

die Einführung dieser Abstoßungskräfte. Damals suchte man sie zu erklären aus den Restfeldern oder Multipolwirkungen, die z. B. von einem Elektronenkubus ausgehen. Born schloß für die L-Schale auf ein Abstoßungsgesetz, das der fünften resp. der neunten Potenz der Entfernung umgekehrt proportional sei, je nachdem es sich um die Wirkung auf eine Punktladung oder auf eine zweite Achterschale handelt. Aber die Vorstellung hatte große Schwierigkeiten, da das Kraftgesetz abhing von der gegenseitigen Stellung der Kuben und Ähnlichem. Die wellenmechanische Methode der kontinuierlichen Ladungsverteilung dagegen liefert die fraglichen Abstoßungen direkt und ohne Schwierigkeit. Denken wir an die nach außen hin abklingenden Ladungsverteilungen der Abb. 2. Durch Überlagerung sämtlicher dort dargestellten Verteilungen in der richtigen Multiplizität (zweimal bzw. sechsmal) können wir die resultierende Ladungsverteilung im Cl-Ion darstellen, vgl. die schraffierte Fläche in Fig. 6. Wir nähern ihm ein positives Ion, sagen wir einfach ein Proton, bis zum Abstande  $d$ . Derjenige Teil der negativen Ladung, welche außerhalb der Kugel vom Radius  $d$  liegt, übt nach einem Satz der Potentialtheorie keine Wirkung auf unser Proton aus. Die Coulombsche Anziehung, die bei voller Wirksamkeit der negativen Ladung gleich  $\frac{e^2}{d^2}$  vgl. die strich-punktierte Kurve in Abb. 6, wäre, wird also geschwächt. Wir können sagen: zu der Anziehung tritt eine Abstoßung hinzu, die ihren Ursprung natürlich in der nunmehr stärker zur Geltung kommenden Abstoßung von seiten des Cl-Kernes hat. Diese Abstoßung wächst bis zur Größe  $\frac{17e^2}{d^2}$ , wenn wir das Proton sämtliche Schalen passieren und bis an den Cl-Kern, Ladung 17, herankommen lassen. Die Kurve dieser wechselnden Abstoßung ist in Abb. 6 als ausgezogene Linie dargestellt. Sie schneidet die strichpunktierte Linie der Anziehungskräfte in einem Punkte P, dessen Abszisse  $d_0$  diejenige Entfernung anzeigt, in der Abstoßung und Anziehung sich gleich sind, wo also das Proton eine Gleichgewichtslage innerhalb des Cl-Ions findet. Allerdings ist diese Abstoßung nicht durch eine feste Potenz des Abstandes  $d$  ausdrückbar, sondern die Höhe der Potenz variiert selbst noch mit dem Abstande. Gerade dieses aber verlangen die genauesten darüber vor-

liegenden Beobachtungen (an Bandenspektren), wie kürzlich Dr. Unsöld gezeigt hat. Statt des einfachen Protons kann man auch das wenig ausgedehnte  $\text{Li}^+$ -Ion und schließlich auch das ausgedehntere  $\text{Na}^+$ -Ion in die Ladungshülle des Cl-Ions eindringen lassen. Auch bei diesen ergibt sich neben der Coulombschen Anziehung eine scheinbare Abstoßung.

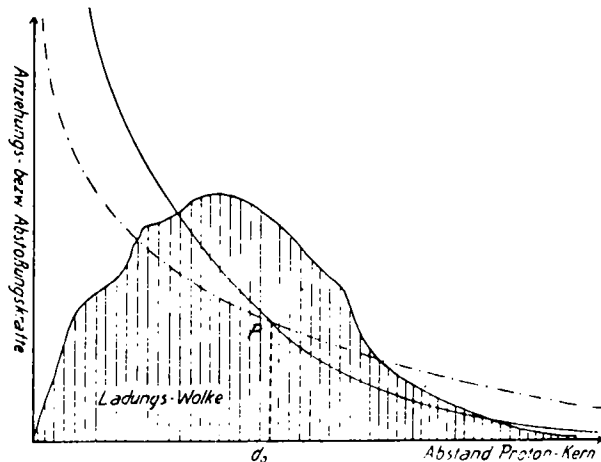


Abb. 6.

Die Frage nach den Abstoßungskräften zwischen den Kristallionen ist im Grunde die Frage nach der Raumerfüllung des festen Zustandes, nach dem Molekularvolumen der festen Verbindungen. Sie sehen, daß die wellenmechanischen Methoden über diese eminent praktischen Fragen bestimmte Aussagen machen können.

Hiermit komme ich zum Schluß. Es kann nicht fehlen, daß Ihnen vieles von dem, was ich über die neueste Entwicklung der Quantentheorie zu sagen hatte, fremdartig und willkürlich erscheinen mußte. Ich würde es auch begreiflich finden, wenn Sie die immer mehr ins Abstrakte und Philosophische sich verlierenden Wege der theoretischen Physik für Abwege halten würden. Aber wir müssen anerkennen, daß diese Wege erfolgreich sind, daß sie zu Zielen führen, die früher unzugänglich waren. Das periodische System, das ich Ihnen heute darstellte, ist hierfür nur eines von vielen Beispielen. [A. 151].

## Über die Fortschritte auf dem Gebiet der Cellulose- und Holzstoff-Fabrikation in den letzten Jahren.

Von Prof. Dr. ERIK HÄGGLUND.

Institut für Holzchemie der Akademie Abo (Finnland).

(Eingeg. 26. November 1927.)

Auf keinem Gebiet der organisch-chemischen Großindustrie dürfte die Entwicklung nach dem Kriege so gewaltig gewesen sein wie auf dem Gebiet der Cellulose- und Holzstoff-Fabrikation. Dies hat seinen Grund in dem außerordentlich stark gestiegenen Bedarf an Papier und Papiererzeugnissen. Die folgenden statistischen Angaben<sup>1)</sup> können als Belege hierfür dienen.

### Produktion in 1000 metrischen Tonnen.

Land	Zellstoff		Holzstoff	
	1913	1925	1913	1925
Deutschland . . . . .	850	908	745	724
Schweden . . . . .	866	1294	325	439
Norwegen . . . . .	215	285	255	255
Finnland . . . . .	129	360	97	139
Vereinigte Staaten . . .	1407	2222	1173	1540
Canada . . . . .	230	1075	544	1471
Japan . . . . .	15	213	54	203

In steigendem Maße wurde auch Holzzellstoff für die Kunstseidefabrikation benutzt. Die Mengen sind allerdings im Vergleich zu den soeben angeführten Zahlen einstweilen noch nicht beträchtlich. Sie betragen zurzeit schätzungsweise 100 000 Tonnen.

Die Erhöhung der Produktion ist ferner Hand in Hand mit einer Weiterentwicklung der Technik und Vertiefung unserer Kenntnis auf dem Gebiete der Holzchemie und der Zellstoffherzeugung gegangen. Darüber soll im folgenden in großen Zügen berichtet werden.

### 1. Die Zellstoff-Fabrikation nach dem Sulfitverfahren.

Zur Herstellung von einwandfreiem, weißem Sulfitzellstoff ist es bekanntlich erforderlich, das Holz vollständig zu entrinden. Es war immer ein aktuelles Problem, die Entrindung bei geringstem Holzverlust und

<sup>1)</sup> League of nations. Internat. Statistical Year-book 1926, 79.

mit möglichst wenig Aufwand an Arbeitskräften durchzuführen. Dies ist auf zwei grundsätzlich verschiedenen Wegen angestrebt worden: Die *Entrindung in Langholzschalmaschinen und in Trommeln*. Zu der letzteren Gattung kann auch das Entrindungsverfahren nach Thorne gezählt werden.

Langholzschalmaschinen wurden schon vor längerer Zeit hier und dort verwendet. Zu den ersten Konstruktionen gehörten die Maschinen von *Beznér* bzw. *Robert u. Libert*. In beiden Fällen wird das Holz gegen eine rotierende Messerscheibe gedrückt und unter gleichzeitiger Drehung daran vorbeigeführt. Nach demselben Prinzip arbeiten die neuen Maschinen von *Fresk* und von *Karlstads Mekaniska Verksstad*, die beide als konstruktive Verbesserungen der *Robert-Libert-Maschine* angesehen werden können. Nach Untersuchungen von *Grewin* und *Söderlund*<sup>2)</sup> eignet sich die *Karlstad-Maschine* speziell für gutes, d. h. ebenes und gerade gewachsenes Holz, während die *Fresk-Maschine* gegenüber Schwankungen in der Holzqualität bedeutend weniger empfindlich ist.

Nicht nur die Holzschälung, sondern auch der Holztransport zu und von dem Holzlager und weiter an die Entrindungsmaschinen, ferner zu den Hackmaschinen der Holzputzerei, ist in modernen Anlagen weitgehend mechanisiert. Ein Höhepunkt dieser Mechanisierung dürfte in dem von *S. Sandberg* in *Skutskär* (Schweden) eingeführten System erreicht worden sein. Das Nachschälen erfolgt mit der Hand oder zweckmäßiger mit der Nachschälmaschine von *G. Spaak*.

