

## An unsere Mitglieder und Bezieher!

Die ungeheure Verteuerung in der gesamten Herstellung und der Wunsch, den Mitgliedern des „Vereins deutscher Chemiker“ und sonstigen Beziehern die

### „Zeitschrift für angewandte Chemie“

so billig wie möglich zu liefern und Nachforderungen möglichst zu vermeiden oder auf einen denkbar niedrigen Betrag zu beschränken, haben den „Verein deutscher Chemiker“ zusammen mit dem „Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands“ zu folgendem Beschlusse veranlaßt:

1. Die „Zeitschrift für angewandte Chemie“ erscheint ab 1. April wöchentlich einmal (Mittwochs) mit 8—12 Seiten Text (technisch-wissenschaftliche Beiträge, Vereinsnachrichten usw.).

2. Die bisher als Beigabe mit versandte „Chemische Industrie“ wird in Zukunft den Mitgliedern und Abonnenten der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ für sich getrennt zugeschickt (Sonnabends). Dadurch erhalten alle Leser diese wirtschaftlichen Nachrichten durchschnittlich fünf Tage früher als bisher. Wer die „Chemische Industrie“ bereits als Mitglied des „Vereins zur Wahrung“ erhält, aber nur dieser, kann auf Wunsch von unserer Bezieherliste gestrichen werden, und es wird ihm dann dafür für das zweite Quartal 1923 der Betrag von M 1000 vergütet.

3. Die Zusendung der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ erfolgt wie bisher von Leipzig aus, die der „Chemischen Industrie“ von Berlin. Alle Reklamationen wegen ausbleibender Zustellung sind zunächst bei dem für den Reklamanten zuständigen Postamt anzubringen; nur im Falle, daß dieses versagt oder wenn es sich um Zustellung unter Kreuzband handelt, sind Reklamationen von Mitgliedern beim „Verein deutscher Chemiker“, von Nichtmitgliedern beim „Verlag Chemie“ anzubringen. Adressenänderungen von Mitgliedern müssen direkt beim Verein, von Nichtmitgliedern beim Verlag gemeldet werden.

4. Mitglieder erhalten die „Zeitschrift für angewandte Chemie“ und die „Chemische Industrie“ für den Mitgliedsbeitrag von M 7000 für das zweite Vierteljahr 1923; hierüber ergeht noch besondere Mitteilung. Der Beitrag für das erste Vierteljahr ist für neueintretende sowie für solche Mitglieder, deren Beitrag noch rückständig ist, der Geldentwertung entsprechend auf M 3000 erhöht worden.

Nichtmitglieder, die von jetzt an Abonnenten werden, zahlen für beide Zeitschriften zusammen für den ganzen Jahrgang hinfert Grundzahl 18 mal jeweilige Schlüsselzahl des Börsenvereins der Deutschen Buchhändler (zurzeit 2000). Der Anspruch auf anteilige Nachforderung im Notfalle bleibt aufrecht erhalten.

Alle Bezieher (Mitglieder und Nichtmitglieder) im schwachvalutaren Ausland zahlen einen Aufschlag für Porto und Versendung, während für das übervalutare Ausland besondere Preise gelten.

Leipzig, Nürnberger Str. 48.

Verein deutscher Chemiker, E. V.

Dr. Scharf.

Verlag Chemie, G. m. b. H.

Degener.

In der Übergangszeit wird sich bei der Zusendung der Chemischen Industrie eine Verzögerung nicht ganz vermeiden lassen; wir bitten um Nachsicht.

## Die chemische Aufschließung pflanzlicher Rohfaserstoffe: Spinnfaser- und Zellstoffgewinnung.

Von Prof. Dr. CARL G. SCHWALBE, Eberswalde<sup>1)</sup>.

(Eingeg. 3.2. 1923)

Für eine Besprechung der chemischen Aufschließverfahren pflanzlicher Rohfaserstoffe ist eine Erörterung der chemischen Zusammensetzung dieser unerlässlich. Als Hauptbestandteile pflanzlicher Rohfaserstoffe können gelten Cellulose, Hemicellulosen (insbesondere Hexosane, Pentosane) und Lignin. Vielfach steht auch für die Summe der Hemicellulosen und des eigentlichen Lignins die Bezeichnung: „Lignin“ oder „Nichtcellulose“ im Gebrauch. Als Nebenbestandteile kommen Fette, Wachse, Harz und Mineralstoffe (Asche) in Betracht.

Die Cellulose in diesen Rohfaserstoffen ist chemisch charakterisiert durch ihre relativ hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber den gebräuchlichen chemischen Agentien. Doch darf diese Widerstandsfähigkeit nicht überschätzt werden. Sie ist eben nur relativ, und der Cellulosefachmann weiß sehr wohl, wie außerordentlich empfindlich Cellulose gegenüber Säuren und Basen und Oxydationsmitteln unter Umständen sein kann.

