

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXI. Jahrgang.

Heft 47.

20. November 1908.

### Probleme der Zellstoff- und Kunstseideindustrien.<sup>1)</sup>

Von CARL G. SCHWALBE-Darmstadt.

(Eingeg. d. 23./10. 1908.)

Schon in der Mitte des 18. Jahrhunderts hat man sich bemüht, dem allmählich eintretenden Mangel an Hadern, an Leinen und Baumwollumpen, die man für die Papierfabrikation benötigte, durch Einführung von Surrogaten vorzubeugen. Der Superintendent Christian Schäffer in Regensburg hat 1765 versucht, aus Wespennestern, aus Torf, aus Stroh, aus Heu, Hopfenranken, Besenginster, ja auch schon aus Holz Papier zu machen. Seine Bemühungen brachten ihm jedoch nichts wie Spott und Hohn; noch war die Zeit nicht reif, noch die Hadernnot nicht drückend genug. Als aber durch die Ausbreitung der Zeitungen, durch das zunehmende Bildungsbedürfnis der Massen die unabsehbare Notwendigkeit, Ersatzstoffe zu finden, vorlag, fanden um die Mitte des 19. Jahrhunderts die Versuche des Webers Kellner durch Schleifen des Holzes einen Lumpenersatzstoff zu gewinnen, günstigen Boden. Das gleiche gilt von den Bemühungen Melliers u. a., die schon oft versuchte Aufschließung des Strohs zu einem technisch brauchbaren Prozeß zu machen. Dem Holzschliff und Strohzellstoff folgte bald der Natronzellstoff. Es gelang nämlich, die Aufschließung des Strohs mit Alkalien oder alkalischen Erden auf das Holz zu übertragen. Bald aber, nachdem dies Verfahren Houghtons sich von Amerika über den Kontinent auszubreiten begonnen hatte, entstand diesem alkalischen Aufschließungsprozeß ein Wettbewerber in einem sauren Prozeß, dem Sulfitverfahren. An die Namen Tilghman und Ekmann knüpft sich die erste Verwendung sauren schwefligsauren Kalks oder auch Magnesia, ein Prozeß, der lange geheim betrieben oder in Vergessenheit geraten, in Deutschland durch die Energie und Zähigkeit Mitscherlich und seiner Zessionäre zu einem brauchbaren Verfahren führte, das im Wettbewerb mit dem ähnlichen Rittner-Kellner'schen Verfahren in der kurzen Zeit von 25—30 Jahren zu einer gewaltigen Industrie heranwuchs. Die Zellstoffproduktion der Welt wird zurzeit auf 1 600 000 t im Werte von 320 Mill. Mark geschätzt; in Deutschland darf man eine Produktion von 564 000 t im Werte von 112 Mill. Mark annehmen, wobei auf Natronzellstoff nur ein sehr bescheidener Anteil entfallen dürfte, so sehr hat sich aus verschiedenen, noch zu erörternden Gründen das Sulfitverfahren bei der Aufschließung des Holzes dem Natronverfahren überlegen gezeigt. Trotz ihres gewaltigen

Umfanges, trotz der großen Fortschritte in bezug auf Ausbeute an Stoff und Güte des Stoffes, auf Sicherheit des Arbeitens ruht die Zellstoffindustrie im wesentlichen auf empirischer Grundlage. Ihr Rohmaterial, das Holz, ihr Endprodukt, der Zellstoff, sind uns als chemische Verbindungen fast ganz unbekannt. Die Zellstoffindustrie und mit ihr die nahe verwandten Baumwoll-, Schießwoll- und Kunstseideindustrien befinden sich eben in ähnlicher Lage wie einige andere Industrien, wie z. B. die des Leders; sie stehen im Gegensatz zur bemedenswerten anorganischen Großindustrie und zur Farbenindustrie, denen die genaue chemische Kenntnis ihrer Rohmaterialien oder ihrer Zwischenprodukte ein so zielbewußtes, planmäßiges Fortschreiten, eine so glänzende Entwicklung ermöglicht hat.

Es sei mir gestattet, an Hand einer skizzenhaften Betrachtung der Zellstoffindustrie und verwandter Industriezweige darzulegen, welche Fülle von Problemen sowohl dem Forscher wie dem Techniker auf diesen Gebieten zu lösen bleibt, und wie notwendig es ist, diese Industrien auf eine breitere chemische Basis zu stellen.