Die Entrindung in Trommeln ist eine Technik, die in Amerika entwickelt worden ist. Die zerschnittenen Hölzer werden periodisch oder kontinuierlich in Trommeln verschiedener Konstruktion eingetragen. Bei der Drehung der Trommel werden die Hölzer aneinander gerieben, wodurch eine Entrindung erfolgt, die durch Wasserspülung erleichtert wird. Die Entrindung des Holzes durch gegenseitige Reibung der Stämme wird auch in dem Verfahren von *C. B. Thorne*<sup>3)</sup> bewirkt. Zum Unterschied von den Entrindungstrommeln geschieht die Entrindung bei der *Thorne-Anlage* in einer trichterförmigen Tasche. Jede Maschine besteht aus drei solchen Taschen. Im unteren Teil der einzelnen Taschen sind Kämme oder Daumen angebracht, welche bei der Drehung die Fortbewegung ermöglichen und das Durcheinanderrollen der Stämme bewirken. Die Stämme werden jeweils der ersten Tasche zugeführt und bewegen sich von dort nach der zweiten und dann nach der dritten Tasche. Durch reichliche Zuführung von Spritzwasser wird die Entrindung erleichtert. Die Stämme verlassen entrindet die dritte Tasche. Nach diesem Verfahren arbeitet man seit einigen Jahren in mehreren amerikanischen Betrieben mit außerordentlich zufriedenstellenden Resultaten. Kürzlich wurde es nun auch in einigen europäischen Zellstoff-Fabriken eingeführt.

Nach Berechnungen von *Grewin* und *Söderlund*<sup>4)</sup> ist der Gesamtverlust an Holz bei dem Trommelverfahren, und damit wäre wohl auch das *Thorne-Verfahren* zu vergleichen — einschließlich Verluste beim Nachschälen — 3,5%, während der Holzverlust in den besten Messerschälmaschinen, z. B. der Maschine von *Fresk*, etwa 6% beträgt. Außer den Ersparnissen an Holz sind bei der Entrindung in Trommeln weniger

Arbeitskräfte erforderlich. Im letzteren Falle entsteht ein sehr nasser und somit wertloser Abfall. Die Mehrkosten für Personal bei Messerschälmaschinen können durch Verwendung des trockenen Abfalles gedeckt werden. Wird sehr große Reinheit des Zellstoffs angestrebt, so kommt das Trommelverfahren nur in Frage, wenn das Holz leicht und vollständig durch Reibung entrindet werden kann. Bei ästereichem und krumm gewachsenen Holz dürfte dies aber kaum der Fall sein.

Die Holzhackmaschinen werden nach altem System, aber mit wesentlich größerer Leistungsfähigkeit gebaut. Sie werden in modernen Anlagen automatisch beschickt. Auf die Sortierung des Holzes wird im Interesse der Erzielung von möglichst gleichmäßig aufgeschlossenem Zellstoff großer Wert gelegt. Sowohl Schüttelsortierer als auch rotierende Siebe werden benutzt. Die Holzsilos werden zweckmäßig groß gebaut, so daß darin Holz für mehrere Tage gestapelt werden kann. Diese Holzsilos werden gewöhnlich unter dem Dach des Kocherhauses über den Kochern angelegt oder zweckmäßiger in einem besonderen Hause, von welchem das Holz mittels einer Transportvorrichtung in das Kocherhaus befördert wird.

Um die Leistungsfähigkeit der bestehenden *Kocheranlage* zu erhöhen, stehen mehrere Wege offen, nämlich: Durch Veränderung der Kochbedingungen, durch bessere Ausnutzung des Kochervolumens, d. h. Einführung von größeren Mengen Holz, und ferner durch bessere Laugenzirkulation.

Die Zusammensetzung der Kochsäure — Calciumbisulfitlauge — wirkt, wie wir später sehen werden, auf die Geschwindigkeit des Holzaufschlusses sehr stark ein. Einen großen Einfluß übt auch die Temperatur aus. Die Anheizperiode wird nunmehr in vielen Fabriken erheblich abgekürzt, wobei vielfach der Dampf direkt eingeblasen wird — sog. „direkte Kochung“. In amerikanischen Fabriken wird durch Steigerung der Endtemperatur (bis auf 150°), ebenfalls ein schneller Aufschluß erreicht — „quick cook“.

Durch Änderung der Kochungsbedingungen läuft man große Gefahr, bedeutende Veränderungen in der Beschaffenheit und Menge des erzeugten Zellstoffs herbeizuführen. Viele Fabriken, die sich durch ihre Qualitätserzeugnisse einen guten Namen auf dem Exportmarkt erworben haben, sind zu solchen Änderungen nicht geneigt.

Seit langem wurde in verschiedener Weise versucht, das Kochervolumen besser auszunutzen. Man versuchte mittels Stampfvorrichtungen usw. größere Mengen Holz in den Kocher einzufüllen. Dies gelang aber nur in beschränktem Maße. Eine elegante Lösung dieses Problems verdanken wir *A. Fresk*. Nach dem System *Fresk* werden die Hackspäne mit einem Luftstrom durch ein Rohr in den Kocher geblasen, an dessen unterem Ende ein Verteilkegel sitzt, welcher die Späne in dem Kocher so lenkt, daß sie sich wagerecht flach legen. Eine weitere Verbesserung dieses Systems bedeutet das *Svensson-Verfahren*, bei welchem statt Druckluft Dampf benutzt wird. Pro Kubikmeter Kochervolumen bekommt man in dieser Weise etwa 100 bis 110 kg Zellstoff, was 15—25% mehr ist als ohne Anwendung besonderer Füllvorrichtungen. Es empfiehlt sich, die Stärke der Kochsäure so zu wählen, daß sie den größeren Holzmengen entspricht.

Die außerordentlich große Bedeutung einer guten Zirkulation der Kochflüssigkeit in dem Kocher hat man mehr und mehr eingesehen. Ein zu weit getriebenes Zusammenpacken des Holzes macht die Zwangszirkulation zur Notwendigkeit. Die Kochsysteme nach

<sup>2)</sup> Svensk Papperstidning 26, 162 [1923].

<sup>3)</sup> D. R. P. 394 456; Papierfabrikant 22, 226 [1924]; vgl. J. Funcke, ebenda 24, 644 [1926]; Wintermayer, ebenda 25, 33 [1927].

<sup>4)</sup> a. a. O.

E. Morterud u. a., bei welchen die Kochflüssigkeit durch eine außerhalb der Kocher befindliche Pumpenanordnung in Bewegung gehalten wird, sind in die Sulfitzellstofffabrikation erst eingeführt worden, nachdem sie schon lange in modernen Soda- und Sulfatzellstofffabriken erfolgreich benutzt worden waren<sup>5)</sup>.

Die Vorteile der Zwangszirkulationssysteme bestehen hauptsächlich darin, daß der Aufschluß gleichmäßiger erfolgt, wodurch auch die Betriebszeit der Kocher herabgesetzt wird.

Auch die *Säureabteilung* ist in der letzten Zeit modernisiert worden. Die Anwendung von Schwefel statt Kies bietet zweifellos sehr große Vorteile. Nach Angaben von H. Laube<sup>6)</sup> ist nur bei einem Preisverhältnis der Schwefeleinheiten in Schwefel und Kies von 1,6:1 die Verarbeitung von Schwefel wirtschaftlicher als die von Kies. Wird aber dieses Verhältnis überschritten, so ist es vorteilhaft, Kies zu rösten.

Kiesöfen mit größerer Leistung als die alten Herreshoff-Öfen (2,5 t Kies im Tag) werden jetzt bevorzugt. Die großen Wedge-Öfen arbeiten an und für sich vorzüglich, sind aber mit ihrer 20-t-Leistung zu groß. Als geeignete Zwischengröße wird vielfach der 5-t-Lurgi-Ofen empfohlen. Andere gute Öfen sind z. B. die Herkules-, Bracq-Moritz-Öfen und der Ofen der Erzröstgesellschaft.

Bei höherer Temperatur, in Berührung mit dem Flugstaub, wird schweflige Säure leicht oxydiert. Um diese Oxydation in mäßigen Grenzen zu halten, empfiehlt es sich, die Röstgase von Staub zu befreien und rasch abzukühlen. Dazu werden Staubkammern, Wäscher und Kühler verschiedener Konstruktion benutzt. Sehr effektiv ist die Gasreinigung bei Anwendung des Cottrell-Verfahrens, das von der Metallurgischen Gesellschaft für diesen Zweck ausgebildet worden ist. Von den nicht gasförmigen Stoffen werden bis 98% ausgefällt. Das Verfahren wurde in den letzten Jahren in einigen Sulfitzellstofffabriken eingeführt.