Es ist nicht bekannt, ob die aus verschiedenen Rohfaserstoffen abgeschiedene Cellulose in den pflanzlichen Rohfaserstoffen lediglich aus Glucosemolekülen aufgebaut ist, und nicht etwa doch bei einigen dieser Rohfaserstoffe Pentosen im Molekül selbst vorhanden sind. Der Nachweis der Einheitlichkeit der in den Pflanzenfasern enthaltenen Cellulose ist noch nicht erbracht. Wenn, wie dies von Heuser und Haug<sup>2)</sup> und von Heuser und Boedeker<sup>3)</sup> geschehen ist, verhältnismäßig starke Alkalilösung (6%ige) mehrfach bei 125° zwecks Auslösung des Pentosans zur Einwirkung gebracht wird, so bedeutet dies einen sehr scharfen Angriff auch auf die Cellulose selbst, die zu erheblichem Teil in Lösung geht, während der Rückstand doch niemals völlig pentosanfrei erhalten werden kann. Von dem Pentosangehalt eines Holzzellstoffes können beispielsweise nur 50% durch eine dreimalige Alkalibehandlung entfernt werden.

Der zweite Hauptbestandteil der pflanzlichen Rohfaserstoffe sind die Hemicellulosen. Sie sind chemisch charakterisiert durch ihre relativ leichte Hydrolyserbarkeit. Verdünnte Mineralsäure bringt erhebliche Mengen von Pentosan und Hexosan in Lösung. Es muß jedoch betont werden, daß schweflige Säure Pentosan nur in mäßigem Betrage aus pflanzlichen Rohfaserstoffen auszulösen vermag und mäßig verdünnte Alkalien anderseits sich als noch schlechtere Lösungsmittel für Pentosan erweisen, wie dies aus dem oben Gesagten ja schon hervorgeht. Gegen Oxydationsmittel, wie z. B. Chlorkalklösung, scheinen

<sup>1)</sup> Nach dem vom Verfasser am 22. Januar 1923 vor dem „Märkischen Bezirksverein“ Ortsgruppe des „Vereins deutscher Chemiker“ zu Berlin gehaltenen Vortrage bearbeitet und ergänzt.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 31, A. 99ff. [1918].

<sup>3)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 34, A. 461 [1921].

die Pentosane recht widerstandsfähig zu sein, wie dies aus den Erfahrungen der Zellstoffbleiche abgeleitet werden kann. Aus dem chemischen Verhalten der Pentosane kann der Schluß gezogen werden, daß sie zum Teil die Zellstofffaser nur inkrustieren und dann verhältnismäßig leicht in Lösung zu bringen sind. Ein gewisser Anteil der Pentosane ist jedoch derartig widerstandsfähig gegen chemische Agentien, daß, wie eingangs erwähnt, Pentosane im Molekül der Cellulose anzunehmen sind. — Bei manchen pflanzlichen Rohfaserstoffen kommt außer den Hexosanen und Pentosanen noch das Pektin in Betracht, ein Stoff, der aus einer mit Methylalkohol veresterten Galakturonsäure in Bindung an Galaktan oder Araban aufgebaut zu sein scheint<sup>4)</sup>.