Um mit der Holzsleiferei zu beginnen, die bei uns in Deutschland, wie die Produktions- und Wertziffern von 500 000 t = 50 Mill. Mark beweisen, sehr bedeutsam ist, so scheint es auf den ersten Blick chemische Probleme in dieser Industrie nicht zu geben. Das entrindete Holz wird quer zur Faser oder in der Faserlängsrichtung auf Schleifsteinen, unter Wasserzufluhr, geschliffen, der Faserbrei raffiniert, von Splittern befreit, zu mannigfältigen Produkten: Pappen und vor allem, unter Zusatz von ziemlich wenig Zellstoff, zu Zeitungspapier verarbeitet. Betrachtet man aber die neueste Entwicklungsphase dieser Industrie, das Heißsleifverfahren, das von Amerika zu uns gekommen ist, so stoßen wir auf ein chemisches Problem, wie nämlich durch vereinte Wirkung hoher Drucke und zum mindesten Siedetemperatur des Wassers eine gewisse Aufbereitung der im Holze enthaltenen Zellstofffaser eintritt. Das Kochen mit Wasser, wenn auch nur kurz dauernd, scheint Teile des Holzes zu lösen, so daß mehr und längere Fasern, weniger zerrissene Faserrückstände erhalten werden. Viel weitgehender ist diese chemische Aufschließung natürlich, wenn das Wasser längere Zeit unter höherem Dampfdruck einwirken kann. Beim Dämpfen des Holzes, wie es für die Brauholzsleiffabrikation geübt wird, ist Lösen von Holzbestandteilen das Mittel zur Erzeugung sehr festen Schliffes, der die sehr widerstandsfähigen Lederpappen zu liefern vermag. Leider aber ist bei diesem Prozeß mit der Aufschließung eine beginnende Verkohlung verknüpft. Je nach Temperatur und Druck — durchschnittlich 4 Atm. — wird das Holz mehr oder weniger braun gefärbt. Hat man es hier mit einer

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten vor dem Oberrheinischen Bezirksverein deutscher Chemiker in Darmstadt am 18./10. 1908.

Humusbildung zu tun? Da sich in der Kochlauge Vanillin, Essigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure vorfinden, ist ein Oxydationsvorgang nicht unwahrscheinlich. Man hat sich sehr bemüht, durch Bleichen diese störende braune Farbe zu beseitigen, jedoch vergeblich. Doch scheint es zu gelingen, die Entstehung der Farbe zu verhüten, wenn nämlich das oxydierende Agens nach Möglichkeit ausgeschaltet wird, d. h. wenn man die Luft aus dem Kocher und aus den Poren des Holzes durch Vakuum entfernt, und der Oxydation außerdem durch ein Reduktionsmittel, z. B. Schwefelnatrium, mit welchem man das Holz durchtränkt, entgegenarbeitet. Als technische Probleme ergeben sich außer diesem Farbproblem allenfalls die Verwertung der Lauge, die etwa 10% der Holzmasse enthalten mag; an wissenschaftlichen Fragen drängen sich viele auf. Aus welchen Teilen des Holzkörpers stammen die organischen Säuren, ist der Vorgang eine Hydrolyse, was ist überhaupt Holz? Und wenn wir außer dem Braunholzschliff noch den weißen Holzschliff in den Kreis der Betrachtung ziehen, woher kommt es, daß holzschliffhaltige Papiere so rasch vergilben? Sind es die Harzspuren, die als Katalysator bei der Oxydation durch Luft und Licht wirken? Wie bestimmt man die Menge des Holzschliffs im Gemenge mit anderen Faserstoffen? Dieses Problem wenigstens hat neuestens durch Cross und Bevan eine an nähernde Lösung gefunden. Phloroglucin in salzsaurer Lösung erteilt dem Holze schöne Purpurröhrung, die zur colorimetrischen Bestimmung von Holzschliff schon lange benutzt wird. Die genannten englischen Forscher fanden nun, daß außer dieser Farbenreaktion noch eine beträchtliche Absorption von Phloroglucin, in bestimmten Gewichtsverhältnissen, durch Holzschliff eintritt. Legt man also Holzschliff oder holzschliffhaltiges Material in eine Phloroglucinlösung von bekanntem Gehalte ein und bestimmt nach einer gewissen Zeit die nunmehrige Konzentration der Phloroglucinlösung, so gestattet die vom Holz verbrauchte absorbierte Phloroglucinmenge einen Rückschluß auf die Menge des Holzschliffs. In der Aufnahme einer nicht unbeträchtlichen Menge (6—7%) Phloroglucin auch durch chloriertes Lignin erblicken Cross und Bevan einen Beweis dafür, daß es sich nur um reagierende Ketogruppen, nicht um Aldehydgruppen handeln kann, denn Aldehydgruppen würden bei der Chlorierung oxydiert worden sein. Diese Vermutung der englischen Forscher über reaktive Gruppen des Lignins führt uns zu einer flüchtigen Betrachtung der Ligninhypothesen. Die Forscher stimmen wohl darin überein, daß im Lignin ein aromatischer Komplex anzunehmen sei. Czapek hatte aus Holzmehl durch Erhitzen mit Wasser unter Druck einen Hadromal genannten Stoff erhalten, der, wie Graeffe später fand, als ein Gemisch von Vanillin, Methylfurfurol und Brenzatechin angesehen werden kann. Graeffe schloß aus dem Methoxylgehalt des Holzes auf die Menge des Vanillins, demnach müßte dieses den Hauptbestandteil des Lignins ausmachen. Die Methylgruppen brauchen aber nicht notwendigerweise alle aus dem Vanillinkern zu stammen, wie Fromherz nachgewiesen hat. Doch machen die neuesten Forschungen Klassons es wieder sehr wahrscheinlich,