Auch die *Absorptionseinrichtungen* sind in mancher Beziehung vervollkommen worden. Statt des alten Turmsystems von Mitscherlich, das sich immer noch gut behauptet, wurde in vielen Fabriken der Zwillingturm von Jensen aufgestellt. Die abgekühlten Gase durchstreichen zwei Türme, die aus sogenanntem Schmelzzement aufgebaut sind. Die Gase werden zuerst in den unteren Teil des ersten Turmes gedrückt, verlassen ihn oben und passieren darauf von unten nach oben den zweiten Turm, wo alles  $\text{SO}_2$  absorbiert wird. Die dünne Bisulfitlösung des zweiten Turmes wird auf den ersten Turm gepumpt und darin auf die nötige Bisulfitkonzentration gebracht. Nach dreitägigem Betrieb wird in der Weise umgeschaltet, daß der zweite Turm als erster dient und umgekehrt. Nur 2–8% der schwefligen Säure werden im zweiten Turm absorbiert, die Hauptmenge also im ersten Turm. Die Vorteile des Jensen-Systems bestehen vor allen Dingen darin, daß die Türme nicht gespült zu werden brauchen und der Kalkstein restlos ausgenutzt wird.

In amerikanischen Betrieben ist das alte Bottichverfahren zur Herstellung von Sulfitzellsäure durch Absorption der schwefligen Säure in Kalkmilch vielfach verlassen und meistens durch das moderne Barker-System ersetzt worden<sup>7)</sup>. Die Absorptionseinrichtung besteht hier aus einer ausgemauerten, eisernen Ko-

lonne, deren oberer Teil in vier Böden aus feingelochtem Kupferblech mit Überlaufrohren geteilt ist. Die Kalkmilch wird oben eingeführt und läuft der schwefligen Säure entgegen. Der untere Teil der Kolonne dient lediglich zur Verstärkung der Säure mit den konzentrierten Gasen aus den Schwefelöfen.

In dem Maße, wie immer strengere Forderungen an die Qualität des Zellstoffs gestellt wurden, erwies es sich in den letzten Jahren mehr und mehr notwendig, die chemischen Vorgänge des Sulfitzkochprozesses näher zu erforschen und durch geeignete Methoden die Qualität des Zellstoffs beurteilen zu lernen und ziffernmäßig zu belegen.

Umfangreiche Untersuchungen sind in den letzten Jahren vorgenommen worden, um den Einfluß der Kochungsbedingungen auf die Qualität und Quantität des hergestellten Zellstoffs zu ergründen<sup>8)</sup>. Wesentlich zur Klärung und zum Verständnis des Reaktionsmechanismus der Sulfitzellstoffkochung haben einige kürzlich gemachten Befunde beigetragen<sup>9)</sup>. Es wurde festgestellt, daß bereits in einem sehr frühen Stadium der Kochung im Holze eine feste Lignosulfonsäure durch  $\text{SO}_2$ -Addition an das Lignin gebildet wird, die vorzugsweise erst im weiteren Verlauf der Kochung in Lösung geht.

Für die Geschwindigkeit des letzteren Vorganges ist die Azidität, d. h. die Wasserstoffionenkonzentration und die Temperatur der Kochflüssigkeit maßgebend. Dies läßt sich am besten verstehen, wenn man annimmt, daß die nicht auswaschbare Lignosulfonsäure im Holzurückstand so lange wasserunlöslich ist, als das Lignin mit dem Kohlenhydratteil des Holzes chemisch verknüpft bleibt. Diese Bindung wird leicht durch Hydrolyse gesprengt, wodurch die Lignosulfonsäure und unter Umständen gleichzeitig Kohlenhydrate in Lösung gehen.

In der Sulfitzkochflüssigkeit dient das Bisulfit als Regulator, „Puffer“, der Wasserstoffionenkonzentration. Wird die Pufferwirkung des Sulfits infolge der Entstehung von starken Säuren, wie Schwefelsäure und auch Lignosulfonsäure, aufgehoben, so wird bei zu hoher Temperatur, infolge der Steigerung der Azidität, die feste Lignosulfonsäure im Zellstoff unter Dunkelfärbung verharzt („Schwarzkochung“).

In welcher Weise die Sulfonierung des Lignins verläuft, darüber gehen die Meinungen auseinander<sup>10)</sup>.

Um den *Kochprozeß* in wärmetechnischer Beziehung möglichst ökonomisch zu gestalten, wurden verschiedene Anordnungen getroffen. Hierher gehört die Einführung von Dampfspeichern (System Ruths), wo-

<sup>8)</sup> R. N. Miller u. W. H. Swanson, Paper Trade Journ. 74, H. 15, 295 [1922]; 76, H. 9, 49 [1923]; 76, H. 10, 51 [1923]; 77, H. 14, 51 [1923]; 78, H. 15, 178 [1924]; 79, H. 16, 48 [1924]; R. N. Miller, W. H. Swanson u. R. Söderquist, ebenda 82, H. 9, 58 [1926]; M. W. Bray u. T. M. Andrews, ebenda 76, H. 3, 49 [1923]; E. C. Sherrard und C. F. Sühm, Journ. Ind. Eng. Chem. 14, 931 [1922]; 17, 194 [1925]; E. Hägglund u. C. B. Björkman, Svensk Kem. Tidskr. 36, 133 [1924]; E. Hägglund, ebenda 36, 284 [1924]; 37, 121 [1925]; 38, 185 (1926); Papierfabrikant, Festschrift 1927, S. 60.

<sup>9)</sup> E. Hägglund, a. a. O.

<sup>10)</sup> P. Klason, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 705, 1862, 1864 [1920]; W. Fuchs, ebenda 54, 484 [1921]; M. Hönig und W. Fuchs, ebenda 60, 782 [1927]; vgl. auch E. Hägglund, Pappers- och Trävarutidskr. f. Finland 4, 444, 468 [1924].

<sup>5)</sup> Vgl. z. B. T. Samson, Svensk Papperstidning 27, 59 ff. [1924].

<sup>6)</sup> Zellstoff u. Papier 2, 86 [1922].

<sup>7)</sup> Vgl. The Manufacture of pulp and paper III, 4, 25 [1922].

durch neben anderen Vorteilen auch eine kürzere Ankochzeit erzielt wird. Günstig auf die Wärmeökonomie wirkte auch das Übertreiben überschüssiger Kochflüssigkeit von einem Kocher in Betrieb zu einem mit Holz neugefüllten (Ståhlacke). Diese Maßnahme unter gleichzeitigem Einleiten von überschüssiger schwefliger Säure von einem Kocher, ohne das Gas abzukühlen, ist unter dem Namen Decker-Verfahren bekannt<sup>11)</sup>. Die Ersparnisse an Dampf sollen dabei angeblich nicht weniger als 30% betragen. Die Neuheit des Verfahrens wird mit Recht bestritten<sup>12)</sup>.

Was die Frage der Aufarbeitung des fertiggekochten Zellstoffs betrifft, so wurden mehrere Verbesserungen im Betriebe durchgeführt, um einen erstklassigen Zellstoff zu erhalten. Damit die Äste nicht so weit zerschlagen werden und somit durch die Sortierer durchgehen, wird das gekochte Gut entweder direkt zu dem Trockenseparator befördert oder auch zuerst mit Wasser in eine Rührbütte geschlämmt und der Zellstoffbrei auf Eindicktrommeln abgesaugt, bevor er zu dem Trockenseparator gelangt. Als Mischer von Stoff und Wasser dient ein Naßseparator. Diese Mischung wird in bekannter Weise zu den Knotenfängern befördert<sup>13)</sup>. Wird das Holz in Trommeln oder ähnlichen Vorrichtungen abgeschält, so bekommt man selten ein völlig entrindetes Material. In amerikanischen Fabriken ist es nichtsdestoweniger gelungen, durch zweckmäßige Aufarbeitung des Zellstoffs ein sehr reines Produkt zu erhalten. Dies war hauptsächlich durch entsprechenden Bau und Betrieb des Sandfangs möglich. Um Verunreinigungen besser zurückzuhalten, werden zuweilen in Amerika die Sandfänge mit Baumwollfilz verkleidet. Ein Sandfang in Form eines trichterförmigen Kastens ist von Mörch konstruiert worden. Der Stoff gelangt von unten in den Trichter und steigt nach oben; die Geschwindigkeit nimmt immer mehr ab, wobei die Verunreinigungen auf Grund ihres höheren spezifischen Gewichtes zu Boden sinken und kontinuierlich entfernt werden. Von ausschlaggebender Bedeutung für die Reinheit des Zellstoffs ist die Sortierung. Es hat sich herausgestellt, daß Plansortierer einen reineren Stoff liefern als alle anderen Sortierkonstruktionen. Sie sind aber im Betrieb nicht billig; wird also auf den Kostenpunkt viel Wert gelegt, so dürfte es zweckmäßig sein, eine Vor- und Nachsortierung mit Zentrifugal- und Plansortierern zu benutzen<sup>14)</sup>. Als Vorsortierer können, außer Zentrifugalsortierern, Haug- oder Thune-Sortierer vorteilhaft angewendet werden, während als Plansortierer die verschiedenen Konstruktionen der Harmon-Siebe bevorzugt werden.