Als dritter Hauptbestandteil der pflanzlichen Rohfaserstoffe ist das Lignin genannt worden. Die chemische Natur des Lignins ist noch nicht genügend ergründet. Man kann, wie die Erörterung des Problems auf der letzjährigen Naturforscherversammlung<sup>5)</sup> in Leipzig ergeben hat, noch nicht einmal mit Sicherheit behaupten, ob das Lignin aromatischer oder aliphatischer Natur ist. Nach dieser Erörterung zu schließen, sind sowohl aromatische wie aliphatische Bestandteile im Lignin anzunehmen. Nach Willstätter und Kalb<sup>6)</sup> führt die Reduktion des Lignins mit Jodwasserstoffsäure zu einem Kohlenwasserstoff-Gemisch, das auch aus Cellulose und Kohlehydraten erhalten werden kann. Erich Schmidt<sup>7)</sup> hat gezeigt, daß das sogenannte Willstätter-Lignin, das man mit 41%iger Salzsäure aus Holz nach Auslösung der Cellulose und Hemicellulosen als Rückstand erhalten kann, zu einem erheblichen Anteil aus Kohlehydraten besteht. Das Lignin hat jedenfalls keine einheitliche Widerstandsfähigkeit gegenüber den chemischen Agentien. König<sup>8)</sup> hat seinerzeit Proto-, Hemi- und Ortho Lignin je nach der Widerstandsfähigkeit des Lignins unterschieden. Sehr wahrscheinlich sind auch die Lignine der einzelnen Rohfaserstoffe verschiedenen voneinander. Für die zu besprechende chemische Aufschließung pflanzlicher Rohfaserstoffe muß man sich mangels genügender Kenntnisse über die chemische Natur des Lignins mit Feststellungen seines Verhaltens gegenüber den wichtigsten chemischen Agentien begnügen. Es kann gesagt werden, daß das Lignin gegenüber Oxydationsmitteln recht empfindlich ist, eine Tatsache, auf die König verschiedentlich nachdrücklich hingewiesen hat. Das Lignin kann ferner löslich gemacht werden durch Erhitzen mit Alkalien unter Hochdruck, während es dem Erhitzen mit Säuren sehr großen Widerstand entgegensezett, sei es, daß man diese Säure mit oder ohne Druck zur Anwendung bringt, wie ja die eben erwähnte Willstätter-Methode zur Herstellung des Lignins beweist. Immerhin gibt es eine Säure, welche ein spezifisch abweichendes Verhalten gegenüber dem Lignin aufweist. Die schweflige Säure vermag das Lignin in Lösung zu bringen, insbesondere wenn gleichzeitig Basen anwesend sind, wenn z. B. schweflige Säure in der Form von Calciumbisulfat auf ligninhaltige Materie zur Einwirkung gebracht wird. Welche Vorgänge sich bei dieser Einwirkung, die unter höheren Drucken von etwa 5 Atmosphären vorgenommen wird, abspielen, ist nicht bekannt. Man hat sowohl Anlagerung an eine Aldehydgruppe oder direkte Sulfonierung — die aromatische Natur des Lignins vorausgesetzt — endlich auch Anlagerung von schwefriger Säure an eine Doppelbindung angenommen. Zur Annahme einer Doppelbindung gelangt man auch durch das Verhalten des Lignins gegenüber dem Chlor. Es ist bekannt, daß man mit Chlor aus ligninhaltigem Material das Lignin entfernen kann. Gewöhnlich wird dieser Vorgang als eine Oxydation gedeutet, bei welcher die Bildung von Ligninchlorid nur eine Nebenreaktion ist, oder schon gebildetes Ligninchlorid nachträglich der Oxydation unterliegt, so daß mehr Salzsäure<sup>9)</sup> gefunden wird als bei der Substitution aus dem durch Chlor substituierten Wasserstoff entstehen könnte. Da die Menge der ziemlich wenig bekannten Ligninchloride nicht scharf bestimmt werden kann, läßt sich auch nicht aus der Menge der Salzsäure ableiten, daß eine Oxydation die Hauptreaktion bei der Chlorierung ist. Jedenfalls sollte man auch in Betracht ziehen, daß Chlor an eine doppelte Bindung angelagert werden könnte, ferner, daß kolloide Fasermaterialien Chlor oder Salzsäure außerordentlich fest adsorbieren können. Diese Bindung kann so fest sein, daß Chlorion in der Lösung durch das Silberreagens nicht mehr nachweisbar ist. Bei pflanzlichen Faserstoffen sind derartige Adsorptionserscheinungen durchaus nicht selten. Bei Holzzellstoffen kann man beobachten, daß unter gewissen Umständen die in Wasser suspendierten oder „aufgeschlagenen“ Fasern

im „Holländer“ längere Zeit in Bewegung gehalten, aus dem Wasser alles Chlor adsorbieren und die Silbernitrat-Reaktion des Wassers nach einiger Zeit verschwindet.

Für den Nachweis des Lignins werden fast durchweg zwei Farbreaktionen benutzt, die Purpurrotfärbung mit Phloroglucin und Salzsäure und die Gelbfärbung mit Anilinsulfat. Beide Reaktionen kommen Begleitstoffen des Lignins zu, die allerdings fast niemals fehlen und dem Lignin hartnäckig anhaften. Immerhin sind Fälle bekannt, in welchen die erwähnten Ligninreaktionen vollständig verschwunden sind und dennoch andere Reaktionen, z. B. die Einwirkung des Chlors, eine noch weitgehende Verholzung anzeigen. Man kann dies besonders schon an halbgebleichter Jute demonstrieren, und man sollte deshalb mit der auf die Farbreaktion begründeten Behauptung, ein pflanzlicher Rohfaserstoff sei verholzt oder nicht, recht vorsichtig sein. Man kann durch Zermürbung mit Salzsäure Holzmehl derart aufschließen, daß die im Holz vorhandene Cellulose schon die charakteristische Blaufärbung mit Chlorzinkjod gibt, während die üblichen Farbreaktionen des Lignins noch in voller Schärfe vorhanden sind<sup>10)</sup>.

Von den Nebenbestandteilen der pflanzlichen Rohfaserstoffe können Fett, Wachs, Harz eine sehr erhebliche Wirkung bei den Aufschließungsprozessen ausüben. Es ist erstaunlich, daß z. B. bei dem durchschnittlich geringen Harzgehalt der Fichte und Kiefer — bei ersterer 1%, bei letzterer 3% — die verhältnismäßig geringe Zunahme an Harzgehalt, das Eindringen saurer Kochflüssigkeiten in das Kiefernholz vollständig zu verhindern vermag. Es ist ferner bekannt, wie außerordentlich hartnäckig das in den Bastfasern (z. B. in der Flachsfaser) vorhandene Wachs den chemischen verseifenden und emulgierenden Agentien, wie z. B. den Alkalien zu widerstehen vermag. — Von den Mineralbestandteilen ist die Kieselzsäure unter Umständen von erheblicher Bedeutung. Bei Gräsern treten häufig kleinere und größere Mengen von Kieselzsäure in der Asche auf. Es kann eine beträchtliche Erschwerung der Fabrikation von Zellstoffen durch eine Anhäufung von Kieselzsäure hervorgerufen werden, wie solche je nach den Witterungs- und Bodenverhältnissen bei den Getreidestroharten bald eintritt, bald wieder verschwindet.