dass der dem Vanillin so nahe verwandte Coniferylalkohol und ein davon abgeleiteter Oxyconiferylalkohol das Lignin zusammensetzen, indem insgesamt 4 derartige Kerne unter Wasseraustritt sich vereinigt haben. Dieses Gebilde soll in Verbindung mit Kohlehydraten sein und glykosidartigen Charakter haben. Aus dem Holze lassen sich in der Tat mit Wasser etwa 10—12% Holzgummi, also Kohlehydrate herauslösen, der Ligningehalt wird zu 26—30% angegeben. Auffällig ist allerdings, daß in der Sulfitzellstoffablaue nur noch 1,4% Kohlehydrate gefunden werden; man muß also wohl Zerstörung durch Druck, Temperatur und Reagenzien annehmen. Beiläufig bemerkt sei, daß die immer wiederkehrende Frage, ob nicht Fabrikation von Vanillin aus Braunholzwasser, aus Zellstoffablauen möglich sei, dahin beantwortet werden kann, daß Vanillin beim niedrigen Preise von 40 M per kg kaum gewinnbringend wird hergestellt werden können. Vor allem aber ist der Weltbedarf an Vanillin so unbedeutend, daß eine Lösung des großen Problems, vom Holze nicht nur die Cellulose, sondern auch das Lignin auszunutzen, hierin nicht gesehen werden kann.

Mit dieser Betrachtung sind wir bei dem schwierigsten und zugleich wichtigsten Problem der Zellstoffindustrie angelangt. Was soll in Zukunft mit den Unmengen in Wasser gelöster organischer Substanz geschehen, wenn unsere Flüsse nicht mehr aufnahmefähig sind, oder, was für die Industrie das gleiche bedeutet, das drohende Wassergesetz, deren Benutzung in gleichem Maße wie bisher nicht mehr zuläßt? Entsprechend der Produktionsmenge von 564 000 t Zellstoff dürfen wir rechnen, daß an nähernd ebensoviel in Wasser gelöste organische Substanz zu vernichten ist. Es ist im Rahmen dieses Vortrages nicht möglich, die zahllosen Vorschläge zur Verwertung der Ablaugen aufzuzählen. Um Ihnen wenigstens die neuesten Verfahren auf diesem Gebiete zu nennen, sei erwähnt, daß hier in Hessen in Langen versucht wird, durch Erhitzen der Ablauge mit Säuren ev. unter Druck und Zusatz von Formaldehyd einen festen, plastischen Körper aus der Sulfitzellstoffablaue abzuscheiden. Es fragt sich nur, ob dieser plastische Stoff alle wünschenswerten Eigenschaften hat, die an ein allgemein verwendbares derartiges Material gestellt werden müssen, so daß ein Massenabsatz gesichert wäre. Einen solchen muß man ohne weiteres dem Zellpech zusprechen, wie die in Verdampfapparaten fast zur Trockne gebrachte, eingedickte Ablauge genannt wird, die man in einer Anlage in Walsum am Niederrhein in Anschluß an die dortige Zellstofffabrik erzeugt, und die sich als Bindemittel für mulmige Erze bewährt haben soll. Für die Rentabilitätsberechnung ist der springende Punkt, ob, wie behauptet wird, die Verdampfungskosten niedrig genug kalkuliert werden können. Für die Natronzellstoffabrikation besteht eine solche Ablaugenkalamität nicht. Die Natronzellstoffablauen werden nach dem Eindicken zur Gewinnung der darin enthaltenen Alkalien verbrannt. Die organische Substanz der Ablaugen dient gewissermaßen als Kohle bei der Regeneration. Die Natronzellstoffabrikation tauscht aber gegen die Annehmlichkeit, der Abwässersorgen entbunden zu sein, einen schwerwiegenden Übelstand ein, die bisher bei der Regeneration der Laugen unvermeid-