Die außerordentlich hohen Kohlenpreise unmittelbar nach dem Kriege und die Notwendigkeit, die Leistung der Trockenmaschinen zu erhöhen, haben mehrere Neuerungen in bezug auf Trockenmaschinen hervorgerufen. Hierher gehört die Einführung von rotierenden Saugkästen, Zwischentrocknern und Hochdruckpressen (System Schaanning). In der letzten Zeit hat man weitere Vorteile erreicht durch gänzliches Weglassen der Filzpressen und

ihren Ersatz durch filzlose, tiefgeschlitzte Pressen sowie durch Einschaltung einer glatten Presse. Vor weniger als zehn Jahren leistete eine moderne Trockenmaschine mit 2800 mm Arbeitsbreite 40 t 90%igen Zellstoffs; es ist jetzt gelungen, die Leistung einer Maschine mit derselben Arbeitsbreite auf 75 t 90%igen Zellstoffs zu erhöhen. Auf diesem Gebiet führend war die Firma Karlstads Mekaniska Verkstad (Schweden)<sup>15)</sup>.

Für die Zellstoff-Fabrikation, aber insbesondere die Papierindustrie, hat ferner das Entlüftungsverfahren von Grewin große Bedeutung erlangt. Vorwärmte Luft wird mit großer Geschwindigkeit durch die Räume zwischen den Zylindern bzw. den Filzen und der Papier- oder Zellstoffbahn hindurchgeblasen. Die Wärme der entstehenden Brüden wird in Vorwärmern ausgenutzt.

Das Interesse für die Gewinnung von Nebenprodukten bei der Sulfitzellstoff-Fabrikation wurde sehr lebhaft, als während und kurz nach dem Kriege ein großer Rohstoffmangel sich überall bemerkbar machte. So haben mehrere Fabriken in Schweden eine Zeitlang nach einem Verfahren von H. Bergström Methanol gewonnen, was aber, nachdem der Preis für dieses Produkt gefallen war, sich nicht mehr lohnte. Auch für die Gewinnung von Cymol aus den Abgasen bestand ein gewisses Interesse. Die Cymolausbeute beträgt bei der Verarbeitung von Fichte etwa 1 kg pro Tonne Zellstoff<sup>16)</sup>.

Von unvergleichlich größerer Bedeutung ist die rationelle Verwertung der Sulfitablauge. Eine generelle Lösung des Sulfitablaugenproblems liegt noch nicht vor. Der einzige erfolgreiche Weg war bis jetzt die Sulfitspiritusgewinnung, die zuerst in Schweden fabrikmäßig ausexperimentiert wurde. Die hier gesammelten Erfahrungen kamen bei der späteren Entwicklung dieser Industrie anderen Ländern, vor allen Dingen Deutschland, zugute. Bei voller Produktion dürften die jetzt bestehenden Sulfitspiritusfabriken etwa 50 Millionen Liter Alkohol liefern können. Schwierigkeiten bei dem Absatz haben aber die volle Entwicklung verhindert.

Was die Technik dieser Industrie betrifft, so sind nur wenige Neuerungen zu verzeichnen. Ein kontinuierliches Gärverfahren von Römer, das von der Deutsch-Kolonialen Gerb- und Farbstoff-Gesellschaft verwertet worden ist, wurde in verschiedenen Fabriken in Deutschland eingeführt. Die Sulfitmaische wird kontinuierlich vergoren, und zwar so, daß sie durch einen oder mehrere Gärbottiche geleitet wird, in welchen die Hefe auf geeigneten Unterlagen, wie z. B. Holzspänen, Koks usw., fixiert und zurückgehalten wird. Dadurch kommt die Maische mit der Hefe in innige Berührung, wodurch die Gärzeit herabgesetzt wird und infolgedessen die Größe des Gärraumes bedeutend verringert werden kann<sup>17)</sup>.

Der Sulfitrohspiritus enthält etwa 3% Methanol. Die Abscheidung desselben war eine notwendige Voraussetzung für die Anwendung von Sulfitspiritus zu Trinkzwecken. Durch Verbesserung der Rektifikation des Rohspiritus ist es gelungen, einen von Methanol vollkommen befreiten Sprit zu erhalten, welcher in Schweden, nach erfolgter Reinigung, als Trinkbranntwein („Cellulosebranntwein“) zugelassen ist. Der Sekundärspritus wurde eine Zeitlang in Mischung mit Benzol

<sup>11)</sup> Pulp u. Paper, Mag. of Canada 1923, H. 39.

<sup>12)</sup> Vgl. hierzu A. Klein, Zellstoff u. Papier 4, 17 [1924]; Zellstoff-Fabrik Waldhof, C. Hangleiter und H. Clemm, Engl. Pat. 167 171 [1921]; Niederbayr. Cellulosewerke, H. Clemm u. A. Schneider, D.R.P. 394 349 [1922].

<sup>13)</sup> Vgl. hierzu A. Kuhn, Zellstoff u. Papier 2, 189 [1922].

<sup>14)</sup> B. Thorbjörnson, Svensk Papperstidning 29, 106 [1926].

<sup>15)</sup> Vgl. hierzu Svensk Papperstidning 30, 75 [1927].

<sup>16)</sup> Vgl. hierzu A. W. Schorger, Journ. Ind. Chem. 10, 258 [1918]; O. Aschan, Zellstoffchem., Abh. 1, 73 [1920].

<sup>17)</sup> Wehbl. Papierfabr. 52, 3863 [1921].

unter dem Namen Bently als Motoren Brennstoff verkauft. Die Zukunft der Sulfitspiritusindustrie ist von der Entwicklung der Motorenspiritusfrage abhängig. Nachdem man gefunden hat, daß Mischungen von Benzin und wasserfreiem Alkohol z. B. in dem Verhältnis 3 zu 1 ebenso wertvoll oder sogar besser sind als reines Benzin allein, ist man in mehreren Fabriken dazu übergegangen, den Alkohol zu entwässern. Dies geschieht entweder nach dem altbekannten Verfahren mit gebranntem Kalk<sup>18)</sup>, oder durch Destillation mit Benzol nach einem Verfahren von Ricard und Allenet<sup>19)</sup>.

In der letzten Zeit ist es gelungen, aus Sulfitalblauge, die für diesen Zweck besonders behandelt wurde, Bäckereihefe herzustellen, ein Verfahren, das von A. B. Båsta (Schweden) verwertet wird<sup>20)</sup>.

Viel Aufmerksamkeit wurde der Frage der Verwertung der organischen Substanzen als Brennstoff gewidmet. Die Versuche von R. W. Strehlenert<sup>21)</sup> wurden von der Firma A. S. Sulfit kul (Norwegen) zu einem kontinuierlichen Verfahren ausgearbeitet<sup>22)</sup>. Das Verfahren rentabel zu gestalten, dürfte aber bei den heutigen Kohlenpreisen ebensowenig möglich sein wie bei den Methoden, bei welchen die Eindampfung der Ablauge unter Anwendung der sogenannten Wärmepumpe (Söderlund und Boberg) durchgeführt wird<sup>23)</sup>.

Die Verwertung der Sulfitalblauge als Bindemittel für Straßenstaub wurde schon vor langer Zeit vorgeschlagen, auch ausprobiert, aber alsbald wieder aufgegeben. In der letzten Zeit hatte man gehofft, durch Kalkzusatz einen besseren Effekt zu erreichen, was aber angeblich nicht der Fall sein soll.

Andere Patente sind neuerdings erteilt worden, um Sulfitalblauge für die Herstellung von Gerbstoffen zu verwerten<sup>24)</sup>. Nach Untersuchungen von S. Hilper<sup>25)</sup> erhält man durch Gerbung mit Sulfitalblauge allein kein brauchbares Leder. Durch Chlorierung der Lignosulfonsäure entsteht aber ein Produkt, das als vollwertiger Gerbstoff betrachtet werden kann.

Von anderen Möglichkeiten wäre noch die Verwertung der Ablauge zu Düngezwecken zu erwähnen. Nach H. G. Söderbaum<sup>26)</sup> erwies sich die Lauge in den meisten Fällen als wirkungslos, stets jedoch unschädlich. Umfangreiche Versuche veröffentlichte kürzlich J. Görbing<sup>27)</sup>. Er äußert sich abschließend: „Im ganzen genommen, erscheint die Möglichkeit, Ertragsteigerungen durch die organischen Stoffe der Ablauge im Ackerboden zu erzielen, zu gering, um das Verwertungsproblem nach dieser Richtung mit Aussicht auf Erfolg weiter zu bearbeiten.“

## 2. Die Fabrikation von Natronzellstoff.

Auf dem Gebiet der Fabrikation von Natronzellstoff, insbesondere Sulfatzellstoff,

<sup>18)</sup> Vgl. hierzu E. Schlumberger, Papierfabrikant 25, 180 [1927].

<sup>19)</sup> Engl. Pat. 211 454 [1924].

<sup>20)</sup> Svensk Papperstidning 28, 488 [1925].

<sup>21)</sup> Vgl. hierzu R. Dieckmann, „Die Fabrikation des Zellstoffs aus Holz, Sulfitzellstoff“, Berlin 1923, S. 332.

<sup>22)</sup> D. R. P. 341 857.

<sup>23)</sup> Vgl. hierzu z. B. E. Wirth, Papierfabrikant 19, Festheft S. 70 [1921]; K. Thunholm, Svensk Papperstidning 25, 231 [1922]; L. Griffin, Paper 33, 8 [1923].