Die vorgenannten Bestandteile der pflanzlichen Rohfaserstoffe treten in sehr wechselnden Mengen auf. Man findet z. B., daß die Samenhaare und Bastfasern mit einigen Ausnahmen ligninfrei oder fast ligninfrei sind, während man bei den Gräsern und Hölzern verhältnismäßig hohe Ligningehalte beobachtet. Versucht man die prozentuale Zusammensetzung der pflanzlichen Rohfaserstoffe anzugeben, so gelingt es nur selten, Zahlen zu ermitteln, bei welchen die Summe der Prozentzahlen 100 ergibt. Es liegt dies an der Unvollkommenheit unserer Analysenmethoden, bei welchen die näheren Bestandteile der Rohfaserstoffe durch Umrechnung ermittelt werden müssen. Die Untersuchungsmethoden sind im wesentlichen konventioneller Art und deshalb keine zuverlässigen Unterlagen für solche Umrechnungen. So wird z. B. das Pentosan aus dem Furfurolwert berechnet, obwohl bekannt ist, daß Furfurol auch noch aus Hexosan und aus dem Pektin stammen kann. Die durchschnittliche Zusammensetzung der pflanzlichen Rohfaserstoffe kann annähernd durch die in folgender Zahlen-tafel aufgeführten Werte wiedergegeben werden:

	Cellulose %	Pentosan %	Hexosan %	Lignin %	Wachs %	Asche %
Baumwolle . .	95	8	—	—	0,5	9,1
Rüttflachs . .	85	8	—	—	8	1
Jute . . . .	71	10—15	—	9	—	1
Getreidestroh .	43	24—29	—	20—24	8	2
Buchenholz . .	54	22—25	8—5	22—24	1	1
Fichtenholz . .	55—57	11—18	13—14	26—29	1	1

Man sieht, daß die Samenhaare außerordentlich viel Cellulose enthalten, ferner, daß auch noch in den Bastfasern der Cellulosegehalt sehr groß ist, während die Gräser den geringsten, die Hölzer einen etwas höheren Cellulosegehalt aufweisen. Für den Pentosan- und Hexosaninhalt ist charakteristisch, daß bei den Samenhaaren sehr wenig, bei den Bastfasern sehr viel mehr, bei den Gräsern und Hölzern viel von derartigen Bestandteilen vorhanden ist. Sehr charakteristisch ist der Unterschied des Verhaltens der Hölzer, nämlich der Nadel- und Laubhölzer, gegenüber dem genannten Stoff. Die Laubhölzer sind sehr reich an Pentosanen und arm an Hexosanen. Bei den Nadelhölzern ist es umgekehrt, der Pentosangehalt ist verhältnismäßig bescheiden, derjenige an Hexosanen sehr hoch. Bezuglich des Lignins kann gesagt werden, daß die Hölzer die höchsten Ligninwerte aufweisen, daß der

<sup>4)</sup> H. Gaertner, Zentralbl. f. Zuckerind. 28, 781 ff. 5/6; C. C. III, 419 [1920], Nr. 11.  
<sup>5)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 35, A. 596 [1922].  
<sup>6)</sup> Berichte d. D. Chem. Ges. 35, 2637 [1922].  
<sup>7)</sup> Schmidt u. Mitarb. B. d. D. Chem. Ges. 56, 23 [1923].  
<sup>8)</sup> J. König u. E. Rump, Chemie und Struktur der Pflanzenzellmembran, Springer, Berlin 1914.  
<sup>9)</sup> Heuser u. Sieber, Ztschr. f. angew. Chem. 26, 802 ff [1913].  
<sup>10)</sup> Vgl. Schwalbe und Schulz: Über die Aufschließung von pflanzlichen Rohstoffen mittels Salzsäure, als Msgr. 1917 gedruckt, da von der Zensur Abdruck in Zeitschriften verboten.

Ligningehalt bei den Gräsern etwas geringer ist. Bei Bastfasern vom Typus der Jute tritt der Ligningehalt zurück; bei manchen Bastfasern, wie Flachs, ist überhaupt kein Lignin vorhanden. Lignin fehlt auch vollständig bei dem typischen Samenhaar der Baumwolle.