lichen Gerüche. Diese sind es, die, im Verein mit den minderen Zellstoffausbeuten, den starken Rückgang der Natronzellstofffabrikation in Deutschland verursacht haben. Zurzeit bereitet man auch in den skandinavischen Ländern Gesetze vor, welche die völlige Geruchsbeseitigung bei dieser Fabrikation fordern, Gesetze, welche die Lebensfähigkeit der Natronzellstoffindustrie bedrohen.

Aber nicht nur an die Ablaugen und ihre Verwertung oder Beseitigung knüpfen sich wichtige technische Probleme. Der Zellstoff, der im alkalischen oder sauren Kochprozeß erhalten wird, muß gebleicht werden. Es handelt sich dabei nicht allein um Beseitigung der bei rohem Sulfitzellstoff sehr wenig intensiven Färbung, sondern um eine Vollendung der Aufschließungsarbeit, wie das schon aus dem großen Gewichtsverlust (bei Sulfitzellstoff 4—10%) hervorgeht. Beim Natronzellstoff ist freilich auch die Farbe intensiver und ihre Entfernung schwieriger. Wir wissen nicht, welcher Art diese Farbe ist, wieder ein Problem, das übrigens auch für die viel ältere Schwester der Zellstoffindustrie, für die Baumwollindustrie, noch ungelöst ist, denn auch bei der Rohbaumwolle ist uns der Farbstoff, der wahrscheinlich zugleich als Beize wirkt, noch ziemlich unbekannt. Wie eben angeführt, muß die Bleiche den Kochprozeß vollenden. Es entsteht die Frage, warum man nicht in der Kochoperation die Aufschließung vollendet. Die Erfahrung hat gelehrt, daß zuweit gehende Kochung Menge und Güte des Produkts außerordentlich beeinträchtigt. Den Kochprozeß müssen wir uns ja als eine Art Hydrolyse vorstellen, je weiter diese getrieben wird, umso mehr wird neben dem Lignin die eigentliche Cellulose in Mitleidenschaft gezogen. Beim Natronzellstoffprozeß darf man wohl annehmen, daß nach Lösung der ätherartigen Bindung von Cellulose und Lignin das Lignin durch Alkali in Ligninsäure verwandelt wird, wie Lange ja auch durch Alkalischmelze aus Holz neben Cellulose gewisse Ligninsäuren darstellen konnte. Vom Sulfitzellstoffprozeß hat man die verschiedenartigsten Vorstellungen; bald soll sich der Rest der schwefeligen Säure an eine Doppelbindung lagern, bald soll er mit Aldehydgruppen reagieren, bald sollen Ester entstehen, bald sich Sulfosäuren bilden. Letztere Anschaugung ist wohl die verbreitetste, unzweifelhaft hat man vorzugsweise Dank den Arbeiten des Tolle'schen Laboratoriums in der Sulfitzellstoffablaue eine Ligninsulfosäure nachweisen können, aus der durch Alkalien die Sulfosäure, wenn auch schwierig, abgespalten werden kann, wobei eine Ligninsäure, und zwar anscheinend identisch mit der im Natronprozeß erhältlichen, gewonnen werden kann.

Diese Vorstellungen betreffen, wie man sieht, nur das Lignin. Was aber wird aus der Cellulose? Handelt es sich um eine einheitliche Cellulose, die man bei nicht zu weit getriebener Kochung isolieren kann, gehen gewisse Mengen wenig widerstandsfähiger Cellulose in Lösung? Sicherlich ist das der Fall beim Natronzellstoffprozeß. Man erhält um 15—25% weniger als beim Sulfitzellstoffprozeß. Das Endprodukt, selbst nach der Bleiche, scheint jedenfalls nicht identisch mit der Baumwollcellulose, im Gegensatz zu dieser zeigt es Reaktionsfähigkeit gegen Phenylhydrazin, liefert bei der De-