<sup>24)</sup> Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Gesellschaft, D. R. P. 389 549 [1915]; Zellstoff-Fabrik Waldhof u. O. Lührs, Norw. Pat. 30 733 [1917].

<sup>25)</sup> Papierfabrikant 24, 145 [1926].

<sup>26)</sup> Bied. Ztrbl. Agrik.-Chem. 51, 201 [1922].

<sup>27)</sup> Papierfabrikant 25, 573 ff. [1927].

sind verschiedene Neuerungen zu verzeichnen<sup>28)</sup>. Sie betreffen in erster Linie *Verbesserungen der Regeneration des Alkalis der Ablauge, der sogenannten Schwarzlauge*.

Besonders große Vorteile wurden mit der Einführung des Regenerationsverfahrens von S. Sandberg und G. Sundblad erzielt. Nach diesem System wird die Schwarzlauge in Mehrkörperapparaten ohne Anwendung von Scheibenverdampfern so weit eingedampft, daß sie direkt den Drehöfen zugeführt werden kann. Nach dem ursprünglichen System arbeiten die Mehrkörperapparate sämtlich unter Druck, der so reguliert wird, daß der Abdampf von dem letzten Apparat für die Trockenmaschine benutzt werden kann. Auf diese Weise erreicht man eine sehr gute Wärmeökonomie. Diese Arbeitsweise ist aber insofern mit Schwierigkeiten verbunden, als diejenigen Verdampfkörper, welche bei hoher Temperatur arbeiten, inkrustiert werden. Deshalb ist man neuerdings vielfach zu dem Vakuumsystem übergegangen.

Die Wärme der Sodaofengase wird für die Heizung von Garbe-Kesseln benutzt. Nach neuen Feststellungen<sup>29)</sup> beträgt der Verbrauch an Steinkohle für die Tonne Zellstoff bei dem S-S-System 490 kg, während bei den alten Scheibenverdampferverfahren 800 kg Kohle nötig sind. In Einzelfällen ist man bei dem S-S-Verfahren auf sogar 428 kg Steinkohle heruntergekommen. Wird die Wasserökonomie effektiv durchgeführt, und wäre es ferner möglich, den Wirkungsgrad der Dampfkessel der Sodaöfen auf 60–70% zu steigern, statt jetzt etwa 40%, so könnten die Sulfatzellstoff-Fabriken nach dem S-S-System sich auf diese Weise vollständig selbst mit Dampf versorgen<sup>30)</sup>.

Die Erfahrungen der amerikanischen Industrie sind vielfach ausgenutzt worden, um den Kaustizierungs-betrieb moderner zu gestalten. Das Waschen des Kaustizierschlammes in Absitzgefäßen ist durch die Einführung der kontinuierlichen Verfahren von Dorr oder Glamorgan erheblich verbessert worden<sup>31)</sup>. Vorteilhaft gestaltet sich die Trennung des Schlammes von der „Weißlauge“ durch Anwendung von Kelly- und Sweetland-Filterpressen oder noch besser von rotierenden Oliver-Filtern. Sie arbeiten mit Filtertuch aus Monel-Metall. Rotierende Filter geben bei großer Leistungsfähigkeit sehr geringe Alkaliverluste<sup>32)</sup>.

Folgende Zahlen erläutern, wie durch die Anwendung von rotierenden Filtern der Wassergehalt und die

Bestandteile des Schlammes	Prozent	
	Gewöhnliches Sandfilter	Oliver-Filter
CaCO <sub>3</sub> . . . . .	40,02	50,10
Ca(OH) <sub>2</sub> . . . . .	5,13	6,80
SiO <sub>2</sub> . . . . .	4,01	5,24
NaOH . . . . .	2,13	0,21
H <sub>2</sub> O . . . . .	48,10	36,30
Verlust . . . . .	0,61	1,35

<sup>28)</sup> Vgl. hierzu H. Brahmmer, Teknisk Tidskrift, Kemi 49, 123 [1919]; E. Hägglund, Die Fabrikation des Zellstoffs aus Holz, „Natronzellstoff“, Berlin 1926.

<sup>29)</sup> Lindhagen, Ingeniörsvetenskapsakad. Medd. 46 [1925].

<sup>30)</sup> Vgl. hierzu Hägglund, a. a. O., S. 331.

<sup>31)</sup> Vgl. Hägglund, a. a. O.

<sup>32)</sup> Mehrere Firmen bauen nunmehr solche Filter, z. B. Oliver Continuous Filter Co., New York, R. Wolf A.-G., Magdeburg.

Alkalimenge des Kaustizierschlammes verringert werden<sup>33)</sup>.

Rotierende Filter sind ebenfalls in mehreren amerikanischen Sodazellstoff-Fabriken eingeführt worden, um den Zellstoff von der Schwarzlauge zu trennen. Dabei wird der Zellstoff vor der Filtration in einem Mischbehälter bis auf 1% Stoffkonzentration verdünnt. Die Waschung auf den rotierenden Filtern geschieht mit Warmwasser. Die Vorteile dieses Verfahrens bestehen angeblich darin, daß die Schwarzlauge nur wenig abgekühlt wird; man hat keine Schwierigkeiten wegen der Schaumbildung, und vor allen Dingen die Salzverluste sind trotz höherer Laugenkonzentration bedeutend geringer als bei der Anwendung von Diffuseuren. Die Leistungsfähigkeit beträgt pro Quadratmeter Filterfläche 0,5 t und mehr Zellstoff in der Stunde.

Es ist für die Alkaliökonomie von sehr großer Bedeutung, daß die Trennung von Schwarzlauge und Zellstoff gut ausgeführt wird. Nach neuen Untersuchungen von G. Magnuson und S. Sandberg entstehen die größten Alkaliverluste in den Diffuseuren und nicht, wie man früher angenommen hatte, durch Salzsublimation mit den Abgasen der Sodaöfen, wie folgende Zahlen von Magnuson zeigen<sup>34)</sup>.

Abteilung	Verluste berechnet als Natriumsulfat von 95% pro Tonne Kraftzellstoff in kg
Kocherei und Diffuseurhaus . . . . .	60
Eindampfung . . . . .	5
Sodahaus . . . . .	35
Kaustizierung . . . . .	15
Leckage usw. . . . .	10

Die Summe, 120 kg, entspricht etwa 87% Rückgewinnung. In den meisten Werken sind die Verluste 180 kg, was 80% Rückgewinnung entspricht.

H. K. Moore<sup>35)</sup> hat, in Anlehnung an frühere Versuche, u. a. von Dorenfelt, in der Fabrik La Tuque (Canada) ein Regenerationsverfahren eingeführt, nach welchem die eingedickte und mit Natriumsulfat innig vermischte Schwarzlauge in Düsen versprüht und zusammen mit Generatorgas unter Dampfkesseln verbrannt wird. Die Ofengase führen große Salz mengen mit, die mit Cottrell-Apparaten zurückgehalten werden. Das Verfahren hat bis jetzt keine weitere Verbreitung gefunden.

Die Verbrennung bzw. Calcinierung der Schwarzlauge in feinverteilter Form wird ebenfalls in dem Ofen von C. L. Wagner<sup>36)</sup> angestrebt.

Eine praktische Lösung der Geruchsfrage der Sulfatzellstoff-Fabrikation wurde bis jetzt nicht erzielt, obwohl durch die Einführung des S-S-Systems eine bedeutende Verbesserung erreicht werden konnte. Dies betraf aber im wesentlichen nur die übelriechenden Stoffe, welche im Sodahaus entstehen.

C. G. Schwalbe<sup>37)</sup> fand, daß die übelriechenden Stoffe von Holz in Form von Hackspänen oder Sägemehl absorbiert werden. Dies wurde unabhängig von

Schwalbe von O. Nordström bei seinen Versuchen, die Wärme der Sodaofengase dazu auszunutzen, das Holz zu trocknen, festgestellt<sup>38)</sup>. Anlagen nach seinem System wurden kürzlich in Amerika errichtet.

Ein großer Teil des Merkaptans und der anderen übelriechenden Schwefelverbindungen entsteht aber in der Kocherei, im Diffuseurhaus und bei der Eindampfung. Diese Gase restlos zu beseitigen, war bis jetzt nicht in einfacher Weise möglich.

Die Geruchsfrage erwies sich in vielen Fällen so ernst, daß ein Zurückgehen zu dem früher benutzten Sodaverfahren in Erwägung gezogen wurde. Das Sulfatverfahren ist jedenfalls nicht geeignet, wenn die organischen Substanzen der Schwarzlauge zur Gewinnung von Nebenprodukten ausgenutzt werden sollen.

Welche Rolle das Natriumsulfid bei der Kochung spielt, ist noch nicht völlig aufgeklärt. C. Kullgren<sup>39)</sup> untersuchte die Veränderung der Hydroxylionkonzentration während der Kochung und fand, daß die „Sulfatlauge“ bei der Maximaltemperatur der Kochung weniger alkalisch ist als Natronlauge, wodurch letztere einen stärkeren Angriff auf die Cellulose hervorrufen soll. Der Verfasser<sup>40)</sup> fand, daß es entschieden zweckmäßiger ist, mit Sulfatlauge aufzuschließen, sofern es sich um Herstellung von bleichfähigem Stoff, mit weniger als 4% Lignin, handelt, weil dabei für denselben Aufschlußgrad eine höhere Zellstoffausbeute erreicht wird. Bei der Erzeugung von Kraftzellstoff in einer Ausbeute von 48–50% des Holzgewichts erwies sich das Sulfatverfahren nicht mehr so günstig.