Das Ziel der Aufschließung solcher vorstehend gekennzeichneten pflanzlichen Rohfaserstoffe ist nun für verschiedene Industrien ein durchaus verschiedenes. Der Textilfabrikant braucht eine spinnbare, also geschmeidige Faser von genügender Länge (Stapel von etwa 10 mm Länge), guter Festigkeit und Haltbarkeit gegenüber den Atmosphärien, insbesondere im gebleichten Zustand. Auch für den Papierfabrikanten tritt Schmiegksamkeit und Verfilzbarkeit, außerdem auch Festigkeit und Haltbarkeit gegenüber Witterungseinflüssen in den Vordergrund. Sowohl für die Textilindustrie, wie für die Papierindustrie ist es aber ganz gleichgültig, ob die zu verarbeitenden Fasern aus reiner Cellulose bestehen oder nicht. Dagegen haben alle die Cellulose chemisch verarbeitenden Industrien ein lebhaftes Interesse daran, eine einheitliche Cellulose als Ausgangsmaterial verarbeiten zu können. Einheitliche Ausgangsmaterialien führen beispielsweise zu homogenen Kunstfäden, die bei dem späteren Färbeprozess nichtstreifige Färbungen ergeben. Sind die Ausgangsmaterialien für diese Industrien nicht homogen, so muß man mit verschiedenartiger Quellung, und damit verschiedenartigem Verhalten bei chemischen und physikalischen Vorgängen rechnen. Die chemische Aufschließung kann, wie aus den angeführten Eigenschaften der pflanzlichen Rohfaserstoffe hervorgeht, vorwiegend durch Oxydation, durch Hydrolyse und durch Anlagerung erreicht werden, aber die Aufschließung ist nicht nur ein rein chemisches Problem. Von größter Bedeutung ist es, daß die Fasern einen eigenartigen anatomischen Bau besitzen, daß sie beispielsweise Zellkanäle, häufig eine Cuticula und Poren haben, ferner, daß die Zellmembranen aus Stoffen bestehen, die durchweg als kolloide Gebilde anzusprechen sind. Gebilde, denen spezifische kolloid-chemische Eigenschaften, wie die der Quellung und Adsorption, im hohen Maße eigen sind.

In der oben gegebenen Zahlentafel sind typische Vertreter der verschiedenen Klassen von Rohfaserstoffen zusammengestellt, soweit sie im großen Maßstabe in den Zellstoff verarbeitenden Industrien benutzt werden. Nachstehend soll eine flüchtige Skizzierung ihrer Verarbeitung nach dem gegenwärtigen Stand der Technik gegeben werden.

Von den Samenhaaren kommt als wichtige Textilfaser für den Weltmarkt nur die Baumwolle in Frage. Bei ihrer Verarbeitung hat man in Rücksicht auf den hohen Reinheitsgrad der Rohfaser die Reinigung an den Schluß des ganzen Verarbeitungsprozesses gelegt. Man zieht es nämlich im allgemeinen vor, in Rücksicht auf die gute Verspinnbarkeit der Rohbaumwolle, nicht diese, sondern die fertigen Baumwollgewebe von den Inkrusten, also den Nichtcellulose-Bestandteilen zu befreien. Es kann dies geschehen durch Kochungen mit verhältnismäßig schwachem Alkali (5%ige Ätznatronlösung) unter Druck, wobei eine vollständige Entlüftung der Apparatur von besonderer Bedeutung ist. Es kann hier auf diese Reinigung der rohen Baumwollgewebe nach dem bekannten System von Thies, Matthesius-Freiberger nicht näher eingegangen werden. Es soll nur betont werden, daß der erste Teil des Verfahrens eine alkalische Hydrolyse der geringen Mengen von Pektin und Pentosan, eine Emulgierung des Baumwollwachses und eine Veränderung der Baumwollfarbstoffe bedeutet. Durch die nachfolgende Bleiche können die Farbstoffe vollständig entfernt werden. Man erhält Gewebe, welche nahezu analysenreine Baumwollcellulose darstellen. Bereits im Jahre 1913 wurde von Schwalbe<sup>11)</sup> vorgeschlagen, reinste Baumwollcellulose in Mengen von einigen 100 kg in Form loser Fasern aus Rohbaumwolle darzustellen und diese reinste Baumwollcellulose den Cellulosechemikern für wissenschaftliche Forschungen zur Verfügung zu stellen, weil die Verwendung von Baumwollgeweben für den wissenschaftlich arbeitenden Chemiker begreiflicherweise sehr unbequem ist. Der Appell an die Baumwollindustrie ist damals ungehört verhallt. Im vorigen Jahre hat sich aber die Amerikanische Chemische Gesellschaft dieses Vorschlags angenommen. Es wird gegenwärtig in den Vereinigten Staaten eine größere Menge von loser Baumwolle vorsichtig gereinigt, um den amerikanischen Cellulose-Chemikern ein einwandfreies Ausgangsmaterial für ihre Studien darzubieten, als es das viel benutzte Filterpapier ist. In diesem für Cellulosestudien immer noch mit Vorliebe benutzten Material sind die Fasern bei der Entfernung der Mineralbestandteile beschädigt worden. Sie können durchaus nicht Anspruch auf die Bezeichnung „reinste Baumwollcellulose“ machen.

Neben dem angedeuteten Reinigungssystem wird neuerdings auch ein anderes Verfahren, die sogenannte Mohrbleiche (D.R.P. 31546) ausgeübt, bei welchem Natriumperborat als ein zugleich alkalisch hydro-

lysierendes und Sauerstoff abgebendes, also oxydierendes Agens, benutzt wird. Die Meinungen der Fachleute sind noch geteilt darüber, ob es möglich ist, mit Stoffen vom Typ des Natriumperborates Baumwollgewebe ohne jede Schädigung der Festigkeit zu reinigen.

