [1813]. Der Graf v. Rumford, dem wir schon so manche wichtige Beobachtungen über die Gegenstände der Natur verdanken, die einen mehr oder minder bedeutenden Einfluss auf das bürgerliche Leben haben, hat in der Sitzung des National-Instituts zu Paris im October v.J. seine Bemerkungen über das Holz und die Kohlen vorgetragen; wir beziehen uns, auf die ausführliche Uebersetzung des gedachten Aufsatzes (s. Gilbert's Annalen der Physik, 1813. 9. Stück. S. 1 etc.) und wollen folgende hierher gehörige Bemerkungen, nur im Auszuge mittheilen.

Um das specifische Gewicht der festen Theile verschiedener Holzarten zu finden, brachte der Graf v. Rumford von durch das Hobeln gebildeten Spänen des Lindenholzes, die im Monat Januar in einem Zimmer, dessen mittlere Temperatur 46° Fahrenheit war, nach 8

Tagen den higroskopischen Zustand der Luft angenommen hatten, 10 Grammen auf einen porzellanenen Teller in eine Darre, wo sie 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 245 ° Fahrenheit erhalten wurden, in welchem Zustande ihr Gewicht sich nicht mehr verminderte. Die sonstige Beschaffenheit des Holzes, war nicht verändert. Der freien Luft ausgesetzt, nahmen die Späne ihr voriges Gewicht wieder an.

Um die spezifische Dichtigkeit dieses Holzes zu finden, wurden die völlig trocknen Holzbänder eine Stunde lang in luftleerem Wasser gekocht, wobei das Holz spezifisch dichter wurde als das Wasser, und in ihm zu Boden sank.

Nachdem das Wasser bis auf 60° Fahrenheit sich abgekühlt hatte, wurden die Holzbänder in ein cylindrisches Glas von bekanntem Gewicht, das unter der Schale einer guten hydrostatischen Waage an einem seidenen Faden hing und im Wasser schwebte, gebracht. Das verlorne Gewicht fand sich hier 2,631 Gramme. Die Holzspäne hatten also im Wasser $8,121 - 2,631 = 5,47$ am Gewicht verloren; und so viel wog also das Wasser, das mit den festen Theilen der Holzspäne, einen gleichen Raum einnahm: woraus also für die festen Theile des Lindenholzes ein spezifisches Gewicht von $8,121 : 5,47 = 1,4846$ hervor gehet. Auf gleiche Weise gaben die nachfolgenden Holzarten-Abschnitte, folgende Resultate.

Holz	In der Luft, im Winter und im einer Stube gelegen.	In einer Darre vollkommen getrocknet.	Im luftleeren Wasser 1 Stunde gekocht.	Specifisches Gewicht.	Gewicht eines Kubikzolls.
	Gramme.	Gramme.	Gramme.	Gramme.	Gramme.
Pappelholz	10	8,045	2,629	1,4854	29,45
Lindenholz	10	8,121	2,651	1,4846	29,40
Birkenholz	10	8,062	2,632	1,4847	29,41
Fichtenholz	10	8,247	2,601	1,4621	28,98
Ahornholz	10	8,137	2,563	1,4599	28,95
Buchenholz	10	8,144	2,832	1,5284	30,30
Rüsternholz	10	8,180	2,793	1,5186	30,11
Eichenholz	10	8,336	2,905	1,5344	30,41

Gewicht der Holzbänder Ein Kubikzoll reines Wasser bei 50 ° Fahrenheit, wog 19,83 Gramme. Aus den Resultaten jener Beobachtungen gehet hervor, daß das spec. Gewicht derjenigen Theile, die das Gerippe jener Hölzer ausmachen, in allen ziemlich dasselbe ist; vielleicht ist auch die Holzsubstanz in den verschiedenen Holzarten gleichfalls dieselbe

Im Jahre 1860 schreibt Hermann v. Nördlinger (1818 – 1897) in seinem Buch „Die technischen Eigenschaften der Hölzer“, Stuttgart 1860, folgendes: Rumford (Recherches sur les bois et le charbon, Paris 1812), bestimmte das spezifische Gewicht der Holzfasern, verschiedener Holzarten durch feine Hobelspäne, die er vollständig getrocknet hatte, in diesem Zustand wog, sodann in ausgekochtes Wasser brachte und, nachdem sie mit diesem eine Stunde lang gesotten hatten, im erkalteten Wasser wog, um aus der erhaltenen Gewichts-differenz das spezifische Gewicht zu berechnen. Er fand hiedurch das spezifische Gewicht der Holzfasern bei:

Holz	Spezifisches Gewicht. [g/cm ³]	Holz	Spezifisches Gewicht. [g/cm ³]
Pappelholz	1,4854	Ahornholz	1,4599
Lindenholz	1,4846	Buchenholz	1,5284
Birkenholz	1,4847	Rüsternholz	1,5186
Fichtenholz	1,4621	Eichenholz	1,5344

also durchschnittlich 1,49 [g/cm³]. Doch dürfte vielleicht die Verschiedenheit des Gewichts bei den einzelnen Holzarten möglicherweise daher rühren, daß bei dem einstündigen Kochen die Luft nicht vollständig aus den sehr kleinen und selbst in den dünnsten Spänen zum Theil

noch geschlossenen Markstrahlzellen entfernt werden konnte. Ehe dieser Zweifel durch neue Versuche gehoben ist, verdienen die höheren Zahlen der Harthölzer mehr Vertrauen. Im Ganzen ist die Abweichung nicht bedeutend.

Laut Kollmann [1951] befaßten sich schon im 19. Jh. verschiedene Forscher mit der Reindichte der Zellwandsubstanz und stellten fest, daß diese für alle Hölzer mit den zu vernachlässigenden Schwankungen 1560 kg/m^3 beträgt. Hartig [1882] stellte fest, daß in stark verkerntem Holz die Reindichte bis 1620 kg/m^3 steigen kann. Nach Schwapach [1897] sinkt in sehr harzreichen Holzstücken die Reindichte der Zellwandsubstanz auf 1520 kg/m^3 .

Die Ergebnisse der Untersuchungen, die im 20. Jh. durchgeführt wurden, sehen folgend aus: Die Reindichte der Zellwandungsmasse ist bei den einzelnen Hölzern – der praktisch gleichartige Aufbau aus denselben chemischen Elementen in gleichen Mengenverhältnis läßt auch gar nicht anderes erwarten – nahezu gleich und beträgt 1500 kg/m^3 , schreibt Kollmann im Jahre 1941.

Reindichten von Holz, Zellstoff und Lignin

(nach A.J. Stamm u. L. A. Hansen [1937] zit. nach Kollmann [1951])

Stoff	Reindichte kg/m^3 bei Verdrängung von		
	Helium	Wasser	Benzin
Fichtensägemehl ausgezogen	1460	1533	1444
Baumwollinters	1585	1603	1571
Fichten- Sulfitzellstoff nicht aufgeschlagen	1570	1590	1555
Fichten- Sulfitzellstoff aufgeschlagen	1593	1616	1578
Fichtenlignin (nach Schwefelsäureverfahren)	1377	1399	1366
Ahornlignin (nach Schwefelsäureverfahren)	1406	1422	1388

Dichte von Cellulosefasern (nach Hermans ¹ [1949] und Davidson ² [1927])

Einschluß- Medium	Tetrachlorkohlenstoff ¹	Toluol ²	Helium ²	Wasser ¹
Ramiefasern	1553	-	-	1611
Baumwolle	1547	1550	1567	1612
Zellstoff	1538	-	-	-

Hermans u. Mitarb. [1946] haben für die Ermittlung der Dichte der Cellulosefasern Tetrachlorkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen benutzt, da dessen Dichte zwischen 30° und 60° C von $1,574 - 1,516$ variiert. Gelangt ein Gas als Einschlußmedium zur Anwendung, wird die Druckveränderung bei der Zufügung definierter Gasvolumina verfolgt und aus der Abweichung von der Relation $\text{Druck} \times \text{Volumen} = \text{konstant}$ das Volumen des eingeschlossenen porösen Objektes errechnet [Frey- Wyssling [1959], nach Davidson [1927]]. Untersuchungen mit diesen Methoden führten zum Ergebnis, daß die gemessene Dichte von der Natur des Einschlußmediums abhängt. Nach Hermans [1949] liefern jene Einschlußmedien die besten Werte, die wie Tetrachlorkohlenstoff, Nitrobenzol, Toluol usw. nicht vermögen in die amikroskopischen Räume zwischen den kristallisierten Elementarfibrillen einzudringen, das Helium kann in feinere Spalträume hineindiffundieren, so daß eine höhere Dichte resultiert. Nach Frey- Wyssling [1959] hydratisiert das Wasser schließlich alle freien Hydroxylgruppen und durchdringt auf diese Weise die parakristalline Cellulose bis an die Oberfläche der kristallinen Bereiche.

Mit Wasser als Einschlußmedium erhält man daher nicht die wahre Dichte der Zellwandcellulose, sondern ihre scheinbare Dichte in Wasser.

Nach Howard u. Hullet [1927] zit. nach Kollmann [1951] dürfte man die wahre Reindichte bei Verdrängung von Helium erhalten, da es von der Cellulose nicht adsorbiert wird, jedoch infolge seines niedrigen Molekulargewichts alle Kapillaren füllt.

Die Reindichten der Zellwände in Helium liegen zwischen denen in Wasser und Benzin. (Tabelle nach A.J. Stamm u. L. A. Hansen [1937]).