Um den Holzaufschluß mit Natronlauge vorteilhaft zu beeinflussen, wurde vorgeschlagen, zu der Lauge Schwefel<sup>41)</sup>, Chlorzink, Natriumsulfat usw.<sup>42)</sup> oder eine die Reduktion befördernde Kontaksubstanz, vorzugsweise Quecksilber, zuzusetzen<sup>43)</sup>.

Die Verfahren zur Gewinnung von Nebenprodukten bei der Natronzellstoff-Fabrikation sind in der letzten Zeit weiter entwickelt worden. Die Produkte bestehen aus Terpentinöl, Methanol und sogenanntem flüssigen Harz. In der Sulfatzellstoff-Fabrikation wird das Terpentinöl aus den Abgasungskondensaten der Kocher gewonnen, und zwar aus dem „Sulfatöl“, das zuweilen nur 50% Terpentinöl enthält. In dem Sulfatöl sind immer beträchtliche Mengen des giftigen Methylsulfids vorhanden. Die Gewinnung des reinen Terpentinöls geschieht nach dem Verfahren von H. Bergström durch scharfe Fraktionierung des Sulfatöls. Die Ausbeute an Terpentinöl bei der Verarbeitung von Kiefernholz beträgt etwa 8 kg und bei Fichtenholz etwa 2 kg pro Tonne Zellstoff. — Die Gewinnung des Methanols geschieht durch kontinuierliche Destillation der wäßrigen Abgaskondensate und folgende Fraktionierung des etwa 20% Alkohol enthaltenden Destillats nach vorhergehender Abscheidung giftiger Öle. Diese Technik und die Gewinnung und Verarbeitung des flüssigen Harzes hat besonders H. Hellström (Kotka, Finnland) näher ausgebildet<sup>44)</sup>. Die Methanolausbeute beträgt etwa 2 kg pro Tonne Zellstoff. — Aus den Seifen der Schwarzlauge, die sich beim Stehenlassen derselben abscheiden, wird durch Zerlegen mit Bisulfit oder Schwefelsäure das „flüssige Harz“, bestehend aus

<sup>33)</sup> B. Segerfelt, Apparatebau 35, 201 [1923].

<sup>34)</sup> Dies wurde auch durch Untersuchungen von R. Sieber bestätigt. (Papierfabrikant 24, 6 [1926].)

<sup>35)</sup> H. K. Moore u. J. T. Quinn, Amer. Pat. 1 326 414 [1918]; Chem. metallurg. Engin. 17, 117 [1917].

<sup>36)</sup> Techn. Ass. Papers 9, 252 [1926].

<sup>37)</sup> Zellstoff u. Papier 1, 69 [1921]; ebenda 2, 175 [1922].

<sup>38)</sup> Svensk Papperstidning 24, 340 [1921].

<sup>39)</sup> Papierfabrikant 24, 20 [1926].

<sup>40)</sup> Pappers- och trävarutidskr. f. Finland 7, 361 ff. [1925].

<sup>41)</sup> Papierfabrikant 21, 480 [1923].

<sup>42)</sup> Franz. Pat. 515 501 [1921].

<sup>43)</sup> Österr. Pat. 85 025 [1918].

<sup>44)</sup> Vgl. dazu Hägglund, Natronzellstoff, S. 243 ff.



einer Mischung von Fett und Harzsäuren<sup>45)</sup>, gewonnen. Durch Vakuumdestillation des flüssigen Harzes mit überhitztem Wasserdampf gewinnt man ein reineres Produkt, das in Finnland in großem Maßstab auf Seife verarbeitet wird. Die Ausbeute an flüssigem Harz beträgt etwa 30 kg pro Tonne Zellstoff.

Im Stadium der Entwicklung befinden sich gewisse Verfahren zur Regeneration des Alkalis der Schwarzlaugen unter gleichzeitiger Gewinnung von wertvollen Nebenprodukten.

Die vor 20 Jahren in Schweden begonnenen Versuche von Rinman wurden in Deutschland und zuletzt in Frankreich fortgesetzt. Das Verfahren ist im Prinzip dadurch gekennzeichnet, daß die mit Kalk und Ätznatron versetzte eingedickte Ablauge von der Natronzellstoffkochen in Schichtöfen trockendestilliert wird. Die dabei entstehenden flüchtigen Produkte werden kondensiert. Auf die Tonne Zellstoff wurden in der Versuchsfabrik in Regensburg nach Angaben von E. Heuser<sup>46)</sup> gewonnen: Methanol 10 kg, Aceton 8 kg, Butanon 10 kg, Ketonöle 6 kg, Leichtöl 4 kg, Schweröl 52 kg. Durch Anwendung von besseren Destillationsöfen soll es später möglich gewesen sein, die Ausbeuten wesentlich zu steigern. Die nach der Destillation zurückbleibende „Sodakohle“ wird ausgelaugt und die resultierende Mischung von Kohle und Calciumcarbonat wird zusammen mit dem Kaustizierschlamm in einem Drehofen zwecks Herstellung von Kalk gebrannt.

Vor mehr als zehn Jahren versuchte der Verfasser in Zusammenarbeit mit F. Bergius<sup>47)</sup>, durch Druck-erhitzung der Schwarzlauge die Regeneration des Alkalis durchzuführen. Es stellte sich heraus, daß die organischen Substanzen der Schwarzlauge bei der Erhitzung derselben, ohne vorherige Eindampfung, auf etwa 350° in einigen Minuten teils in Form von Teer abgeschieden wurden, teils auch in Essigsäure, Methylalkohol usw. übergingen<sup>48)</sup>. Bei der Verarbeitung von Nadelholz wurden 5–7% Essigsäure und 1,8–2,4% Methanol gewonnen. Die Essigsäure wird als Natriumacetat nach erfolgter Kaustizierung durch Kristallisation gewonnen. Das Verfahren befindet sich noch in dem Versuchsstadium.

### 3. Die Zellstoffbleiche.

Auf dem Gebiet der Zellstoffbleiche sind verschiedene Neuerungen zu verzeichnen.

Mehr und mehr wird statt Chlorkalk Chlor von den Zellstoff-Fabriken bezogen und in der Fabrik selbst in bekannter Weise zur Bereitung von Hypochloritlösungen verwendet<sup>49)</sup>.

Hier und da wurde versucht, Zellstoff mit Chlor und Chlorkalk nacheinander gemäß dem Verfahren von De Vains und Peterson<sup>50)</sup> zu bleichen. E. Opfermann<sup>51)</sup> stellte fest, daß dadurch bedeutende Chlorsparnisse erzielt werden.

<sup>45)</sup> Neue Untersuchungen über die Zusammensetzung von H. Sandquist, Ing. Vet. Akad. Handl. 10 [1922]; vgl. Hägglund, Natronzellstoff, S. 105 ff.; Dittmers, Ztschr. angew. Chem. 39, 262 [1926]; Hasselström, Pappers- och Trävarutidskr. f. Finland 1925, H. 22.

<sup>46)</sup> Papierfabrikant 21, 325 [1923].

<sup>47)</sup> D. R. P. 311 933 [1917]; Papierfabrikant 23, 493 [1925].

<sup>48)</sup> Hägglund, D. R. P. 400 661 [1925]; Norw. Pat. 43 869 [1926].

<sup>49)</sup> Vgl. L. Göbel, Paper 27, H. 27, S. 17 [1921]; G. Schumann, Papierfabrikant 19, 287 [1921].

<sup>50)</sup> D. R. P. 203 006 [1912].

<sup>51)</sup> Papierfabrikant, Festheft S. 62 [1921].

Die Bleiche mit Hypochlorit in zwei Stufen, mit eingeschobener Auswaschung, verringert den Chlorverbrauch und ist infolgedessen in mehreren Fabriken eingeführt worden. Die Stufenbleiche ist auch ein Kennzeichen des Bleichverfahrens von C. B. Thorne<sup>52)</sup>. Diese Methode wird außerdem dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichen bei hoher Stoffkonzentration, nämlich 14–20%, erfolgt. Beim Bleichen im Holländer beträgt diese nur etwa 7%. In der Anwendung von hohen Stoffkonzentrationen liegt kein neuer Gedanke<sup>53)</sup>. In dem Thorne-Verfahren ist er aber erfolgreich durchgeführt worden. Nach dieser Methode wird der Stoff in einer Schraubenpresse auf etwa 65% Wassergehalt entwässert und dann in einer Mischvorrichtung aufgeschlagen und mit Bleichlauge gemischt. Bei einer Temperatur von etwa 20° und einer Stoffdichte von 20% kommt die Masse in den Bleichturm, in dessen Mitte eine vertikale Welle mit Rührarmen sich langsam bewegt. Während der Bleiche wird Luft in die Masse eingepreßt. Nach dieser ersten Bleiche wird der Stoff gewaschen, eingedickt und in einem zweiten Apparat oder in einem Bleichholländer zu Ende gebleicht. Die Ersparnisse an Chlor sollen nicht weniger als etwa 30%<sup>54)</sup>, an Dampf 50% und an Zeit 30% betragen. Andere Verfahren zur Bleichung bei hoher Stoffkonzentration bzw. in kontinuierlichem Betrieb sind Heiskanen<sup>55)</sup>, Richter<sup>56)</sup>, Mörch<sup>57)</sup>, ten Brock<sup>58)</sup>, Trostel<sup>59)</sup>, Wolf und Flutsche<sup>60)</sup> sowie Meoville<sup>61)</sup> patentiert worden.