stillation mit Salzsäure Furfurol u. a. m. Werden nun diese Reaktionen durch eine Gemenge verschiedener Cellulosen verursacht, kommen sie einer Cellulose zu, oder sind es gar nur schwer abtrennbare Verunreinigungen; was aber bleibt nach ihrer Entfernung? Es ergeben sich also zahlreiche Fragen, die alle mehr oder weniger der experimentellen Bearbeitung zu ihrer Lösung harren. Aber noch feinere Unterschiede der durch die Kochung entstehenden Cellulosearten fordern Untersuchung in chemischer Richtung, da sie bisher nur unvollkommen nach physikalischen Eigenschaften charakterisiert werden konnten. Es sind deutlich verschiedene Zellstoffsorten, die man einerseits beim langsam Kochen nach Mitscherlich, andererseits beim Schnellkochen nach Ritter-Kellner erhält. Sind diese verschiedene Hydrate ein und desselben Zellstoffs, wie wir solche bei der Baumwollcellulose beobachten? Auch diese Fragen bleiben im wesentlichen offen. Nur eine dieser Hydratfragen hat bisher eine Lösung gefunden. Man weiß jetzt wenigstens, daß man durch „Totmahlen“ des Sulfitzellstoffs zwar ein glasiges, dem vegetabilischen Pergament äußerlich sehr ähnliches Produkt, das „Pergamyn“, erhält, nicht aber eine Hydratcellulose. Pergamyn ist eine zu Fibrillen, zu Schleim gemahlene Cellulose, die sich chemisch scharf von dem Hydrat „Pergament“ durch die Reaktion gegen Jod, Jodkalium unterscheidet; nur das Pergament, diese Hydratcellulose, wird blau.

Bisher ist immer nur vom Holz und dem daraus entstehenden Zellstoff die Rede gewesen. Neue Probleme ergeben sich ohne weiteres, wenn die verschiedenen Hölzer und die daraus entstehenden Zellstoffe, die Nadelhölzer, vor allem Fichte und Kiefer, die Laubhölzer, unter diesen besonders Pappel und allenfalls Birke und Buche zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht werden. Alle entstehenden Zellstoffarten bedürfen der näheren Charakterisierung.

Mit den Hölzern ist aber das Rohmaterial für Zellstoff noch lange nicht erschöpft. Sehr wichtige Formen des Zellstoffs werden aus anderen verholzten Fasern, aus den Gräsern, gewonnen. Für uns in Deutschland kommen hauptsächlich Weizen und Roggenstroh, für England, und auch für den übrigen Kontinent kommt Esparto oder Alfalfa in Frage. Letzteres kann durch Gärung ähnlich wie Flachs aufgeschlossen werden; aber auch das Natronverfahren ist vielfach in Anwendung, ausschließlich ist es das beim Stroh. Man erhält, wenn man das Sulfatverfahren anwendet, also die in den Prozeß eingeführte Soda stets durch Natriumsulfat ergänzt, etwa 42% einer Cellulose, die ihren Reaktionen nach als Oxy cellulose angesprochen werden muß, jedoch auch nicht genauer bekannt ist. Trotz ihrer verhältnismäßig geringeren Widerstandskraft — im Vergleich z. B. zum Sulfitzellstoff — ist sie ein sehr geschätztes Rohmaterial für die Fabrikation von Schreibpapieren.

Das Ablaugenproblem ist das gleiche wie bei der Natronkochung des Holzes: bei Regeneration der Alkalien ist es zurzeit hauptsächlich die Geruchsfrage, deren völlige Lösung im Vordergrunde des Interesses steht. In der Ablauge sind freilich Stoffe enthalten, die beträchtlichen Nährwert besitzen,

ferner solche, die leimende, ja fargebgebende Eigenschaften haben, so daß auch hier wieder der Wunsch nach einer wirtschaftlich günstigeren Verwertung der Ablägen laut werden muß.