Nach Vorreiter [1955] kann man die Dichte ρ_H der Holzzellwände nach folgender Mischformel errechnen

$$\rho_H = p_P \rho_P + p_C \rho_C + p_L \rho_L$$

wobei die Indices H Holz, P Hemicelulose, C Celulose und L Lignin bedeuten. Die Faktoren p sind die prozentualen Anteile der verschiedenen Wandsubstanzen. Als Dichte verwendet Vorreiter für die Hemicelulose 1,50, für die Celulose 1,58 (die mittlere Cellulosedichte für lufttrockenes Holz) und für das Lignin 1,40. Nach dieser Formel berechnet, schwankt die Zellwanddichte ρ_H der verschiedensten Hölzer nur unwesentlich zwischen 1,498 und 1,51.

Nach Knigge und Schulz [1966] schwankt der Wert der Dichte der reinen Zellwand zwischen 1430 und 1600 kg/m³. Diese Unterschiede haben ihre Ursache in verschiedenen Prüfmethoden oder in Differenz im Lignin- und Cellulosegehalt des Holzes. Im allgemeinen werden die Dichtebestimmungen mit Hilfe irgend eines Einschlußmittels gemacht, indem man nach der Verdrängungsmethode das Volumen der eingebrachten Substanz in einem Pyknometer bestimmt oder nach der Schwebemethode die Dichte des Einschlußmittels variiert, bis das Objekt schwebt.

Die Reindichte ist bei allen Holzarten nahezu gleich: sie beträgt im Mittel 1500 kg/m³, schreibt Niemz [1993]. Für Lignin wird ein Wert von 1380 bis 1460 kg/m³, für Cellulose ein Wert von 1580 kg/m³ angegeben Niemz [1993].

Nach Frey- Wyssling [1959], die scheinbare Dichte ρ_s , feuchter Zellulosefasern lässt sich pyknometrisch in Benzol messen (Stamm und Seeborg 1934). Trägt man die erhaltenen Werte in Funktion des Wassergehalts auf, ergibt sich die Kurve von Abbildung.

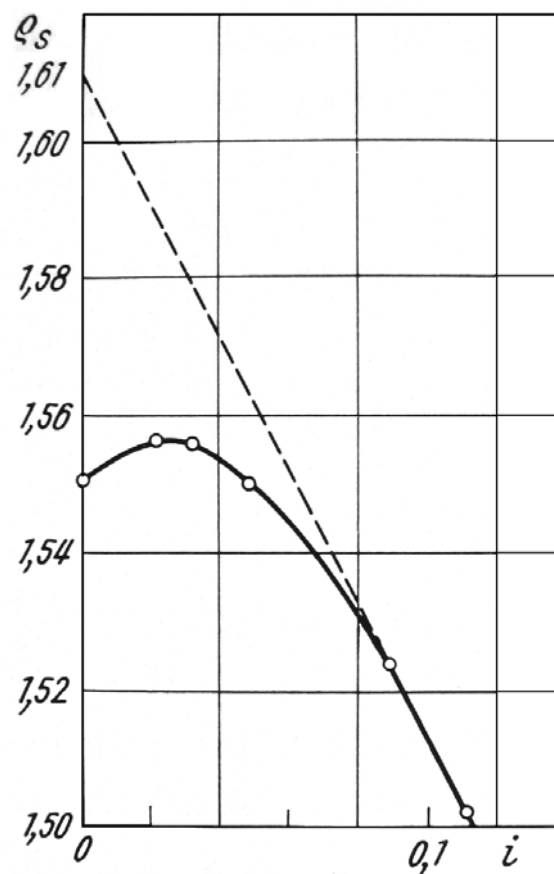


Abb.1. Scheinbare Dichte feuchter Baumwolle in Abhängigkeit vom Wassergehalt. Ordinate: Scheinbare Dichte ρ_s . Abszisse: Wassergehalt i in g je g Cellulose. Daten aus Stamm, und Seeborg [1934]

Enthalten Baumwollhaare bezogen auf den feuchten Zustand etwa 10% Wasser, besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen der Dichte ρ_s und dem Wassergehalt. Extrapoliert man auf den Wassergehalt null, findet man die Dichte 1,61, wie sie für die Zellwandcellulose in Berührung mit Wasser charakteristisch ist. Unterhalb von 8% Wassergehalt weicht die Kurve der scheinbarer Dichte ρ_s jedoch von dieser theoretischen Geraden ab, durchläuft bei etwa 4 % Wasser ein Maximum und weist bei 0 % Wasser den Wert 1,55 d.h. die Dichte der Zellwandcellulose. Früher deutete man dieses Verhalten, als Verdichtung des auf den Fibrillen adsorbierten Wassers, so daß bei Befeuchtung die Dichte etwas ansteige. Nach der Theorie von Hermans 1949 muss man jedoch aus dieser Kurve den Schluss ziehen, dass unter 8% Wassergehalt zu wenig Wasser vorhanden ist, um alle hydrationsfähigen Zwischenräume der mangelhaft geordneten Cellulose restlos auszufüllen. Dadurch verliert das System Cellulose/ Wasser relativ an Dichte und fällt schließlich bei völliger Abwesenheit von Wasser auf den Wert 1,55 der Zellwandcellulose zurück. Das Wasser wird also auf der Celluloseoberfläche nicht verdichtet; sondern es verschwinden kleine Wassermengen in der parakristallinen Cellulose, ohne daß eine Volumenvergrößerung stattfindet.