### 4. Neue Zellstoffverfahren.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, neue Methoden zur Herstellung von Zellstoff zu finden. Sie bestehen größtenteils in mehr oder weniger weitgehenden Abänderungen älterer Verfahren. Aber auch völlig neue Wege sind angegeben worden.

Zu der ersten Klasse von Verfahren gehört die Aufschlußmethode von C. F. Cross und A. Engellstad<sup>62)</sup>, welche mit Lösungen von schwefliger Säure, etwa 7%ig, frei von Schwefelsäure, arbeiten. Der Aufschluß erfolgt bei Temperaturen unter 110°. Wie der Verfasser gefunden hat, ist es praktisch unmöglich, ohne Abänderung des Verfahrens „Schwarzkochung“ zu vermeiden. Eine solche Abänderung, die natürlich keine Neuheit in sich birgt, ist gegebenenfalls der Zusatz von starkem Ammoniak zu der 7%igen SO<sub>2</sub>-Lösung, so daß die Mischung etwa 0,25 % Ammoniak enthält<sup>63)</sup>.

In der letzten Zeit macht das sogenannte Keebra-Verfahren viel von sich reden. Erfinder sind L. Bradley und E. P. Mc Keefe<sup>64)</sup>. Das Verfahren besteht

<sup>52)</sup> J. Funcke, Papierfabrikant 24, 217 [1926]; E. Opfermann, ebenda 24, 220 [1926]; H. Wrede, ebenda 24, 422 [1926].

<sup>53)</sup> Vgl. Kellner, D. R. P. 65 670 [1892]; Ahlin, D. R. P. 126 265; Dobson, D. R. P. 260 306 [1912].

<sup>54)</sup> Dies wird von E. Heuser u. R. S. Baker (Papierfabrikant 25, 557 [1927]) bestätigt; aber auch vielfach bezweifelt: Wenzl, Wehbl. Papierfabr. 57, 955 [1926]; Klein, Papierfabrikant 25, 686 [1927].

<sup>55)</sup> Amer. Pat. 1 277 926, 1 303 315. <sup>56)</sup> Amer. Pat. 1 529 919.

<sup>57)</sup> Amer. Pat. 1 160 942. <sup>58)</sup> Amer. Pat. 1 167 728.

<sup>59)</sup> Amer. Pat. 1 409 799.

<sup>60)</sup> Amer. Pat. 1 459 610, 1 466 499, 1 576 018.

<sup>61)</sup> Amer. Pat. 1 541 371.

<sup>62)</sup> D. R. P. 401 418 [1923]. Der Aufschluß mit schwefliger Säure wurde schon von dem Erfinder des Sulfitverfahrens, Tilghman, in Vorschlag gebracht.

<sup>63)</sup> C. F. Cross, Amer. Pat. 1 547 907 [1925].

<sup>64)</sup> D. R. P. 375 085 [1922]. Ausführlich darüber bei J. Hausen, Papierfabrikant 24, 691, 709, 722 [1926].

darin, daß zur Kochung eine neutrale oder alkalische Natriumsulfitlösung benutzt wird. Der Grad der Alkalinität richtet sich nach der Holzart. Laubbölzer brauchen keinen Alkalizusatz, während bei der Verarbeitung von harzreichen Nadelhölzern eine größere Menge Natriumhydroxyd zugesetzt wird<sup>65</sup>). Die Temperatur des Aufschlusses beträgt 170–180°. Die Vorteile des Verfahrens sollen darin bestehen, daß die Zellstoffausbeute im Vergleich mit den bestehenden Verfahren erhöht wird und daß alle Holzarten verwendet werden können. Bei dem Verfahren werden sehr große Mengen Sulfit verwendet, etwa 40–50% des Holzgewichts; ohne wirtschaftlich durchgeführte Regeneration der Salze, was bis jetzt nicht möglich war, ist an einen Erfolg gar nicht zu denken.

Nach einem Verfahren von Alfthan-Serlachius werden zur gewöhnlichen Sulfitkochsäure geringe Mengen Soda zugesetzt, wodurch angeblich auch harzreiche Hölzer, wie Kiefer, nach dem Sulfitverfahren aufgeschlossen werden können. In der Praxis erwies es sich möglich, nach diesem Verfahren aus Holz von Seestrandkiefer (*Pinus maritima*) Sulfitzellstoff von guter Qualität herzustellen<sup>66</sup>). Nach Erfahrungen des Verfassers läßt sich stark harzreiches Holz selbst mit Natriumbisulfitlösungen nicht zu einem einwandfreien Zellstoff verkochen.

Nach Extraktion der Harze mit geeigneten Lösungsmitteln kann sehr harzreiches Holz nach dem Sulfitverfahren aufgeschlossen werden<sup>67</sup>). Dies läßt sich aber kaum ökonomisch durchführen. Ebenso wenig dürfte es möglich sein, ein Verfahren von R. H. McKee und A. Holmes<sup>68</sup>), nach welchem das Harz vor der Kochung mit flüssigem Schwefeldioxyd extrahiert wird, wirtschaftlich zu gestalten.

Die große Ausdehnung der Chlor-Alkaliindustrie führte zu einem Chlorüberschuß. Dies hat u. a. veranlaßt, daß die altbekannte Methode Chlor als Aufschlußmittel zur Cellulosegewinnung aus Pflanzenfasern aktuell wurde. Das Verfahren wurde zuerst B. Cattaldi<sup>69</sup>) patentiert und von der Firma „Electrochimica Pomilio“ in einer Versuchsfabrik geprüft<sup>70</sup>). Nach diesem Verfahren wird das Rohmaterial mit Alkali ausgelaugt, nach Entfernung der Lauge mit Chlorgas behandelt, ausgewaschen und schließlich gebleicht. Als Ausgangsstoffe dienen Hanf, Alfagras und Pappel. Mit der Lösung dieser Frage beschäftigte sich ferner insbesondere A. R. de Vains<sup>71</sup>). Nach seiner Methode wird das Material, vor allem Espartogras, mit 7%iger Natronlauge unter Druck (4 Stunden) behandelt, ausgewaschen, entwässert und in aufgeschlagener Form mit Chlorwasser aufgeschlossen. Nach erfolgter Auswaschung wird die Masse in gewöhnlicher Weise mit Chlorkalk gebleicht.

Da Chlor keine genügende Tiefenwirkung hat, läßt sich Holz, besonders Nadelholz, nicht in dieser einfachen Weise befriedigend aufschließen.

<sup>65</sup>) Vgl. dazu Schacht, *Wchbl. Papierfabr.* 54, 2851 [1923].

<sup>66</sup>) Zellstoff u. Papier 2, 225 [1923].

<sup>67</sup>) Hägglund, *Cellulosechem.* 8, 25 [1927].

<sup>68</sup>) Amer. Pat. 1 360 658 [1918].

<sup>69</sup>) Franz. Pat. 492 222 [1916].

<sup>70</sup>) Vgl. hierzu U. Pomilio, *Chim. et Ind.* 6, 267 [1922]; H. Wenzl, „Zellstoffherzeugung mit Hilfe von Chlor“. Berlin 1927.

<sup>71</sup>) Franz. Pat. 257 960 [1921]; vgl. hierzu P. Waentig, *Papierfabrikant*, Festschrift 20, 67 [1922]; W. Schacht, *Papierfabrikant* 21, 521 [1923]; *Wchbl. Papierfabr.* 55, 2595 [1924].

Man kann wohl mit Schacht einig sein, wenn er sagt, daß die Chlorierungsverfahren nur für Herstellung von Zellstoff aus Grasarten in Frage kommen und deshalb nur eine untergeordnete Bedeutung für die Papierindustrie haben werden.

Von anderen Verfahren, die wohl kaum wirtschaftlich sein können, sind zu erwähnen: *Aufschluß mit Salpetersäure*<sup>72</sup>), *Chlordioxyd*<sup>73</sup>), *Ammoniak und Kohlensäure*<sup>74</sup>), *Aluminat und Natronlauge*<sup>75</sup>).