Bei den Bastfasern spielt ebenfalls die Reinigung in der Gewebsform, aber auch vielfach in Garnform die Hauptrolle. Eine so scharfe Druckkochung, wie sie bei der Baumwollcellulose vorgenommen werden darf, halten jedoch die Bastfasern nicht aus. Bei Flachs muß man deshalb mit alkalischen Laugen schwächerer Konzentration in mehrfacher Wiederholung der Reinigungsoperation das gesteckte Ziel zu erreichen suchen, denn eine Druckkochung, wie sie bei der Baumwollcellulose üblich ist, würde schon zu einer Auflösung der Bastfasern in die Einzelzellen führen und eine erhebliche Festigkeitseinbuße hervorrufen. Bei der Reinigung der Bastfasern ist die Voraussetzung ihre Trennung voneinander und ihre vorherige Loslösung von dem Holzkörper des Stengels, eine Trennung, die bekanntlich durch die chemischen Reinigung vorhergehende Röste erreicht wird. Es kann hier nur angedeutet werden, daß die Röstoperation in neuerer Zeit eifriges Studium und Verbesserungen, z. B. durch die Kraissche<sup>12)</sup> Sicherheitsröste (Zusatz von Bicarbonat) erfahren hat. Über weitere Fortschritte bei der Lösung der holzigen Bestandteile wird in einem späteren Abschnitt noch zu berichten sein. Die eigentliche Bleiche vollzieht sich wie bei der Baumwolle mit Hilfe von ziemlich schwachen Hypochloritbädern. Bei der Leinenbleiche kann man in gewissen Fällen die Rasenbleiche, die sich begreiflicherweise einem Großbetriebe nicht gut einfügen will, noch nicht entbehren.

Eine Sonderstellung unter den Bastfasern nimmt die Jute ein, die, wie schon erwähnt worden ist und wie aus der Zahlentafel hervorgeht, eine nicht unerhebliche Verholzung aufweist. Zur Entfernung dieser Verholzung ist eine alkalische Druckkochung zweckmäßig als vorbereitendes Stadium für die Bleiche, die mit Hypochloriten durchgeführt wird. Aber bei dieser Druckkochung muß Rücksicht darauf genommen werden, daß die Bastfasern, wie schon erwähnt, wesentlich empfindlicher gegen Alkalien sind als die Samenhaare, d. h. die Baumwolle.

Bei den Gräsern ist eine Entfernung der sehr beträchtlichen Ligninmenge nur durch eine Druckkochung möglich. Gewisse Anteile des Lignins lassen sich freilich auch schon ohne Druck von der Faser entfernen. Beckmann<sup>13)</sup> hat gegen Ende des Weltkrieges gezeigt, daß man durch bloßes Einweichen des Strohes in kalter Natronlauge einen erheblichen Teil der verholzenden Materie entfernen kann, so daß die zurückbleibende Masse ein sehr gutes Futtermaterial darstellt. Will man die Zellstofffaser des Strohes in gebleichtem Zustand gewinnen, so ist eine Kochung unter erheblichem Druck von etwa 5 Atmosphären während 3 Stunden bei einer Alkalikonzentration von 6–8% als eine der Chlorkalkbleiche vorhergehende Operation unbedingt erforderlich. Es ist bei diesen Druckkochungen üblich, sich in der Laugengröße sehr starke Beschränkungen aufzuerlegen, d. h. die Faser nicht mit Flüssigkeit zu bedecken, weil die entstehende Ablauge späterhin in Rücksicht auf die kostbaren Natriumsalze regeneriert werden muß und mit der Menge der Flüssigkeit selbstverständlich auch die Eindampfungskosten wachsen. Bei dieser alkalischen Kochung geht das Lignin in Lösung und kann aus dieser Lösung in der Form von sogenannten Ligninsäuren teilweise schon durch Kohlensäure, teilweise durch Mineralsäure, niedergeschlagen werden. Eine Oxydation ist deswegen nicht anzunehmen, weil die Aufschließung auch bei Gegenwart von Reduktionsmitteln, wie Schwefelnatrium, durchgeführt werden kann, ja gerade bei Gegenwart von Natriumsulfid besonders gute, weiche und verfilzbare Fasern und bessere Ausbeuten als durch Ätznatron allein erzielt werden können. Die ausschließliche Verwendung des Schwefelnatriums ist lediglich an der Geruchsplage gescheitert, die durch Bildung von Mercaptan durch Schwefelung des bei der Aufschließung abgespaltenen Methylalkohols hervorgerufen wird. Nach Klason ist es das Methylmercaptan, das neben dem Methylsulfid und Methyldisulfid zu den fürchterlichen Gerüchen Anlaß gibt, welche die sogenannten Sulfatzellstofffabriken dann aushauchen, wenn sie mit erheblichen Mengen von Schwefelnatrium arbeiten. Diese Geruchsplage hat geradezu die Entwicklung der Sulfatzellstofffabrikation gehemmt. Sie hat sich nur in weniger dicht bevölkerten Ländern und dort entwickeln können, wo solche Industrie als lebenswichtig für das betreffende Land bezeichnet werden kann, nämlich in Schweden und vor allem in Finnland. Es ist Schwalbe (D.R.P. 319594) neuerdings gelungen, auf eine sehr einfache Weise die Mercaptane abzufangen und zu beseitigen. Es hat sich herausgestellt, daß Holz und Stroh die Mercaptane zu adsorbieren vermögen, und daß die einmal adsorbierten Gase auch bei späterem Ausdämpfen oder Kochen mit

<sup>11)</sup> Krais und Mitarbeiter: Ztschr. f. angew. Chem. 35, 713 [1922].