LITERATURVERZEICHNIS

1. DAVIDSON G.F., 1927: The specific volume of cotton cellulose. J. Textile Inst. 18, 175.
2. FREY-WYSSLING A., 1959: Die Pflanzliche Zellwand. Springer – Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg.
3. HARTIG R., 1882: Über die Verteilung der organischen Substanz, des Wassers und Lufträume in den Bäumen. Untersuchg Forstbot. Inst. München Bd.2.
4. HERMANS P.H., 1949: Physics and chemistry of celulose fibres. Amsterdam u. New York. Elsevier Publ. Co.
5. HOWARD u. HULET 1924: A Study of the Density of Carbon. The Journal of Physical Chemistry. Bd. 28, S. 1082.
6. KOLLMANN F., 1941: Die Esche und ihr Holz. Berlin Verlag von Julius Springer.
7. KOLLMANN F., 1951: Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe. Springer Verlag.
8. Berlin, Göttingen, Heidelberg, J. F. Bergmann, München.
9. KNIGGE W., SCHULZ H., 1966: Grundriß der Forstbenutzung. Parey. Hamburg & Berlin.
10. NIEMZ P., 1993: Physik des Holzes und der Holzwerkstoffe. DRW – Verlag Weinbrenner GmbH & Co., Leinfelden – Echterdingen.
11. NÖRDLINGER H., 1860: Die technischen Eigenschaften der Hölzer. Stuttgart. J. G. Cotta´scher Verlag.
12. RUMFORD B., 1813: Bemerkungen über das Holz und die Kohlen. In: Bulletin des Neuesten und Wissenswürdigsten aus der Naturwissenschaft, so wie den Künsten, Manufakturen, technischen Gewerben, der Landwirtschaft und der bürgerlichen Haushaltung; für gebildete Leser und Leserinnen aus allen Ständen. Herausgegeben von Sigismund Friedrich Hermbstädt. Fünfzehnter Band. Berlin bei Carl Friedrich Amelang 1813.
13. SACHS J., 1879: Über die Porosität des Holzes. Arbeiten des Botanischen Instituts in Würzburg.
14. SCHWAPPACH A., 1897: Untersuchungen über Raumgewicht und Druckfestigkeit des Holzes wichtiger Waldbäume, ausgeführt v. d. Preußischen Hauptstation d. forst.

- Versuchswesens zu Eberswalde u. d. mechanisch – technischen Versuchsanstalt zu Charlottenburg. Springer Verlag.
15. STAMM A.J., HANSEN L.A., 1937: The Bonding Force of Cellulosic Materials for Water. (from Specific Volume and Thermal Data). The Journal of Physical Chemistry. Bd. 41, S. 1007.
 16. TRENDELENBURG R., MAYER-WEGELIN H., 1933: Das Holz als Rohstoff, Carl Hanser verlag München.
 17. VORREITER L., 1955: Rechnungsmäßige Bestimmung der Zellwanddichten aus den Holzkonstituenten. Holz als Roh – und Werkstoff, 13, 185. Berlin.

Streszczenie: *Gęstość substancji drzewnej.* W artykule przedstawiono istotne prace naukowe poświęcone gęstości substancji drzewnej. Wartość ta została określona przez Rumforda już w 1812 roku. Badacz ten wyznaczył ją metodą wypornościowo-zanurzeniową na wiórach różnych gatunków drewna, uzyskując średnią wartość równą 1490 kg/m^3 . Mimo wykonania w późniejszych latach wielu badań poświęconych określeniu gęstości substancji drzewnej przy pomocy coraz doskonalszej aparatury, nie stwierdzono istotnych odchyłeń od wartości wyznaczonej przez Rumforda.

Corresponding authors:

Mieczysław Matejak

Paweł Kozakiewicz
Department of Wood Sciences and Wood Protection,
Faculty of Wood Technology,
Warsaw University of Life Sciences – SGGW,
Ul. Nowoursynowska 159,
02-776 Warsaw,
Poland
e-mail: pawel_kozakiewicz@sggw.pl