Die gewaltige Entwicklung der Holzzellstoff- und der Strohstoffindustrie läßt für die Zukunft einen Mangel an Rohmaterial fürchten. Schon verarbeiten deutsche Zellstofffabriken Holz vom Ufer des weißen Meeres. Wird erst die Waldverwüstung in den nordischen Ländern weiter fortgeschritten sein, so versiegt bei der hochentwickelten Zellstoffindustrie dieser Gebiete diese Bezugsquelle. Im Inland können wir aber bei weitem nicht soviel Holz für Zellstoff produzieren, wie erforderlich ist. Auch die verfügbare Strohmenge ist begrenzt. Inländische Gewächse, die große Mengen von Papierfaserstoff liefern könnten, stehen nicht zur Verfügung. Denn die Hoffnung, den T o r f in brauchbare Papierfaser überzuführen, darf man, nachdem gewaltige Kapitalien bei solchen Versuchen verloren wurden, wohl aufgeben. Da bleibt allenfalls das Schilf, aber nur für unser Nachbarland Österreich-Ungarn. So soll denn auch im Donaudelta, in den Donauauenungen mit Erfolg aus Schilf ein strohzellstoffähnlicher Zellstoff hergestellt werden. Zu bedenken bleibt freilich, daß der Gehalt an brauchbarer Faser nicht sehr groß sein soll. Da richten sich die Blicke der deutschen Papierindustrie auf unsere Kolonien. Vorläufig träumt man von grasartigen Gewächsen, die einigermaßen aufbereitet, um den Frachtballast möglichst herabzumindern, als Halbstoff verschifft werden könnten. Am meisten Zukunft scheint aber der Bambus zu haben. Nach englischen Berichten sind allein in Burma 60 000 Quadratmeilen an schiffbaren Flüssen gelegene Bambusdschungel. Bei dem raschen Nachwuchs rechnet man, daß schon ein Areal von 16 Quadratmeilen genügt, um dauernd in der Woche 100 t Papierstoff zu erzeugen. Burma, dieser kleine Teil von Indien, könnte also den Zellstoffbedarf der Welt decken! Noch aber ist die Holznot nicht so fühlbar, daß man größere Kapitalien für Zellstofffabrikation in mörderischem Klima, mit schwierigen Arbeiterverhältnissen anlegen möchte. In Amerika ist man ohnehin vorläufig noch besser daran; abgesehen davon, daß dort noch Waldverwüstung in großem Stile möglich ist, können, ohne Schaffung einer neuen Industrie, von den dem Baumwollsamen anhängenden kurzen Fasern und Faserresten 600 000 t gewonnen werden; ferner stehen 22 Mill. t Baumwollpflanzenstengel zur Verfügung, die man bisher als wertlos nur untergepflegt hat, ähnliches gilt vom Maisstengel, wildem Hanf, Sumpfgras, wildem Reis. Aus diesen neuen amerikanischen Papierfaserquellen erhält Deutschland einen gewissen Anteil. So bringen die Bremer Baumwollwerke die dem Baumwollsamen anhaftenden Fasern als V i r g o f a s e r in den Handel.

Teilweise in enger Beziehung zur Zellstoffindustrie hat sich eine weitere, hochbedeutsame Industrie entwickelt, die als Rohmaterial des Zellstoffs bedarf: die Kunstseideindustrie. Den Weltkonsum an natürlicher Seide kann man auf 50 Mill. kg im Werte von 1400 Mill. Mark schätzen, an Kunstseide werden jetzt etwa 5 Mill. kg im Werte von 80 Mill. Mark produziert. Wenn auch der Verbrauch der Naturseide noch nicht unter dem Wettbewerb der Kunst-

seide zurückgegangen ist, so zeigen die Zahlen die zunehmende Bedeutung der jungen Industrie, deren Anfänge in die 80er Jahre des 19. Jahrhunderts zurückgehen. Kannte man anfangs nur die Verwandlung der Baumwollcellulose in den Salpetersäureester, dessen Lösung in Ätheralkohol und die Verspinnung dieser Flüssigkeit zu Fäden, die durch Reduktionsmittel wie Calciumsulfhydrat ihrer Entflammbarkeit beraubt werden mußten, so trat bald ein zweites Verfahren in Wettbewerb, die Anflösung der Baumwollellulose in Kupferoxydiammoniak, das Verspinnen dieser Lösung unter Koagulation mit Säuren und Alkalien. Ein drittes Verfahren hat sich in der Viscoseindustrie hinzugesellt. Die Entwicklung dieser Industrie hat bislang nicht gehalten, was die billigen Rohmaterialien Holzzellstoff, Schwefelkohlenstoff und Natronlauge zu versprechen schienen. Zu schwierig erwies sich der Fabrikationsprozeß. Erst in Jahrzehntelangen Studien ward die schöne Erfindung von Cross und Bevan technisch lebensfähig, man lernte den sogen. „Reifprozeß“ der Viscose beherrschen. Während alle drei genannten Verfahren noch in lebhafter Entwicklung begriffen sind, scheint ein vierter als ernstlicher Konkurrent in Frage zu kommen, wenn auch marktfähige Ware noch nicht im Handel zu sein scheint: die Acetatseide. Während wir es bei allen bisher erwähnten Kunstseiden mit regenerierten Formen von Cellulose zu tun haben, liegt hier im fertigen Faden der Essigsäureester der Cellulose vor. Ein Ester unlöslich in Wasser. Damit gegen Wasser widerstandsfähig, was man von den übrigen Kunstseiden nur mit starker Einschränkung behaupten kann. Nitrocellulose, Kupferoxydiammoniak- und Viscoseseide — an und für sich schon weniger fest als Naturseide — verlieren die geringe Festigkeit zum weitaus größten Teile im feuchten Zustande, ein schwerwiegender Übelstand schon bei der Färbung, noch mehr bei etwaiger Verwendung zu Geweben, die mit Wasser oder feuchter Luft in Berührung kommen. Die Acetatseide leidet nicht unter der Einwirkung der Feuchtigkeit. Die Färbeschwierigkeiten, die sich anfänglich ergaben, da wässrige Farblösungen nicht eindringen, sind durch Quellungsmittel überwunden. Doch brauche ich mich über diesen Punkt nicht zu verbreiten, nachdem erst vor kurzem Prof. Knövenagel die färberischen Eigenschaften der Acetylcellulose zum Gegenstande eines hochinteressanten Experimentalvortrags, anlässlich der Tagung der Vereinigung südwestdeutscher Chemiker in Heidelberg, gemacht hat.