<sup>12)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 33, 170 [1920].

Alkalien unter Druck nicht mehr in Erscheinung treten. Offenbar hat an den ungeheuer großen inneren Oberflächen der Faserstoffe eine Konzentration des Mercaptans stattgefunden. Da an diesen Oberflächen vielleicht auch der Luftsauerstoff sich in einer höheren Konzentration befindet als in der Atmosphäre, ist eine Oxydation des Mercaptans eingetreten, so daß dieser Stoff und seine Verwandten endgültig zerstört worden sind<sup>14)</sup>. Bei der Verwendung von Abfallholz und Abfallstroh ließ sich, wie eine Versuchsanlage in Weißenfels a. S. in der Strohzellstofffabrik der Gebr. Dietrich im Vorjahr gezeigt hat, der Geruch der Ofengase völlig beseitigen, aber auch die bei Öffnung der Kocher entweichenden Dämpfe („Brüden“) verlieren in einem Holz- oder Strohkontakt ihren üblen Geruch vollständig. — Die Ofengase sind hauptsächlich für die Geruchssplage verantwortlich zu machen, sie entstehen bei der Regeneration der Alkalosalze. Bei dieser gelangen die Laugen, nach einer Eindickung im Vakuum in die Scheibenverdampfer, bei welchen die dickliche Lauge auf Eisenscheiben, in dünner Schicht ausgebreitet, den Heizgasen dargeboten wird. Die so noch weiter eingedickte Lauge fließt durch einen Drehofen einem Gebläseofen zu. In diesem wird die verkohlte Ablauge endgültig zu einem Gemisch von Natriumcarbonat und Schwefelnatrium verbrannt, welch letzteres dem zur Erpänzung des im Kreislaufprozeß verlorengehenden Alkalis im Dreh- oder Gebläseofen zugesetzten Natriumsulfat entstammt<sup>15)</sup>. Durch eine Behandlung der in Lösung gebrachten Schmelze mit Kalkmilch kann man wieder aus der Soda Ätznatron herstellen und die Lauge im Kreislauf in der Fabrikation benutzen. Bei dieser Kaustifizierung entstehen Verluste an Ätznatron, indem dieses bei dem Kalkschlamm verbleibt. Weitere erhebliche Verluste an Ätznatron entstehen durch den Flugstaub, der im Gebläseofen entweicht, den Drehofen und den Scheibenverdampfer passiert und von dort in den Schornstein der Fabrik gelangt. — Unter Umständen bereitet das Rohmaterial der Fabrikation — vorwiegend das Getreidestroh — erhebliche Schwierigkeiten durch den wechselnden Kieselsäuregehalt, je mehr Kieselsäure, desto mehr schleimiges Calciumsilicat das Alkali bei der Kaustifizierung zurückhält und sich aus der kaustifizierten Lauge der Weißlauge nicht ausscheiden will.

Aus dem Stroh kann man auch schon durch Kalkmilch ein Fasermaterial, welches für gröbere Papiere geeignet ist, herstellen, nämlich bei mehrmonatlichem Einweichen von Stroh in Kalkmilch oder bei einer etwa achtstündigen Druckkochung mit diesem Reagens wird ein Teil der Inkrusten entfernt, und die zurückbleibende Masse, die man als einen Halbzellstoff — Gelbstrohstoff — bezeichnet, läßt sich zu Papier verarbeiten.

Ein derartiger Aufschluß durch Kalk ist bei dem Holz nicht oder nur bei besonderen Vorkehrungen zu erreichen. Es mag dies, wie Pringsheim<sup>16)</sup> vermutet, darauf zurückzuführen sein, daß die Verbindung von Kalk mit Lignin unlöslich, diejenige von Natron mit Lignin löslicher ist. Die chemische Aufschließung geschieht in mannigfaltiger Art und Weise. Schon bei der mechanischen Zerfaserung des Holzes am Schleifstein zu dem sogenannten „Weißschliff“ wird man von einem chemischen Aufschluß reden dürfen, denn bei der Berührung des Holzstempels mit dem Stein entsteht Wärme und man vermutet sogar eine Dampfentwicklung aus den unmittelbar dem Stein anliegenden Zellen, die durch Dampfdruck zerrissen, zum mindesten aber doch erweicht werden sollen. Bei dem sogenannten Heißschleifen watet der Stein in einem 40–50° warmen Faserbrei, so daß gewisse chemische Auslösungsorgänge recht wahrscheinlich sind.

In noch stärkerem Maße werden sie sich vollziehen, wenn vor der Schleifoperation das Holz einer vielstündigen Dämpfung mit Wasserdampf unter einem Druck von mehreren Atmosphären ausgesetzt wird. Man kann das gedämpfte Fasermaterial — „Braunschliff“ — erst recht als einen Halbzellstoff ansprechen.