Das gleiche gilt von den interessanten Entstehungsbedingungen der Acetate. Die Verwendung von Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure hat einmal geringe Haltbarkeit der Lösungen des Esters zur Folge, dann aber verursacht sie allmähliches Brüchigwerden etwa hergestellter Fäden oder Films. Diese Schwierigkeiten sind auf mannigfaltige Weise behoben worden. Wir finden in den neuen Patenten von Knoll & Co. den von Knövenagel angegebenen interessanten Ersatz der Schwefelsäure durch die Benzolsulfinsäure, den Zusatz von Neutralsalzen von alkalisch reagierenden Salzen, alles Versuche, die schädliche Hydrolyse zum Stillstand zu bringen, weiteren Abbau des großen Cellulosemoleküls und Verschlechterung der

physikalischen Eigenschaften zu verhüten. Neben der Lösung dieses Problems hat die Frage nach einem geeigneten Lösungsmittel die beteiligten Kreise lange Jahre beschäftigt. Jetzt hat man im Aceton und Essigäther brauchbare Lösungsmittel, während früher Chloroform, Eisessig und ähnliches die Anwendung der Acetate aufs höchste erschwerte. Ich bin in der angenehmen Lage, Ihnen hier sowohl Proben von Acetaten, und zwar noch im Versuchsstadium befindliches, künstliches Roßhaar, das ich der Freundlichkeit Prof. Knoevenagels, und der Firma Knoll & Co. verdanke, als auch eine schöne Sammlung von Cellitpräparaten (Celluloseacetat), die mir dankenswerterweise von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zur Verfügung gestellt wurden, Ihnen hier vorweisen zu können. Mit diesen Cellitfilms scheint, wie Sie ja schon aus den Verhandlungen auf unserer Jahresversammlung in Jena erfahren haben, u. a. das Problem des unentflammbarer Celluloid-Kinematographenfilms gelöst zu sein.

Der oben erwähnte zuweit gehende Abbau des Cellulosemoleküls bei der Veresterung macht nicht nur der Acetatfabrikation große Schwierigkeiten, auch die Fabrikation der im Handel befindlichen Chardonnetischen Glanzstoff- und Viscoseseiden hat damit zu rechnen, daß beim Regenerieren der Cellulose nicht etwa diese selbst, sondern ein Hydrat entsteht. Diese Hydratisierung darf als Ursache der mangelnden Wasserbeständigkeit angesehen werden, ein Mangel, der nach Eschaliers Erfindung durch eine Formaldehydbehandlung der Viscose in sauren Medien sich soll beseitigen lassen. Eschaliel ist dabei der Überzeugung, daß durch den Formaldehyd gewissermaßen ein Wiederaufbau des zerstörten Moleküls vor sich gehe. Nach seinen Angaben steigt die Festigkeit der so behandelten Viscoseseiden ganz beträchtlich. Es bleibt die Frage, ob mit Zunahme der Festigkeit noch die Dehnung eine genügende bleibt; denn eine Minderwertigkeit hinsichtlich dieser beiden Eigenschaften unterschied bisher unvorteilhaft die Kunstseiden von der Naturseide; diese Eigenschaften den Kunstprodukten zu erteilen, sind die wichtigsten Probleme der Kunstseidenindustrie.

Wie verwickelt übrigens bei den Hydratcellulosen die Verhältnisse liegen, zeigt eine neuerliche Arbeit von Knecht über mercerisierte Baumwolle. Das Aufnahmevermögen für Baumwolle zeigte sich deutlich verschieden, je nachdem, ob nach der Mercerisation gar nicht, bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° getrocknet war. Schon durch verschiedenes Trocknen allein entstehen also verschiedene Hydrate. Auch Berlin gibt an, daß Baumwolle, im nerten Gasstrom auf höhere Temperaturen erhitzt, einen Polymerisationsvorgang erfahre, der die Eigenschaften der daraus hergestellten Nitrocellulosen günstig beeinflußt.

Aus meinen Ausführungen erhellt wohl zur Genüge, wie auf dem Gebiete der Zellstoffindustrie und verwandter Industriezweige sich überall unliebsam bemerkbar macht, daß der Zellstoff oder die Cellulosen, trotz all der zahlreichen Einzelbeobachtungen, chemisch doch noch schlecht charakterisiert sind. Weder kennen wir die Konstitution der typischen Baumwollecellulose selbst, noch die ihrer Derivate; Hydrat-, Hydro- und Oxy-

cellulosen sind gleichermaßen vage Begriffe. Eine Weiterentwicklung der Zellstoffindustrie verlangt gebieterisch, daß eine systematische Durchforschung des Gebietes unternommen werde.

Vom Abbau und Aufbau pflegt man tieferen Einblick in die Konstitution eines Körpers zu erwarten. An einen Aufbau des Cellulosemoleküls ist ja vorderhand nicht zu denken, aber beim Abbau liegt viele Aufklärung im Bereich des sofort Möglichen. Wir kennen von Abbauprodukten der Cellulose flüchtig die Hydratcellulosen, etwas besser die Hydrocellulosen, wir wissen, dank Tollen's, daß diese wie auch die Oxycellulosen beim Erhitzen mit Kalkmilch, Dioxybuttersäure und Isosaccharinsäure liefern, wir kennen die Bildung von Zucker bei saurer Hydrolyse und auf diesem Wege noch eine Zwischenstufe, die Cellobiose.

Eine experimentelle Ausarbeitung dieses Abbauschemas muß reiche Früchte tragen, um so mehr, wenn gleichartige Untersuchungen mit den vielen Cellulosen angestellt werden, die sich aus Hölzern und Gräsern isolieren lassen. Freilich wird es vielleicht notwendig sein, neue Forschungsmethoden zu schaffen. Ob diese neuen Methoden zum Teil auf dem Gebiet der Kolloidchemie liegen werden, muß die Zukunft lehren. Trotz der schönen Erfolge auf dem Gebiete anorganischer Kolloide scheinen die organischen, vor allem die Cellulose, noch ihrer Enträtselung als Kolloidsubstanzen zu spotten. Sei es aber durch rein chemische oder physikalisch-chemische Methoden, unzweifelhaft ist es, daß ernste, häufig sicherlich sehr mühselige Experimentalarbeit sowohl die Cellulosechemie als Wissenschaft als auch die Celluloseindustrie fördern wird.

## Über die Anwendung organischer Farbstoffe zur diagnostischen Färbung mineralischer Substrate.

Von Dr. FRANZ HUNDESHAGEN-Stuttgart.

(Eingeg. d. 23./9. 1908.)

Obwohl das Färben mineralischer Substanzen mit organischen Farbstoffen schon seit langem bekannt und vielfach praktisch geübt ist — es sei nur an die Erzeugung der Farblacke, die Wirkung der mineralischen Beizen in der Färberei der Gespinnstfasern, die Anwendung der mineralischen Entfärbungs- und Klärmittel, das Färben von natürlichen und künstlichen Steinen für dekorative Zwecke erinnert — und obwohl in vielen dieser Anwendungen die spezifische Affinität gewisser Farbkörper zu gewissen Mineralstoffen unverkennbar in die Erscheinung tritt, so sind solche Färbungen auffallenderweise bisher nur in beschränktem Maße als diagnostisches Hilfsmittel für wissenschaftliche Zwecke herangezogen worden, und doch können sie, wie im folgenden gezeigt werden soll, bei der Untersuchung mineralischer Objekte in ähnlicher Weise von Nutzen sein, wie sie es seit der Einführung der allmählich so hoch entwickelten Färbetechnik bei der Untersuchung pflanzlicher und tierischer Gewebe und Substanzen gewesen sind.