Um Hölzer mit Alkalien zu Zellstoffen aufzuschließen zu können, muß man höhere Drücke anwenden als sie für das Stroh notwendig sind, nämlich statt 5 Atmosphären auf etwa 8 Atmosphären heraufzugehen und mit verhältnismäßig starken Laugen kochen, die etwa 6% Ätznatron und 2% Schwefelnatrium zu enthalten pflegen. Verkocht werden neben etwas Aspe (*Populus tremulus*, „Zitterpappel“) fast ausschließlich Fichten- und Kiefernholz. Gerade für letzteres ist das alkalische Verfahren das einzige anwendbare, weil das harzhaltige Kiefernholz, wie eingangs erwähnt, von sauren Aufschließflüssigkeiten nicht durchdrungen wird.

In Finnland hat man es verstanden, im großartigen Maßstabe den Sägewerken Zellstofffabriken anzugliedern, in welchen die Abfälle, die sich bei der Herrichtung des Bauholzes ergeben, auf Zellstoff verarbeitet werden.

<sup>14)</sup> Schwalbe, Zellstoff und Papier 2, 175 ff. [1922].

<sup>15)</sup> Daher der Name „Sulfatzellstoff“ für die nach diesem Verfahren hergestellten Holz- und Strohzellstoffe.

<sup>16)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 32, I, 249 ff.; 33, 56 [1920].

Von großem wirtschaftlichem Interesse ist es, daß man nach dem Sulfatverfahren durch Wiederverwendung von Ablauge und absichtliche etwas vorzeitige Abbrechung der Kochoperation zu Zellstoff gelangen kann, der sich durch besondere Faserfestigkeit auszeichnet. Es soll hier nicht erörtert werden, inwieweit die Festigkeit der aus „Kraftzellstoff“ gefertigten Papiere auf die Faserfestigkeit oder auf das die Fasern verklebende Harz zurückgeführt werden kann. Bei der Kraftpapierherstellung wird nämlich dem Zellstoff durch das „Kollern“ im Kollergange absichtlich wieder Ablauge und damit Harz und Fett zugeführt<sup>17)</sup>. (Schluß folgt.)

<sup>17)</sup> Ein Aufsatz von Schwalbe über diese Frage erscheint demnächst in der Fachzeitschrift „Der Papierfabrikant“.

## Neue Bücher.

Schwarz, Dr. H. und Laupper, G., Von der Heukohle zur Naturkohle. Ausgegeben am 23. Dezember 1922. Zürich 1922. Druck Gebr. Fretz.

Schwarz, Prof. Dr. Rob., Feuerfeste und hochfeuerfeste Stoffe. Sammlung Vieweg. Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik. Heft 43. 2. vermehrte Auflage. Braunschweig 1922. Verlag Friedrich Vieweg & Sohn.

Grundzahl geh. M 2

Sprechsaal-Kalender für die keramischen, Glas- und verwandten Industrien. Herausgegeben von Dr. J. Koerner. 1923. 15. Jahrgang. Coburg 1922. Verlag Müller & Schmidt.

Stadtmüller, Prof. Hugo, Die Schmelzöfen der Eisen-, Stahl und Metallgießerei. Eine elementar gehaltene Darstellung schmelztechnischer Einrichtungen und Verfahren des Metallverarbeitungswesens. Unter besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse des Maschinenbaues und der gewerblichen Praxis. 2. erweiterte Auflage. Karlsruhe 1922. Verlag Friedrich Gutsch.

Stark, Prof. Dr. Joh., Die physikalisch-technische Untersuchung keramischer Kaoline. Mit 40 Abbildungen im Text. Leipzig 1922. Verlag Joh. Ambr. Barth.

Technische Versuchsanstalten. Mitteilungen des Staatl. Technischen Versuchsamtes. 11. Jahrgang 1922. 1. u. 2. Heft. Druck und Verlag Österreichische Staatsdruckerei in Wien.

## Verein deutscher Chemiker.

Am 17. März 1923 entriß zu Nürnberg nach kurzer und schwerer Krankheit der Tod aus seinem wirkungsreichen Leben das

MITGLIED UNSERES AUFSICHTSRATES

**Herrn Dr. Ludwig Landsberg**

MITGRÜNDER UNSERER GESELLSCHAFT

Ein Menschenalter hindurch hat der Verstorbene derselben seine hervorragenden menschlichen und wissenschaftlichen Fähigkeiten in vollem Maße gewidmet. Sein Werk bleibt für uns in unauslöschbarem Gedenken.

**D E R V O R S T A N D**  
der Aktiengesellschaft für Petroleum-Industrie, Berlin

Nach schwerem, kurzem Krankenlager entschlief am 17. März 1923 in Nürnberg

**HERR**

**DR. LUDWIG LANDSBERG**

Mitgründer und Mitglied des Aufsichtsrates der Aktiengesellschaft für Petroleum-Industrie. Wir betrauern in dem Heimgegangenen ein leuchtendes Vorbild tiefsgründigsten Wissens, treuester Pflichterfüllung, edler Gesinnung und Fürsorge für seine Angestellten und Arbeiter.

**Die Prokuristen und Beamten**  
der Aktiengesellschaft für Petroleum-Industrie, Berlin.