## 5. Neue Rohstoffe für die Zellstoff-Fabrikation.

Vielfach wurde nach neuen Rohstoffen für die Herstellung von Zellstoff gesucht. So berichtet C. F. West<sup>76</sup>) über die Anwendbarkeit gewisser afrikanischer Hölzer und W. Raitt<sup>77</sup>) sowie W. Schmeil<sup>78</sup>) über die Verarbeitung von Bambus. Der Bambus läßt sich durch fraktioniertes Kochen mit Natronlauge aufschließen; dies erscheint aber nur dort wirtschaftlich, wo der Bambus als Wasserfracht herangebracht werden kann<sup>79</sup>). In der letzten Zeit wurde auch die Anwendung von Eucalyptusarten als Rohmaterial für Zellstoff aktuell<sup>80</sup>). In Australien besteht ein großer Teil des Waldbestandes aus Eucalyptus. Diese Baumarten lassen sich in allen warmen Ländern anpflanzen und wachsen schnell — einige Arten z. B. zu etwa 20 m Höhe mit 0,5 m Durchmesser in sieben Jahren. — Das Holz wird durch Natronlauge leicht aufgeschlossen und gibt 38–46% bleichfähigen Stoff. Eine Fabrik in Portugal verarbeitet bereits Eucalyptus und stellt aus einer Mischung von 70% Eucalyptuszellstoff und 30% Zellstoff aus Kiefer (*Pinus maritima*) Papier her.

## 6. Betriebskontrolle usw.

Mehr als es früher der Fall war, wurde auf die *chemische Betriebskontrolle* Wert gelegt. Auf dieses Thema soll hier nicht näher eingegangen werden, sondern es sei auf die diesbezügliche Monographie von C. G. Schwalbe und R. Sieber verwiesen<sup>81</sup>). In der Sulfitzellstoffindustrie ist es besonders wichtig, die Kochung im richtigen Moment abzustellen. Statt die schweflige Säure der Ablauge zu bestimmen, ist es zweckmäßiger, die Laugenfarbe festzustellen. Der Aufschlußgrad des Zellstoffs wird meistens nach seiner Fähigkeit, Permanganat oder Chlor zu verbrauchen, beurteilt. Für die Prüfung des Zellstoffs in mechanischer Hinsicht hat man, zuerst in amerikanischen Betrieben, die Methode eingeführt, den Stoff in Mühlen zu mahlen und auf Papier zu verarbeiten, welches dann in bekannter Weise auf seine Festigkeit geprüft wird. A. Lampén<sup>82</sup>) hat eine Kugelmühle konstruiert, die diese Methode der Zellstoffprüfung sehr exakt gestaltet.

<sup>72</sup>) P. Kraus, *Papierfabrikant* 23, 797 [1925].

<sup>73</sup>) E. Schmidt, D. R. P. 331 907, 388 343.

<sup>74</sup>) B. A. S. F. D. R. P. 331 950.

<sup>75</sup>) E. Wahlberg, *Zellstoffchem. Abhandl.* 1, 124 [1921].

<sup>76</sup>) Paper 27, 23 [1921].

<sup>77</sup>) Zellstoff u. Papier 1, 143 [1921].

<sup>78</sup>) Ebenda 1, 153 [1921]; *Papierfabrikant* 19, 847, 998 [1921].

<sup>79</sup>) Possanner v. Ehrenthal, *Papierfabrikant* 19, 694 [1921].

<sup>80</sup>) Vgl. O. Cyrén, *Svensk Kem. Tidskr.* 4, 64 [1926].

<sup>81</sup>) „Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie“. 2. Aufl. Berlin 1922.

<sup>82</sup>) Vgl. z. B. Bergman, *Svensk Papperstidning* 27, 191 [1924]; H. Schwalbe, *Papierfabrikant* 24, 465 [1926].



Wie bereits hervorgehoben wurde, sind in den Betrieben in wärmewirtschaftlicher Beziehung erhebliche Verbesserungen eingeführt worden. Hier sei nur auf die Monographie von v. Lassberg<sup>83)</sup> verwiesen.

#### 7. Die Holzstoff-Fabrikation.

Nicht nur die Celluloseindustrie, sondern auch die Holzstoff-Fabrikation ist erheblich modernisiert worden. Das Verfahren besteht bekanntlich darin, daß Holz mit Schleifsteinen zu *Holzschliff* zerfasert wird.

Was zuerst die Schleifer betrifft, so gingen die Bestrebungen in der Richtung, zu immer größeren Einheiten überzugehen. Bei den Mehrpressenschleifern war hier schließlich eine Höchstgrenze erreicht. Nur durch Vergrößerung der Schleifbreite und Erhöhung des Schleifdruckes konnte noch eine Steigerung erreicht werden. Die Einführung der Magazinschleifer bedeutet einen technischen Fortschritt. Eine weitere Verbesserung des Betriebes war mit der Anwendung des stetigen Schleifers nach dem System Warren-Voith verbunden. Der Vorschub des Holzes geschieht in dem Falle nicht mehr hydraulisch, sondern mittels Ketten von besonderer Konstruktion. Von diesen wird das Holz zusammengepreßt, mit gleicher Geschwindigkeit fortbewegt und mit konstantem Druck gegen den Stein gedrückt. Sehr lange Hölzer können benutzt werden. Andere Vorteile sind, daß der Wechsel und die Schärfung der Steine leicht ausgeführt werden können. Der Stoff ist gleichmäßig und von unübertroffener Qualität, was zum Teil damit zusammenhängt, daß kein Pressenwechsel vorkommt<sup>84)</sup>.

Die Sortierung des Holzschliffs geschieht nunmehr zweckmäßig in rotierenden Sortiermaschinen mit zen-

tralem Einlauf. Gute Resultate werden bei der Stufensortierung erhalten, wobei nur solcher Stoff, der aufgeschlagen werden muß, dem Raffineur zugeführt wird. Der Raffineurstoff wird zweckentsprechend verdünnt und auf eine Sortiermaschine geleitet.

In dem Bestreben, einen Holzschliff herzustellen, der ohne Zusatz von Zellstoff direkt zu genügend festem Druckpapier verarbeitet werden kann, unterwarf L. Enge<sup>85)</sup> das nicht zerkleinerte Holz kurze Zeit einer Dämpfung bei 80–100° unter einem Druck von 10–12 Atm. oder unter Vakuum, worauf das Holz in gewöhnlicher Weise geschliffen wurde. Das Verfahren wurde in verschiedenen Fabriken versuchsweise geprüft, hat aber bis jetzt nirgends festen Fuß gefaßt. Nach einem neuen Verfahren desselben Erfinders wird die beim Heißschleifen entstehende Wärme in Verbindung mit chemischen Mitteln, wie z. B. Salzsäure oder Aluminiumsulfat, benutzt, um einen festen Stoff zu gewinnen<sup>86)</sup>. Dies erscheint aber kaum in der angegebenen Weise möglich.

Mit diesem Verfahren verwandt ist eine Methode von Rinderknecht<sup>87)</sup>, nach welchem das zerkleinerte Holz ausgekocht und mit Kaolin, Alaun usw. in einem Arbeitsgang in einer Mühle zu fertigem Papierstoff vermahlen wird. Zu erwähnen ist auch noch ein Verfahren von J. Rue<sup>88)</sup>. Dabei wird das Holz mit Salzen, wie Bicarbonat oder Sulfat, imprägniert, darauf auf etwa 150° erhitzt und schließlich gemahlen. Die Firma C. Weiss h u h n & S ö h n e (Troppau) verarbeitet Holz nach einem sogenannten „Lignocell“-Verfahren. Dabei entsteht ein Halbstoff mit relativ großer Festigkeit, und zwar wesentlich höher als die von Braunholzschliff. Näheres über das Verfahren ist nicht bekannt<sup>89)</sup>. [A. 139.]

<sup>83)</sup> „Die Wärmewirtschaft in der Zellstoff- und Papierindustrie.“ 2. Aufl. Berlin 1926.

<sup>84)</sup> Vgl. hierzu H. Stöwer, Zellstoff u. Papier 4, 151 [1924]; F. Hoyer, Papierfabrikant 22, 553 [1924]; M. Wintermayer, ebenda 24, 65 [1926].

<sup>85)</sup> Wchbl. Papierfabr. 34, 2758 [1921].

<sup>86)</sup> Vgl. hierzu Stöwer, a. a. O.

<sup>87)</sup> Papierfabrikant 22, 250 [1924]; D. R. P. 389 265.

<sup>88)</sup> Paper Trade Journ. 83, H. 13, 50 [1926].

<sup>89)</sup> Vgl. v. Possanner, Papierfabrikant 25, 601 [1927].

## Studien über Beiz- und Färbvorgänge.

### (VI. Mitteilung)

Nach Versuchen gemeinsam mit Dipl.-Ing. E. Pieper und Dipl.-Ing. E. Silva.

Von Prof. Dr.-Ing. EGON ELÖD, Karlsruhe.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker 1927 in der Fachgruppensitzung für Chemie der Farben- und Textilindustrie.

(Eingeg. 27. Oktober 1927.)

Die Zinnbeschwerung der Naturseide, die mineralische Beizung der Schafwolle sowie die Einbad-Chromgerbung der Blößen zeigen beachtenswerte Analogien. Erkenntnisse, die sich bei einzelnen dieser Vorgänge auf Grund von Experimentaluntersuchungen ergeben, können dazu dienen, den Einblick auch in die übrigen zu erleichtern. Für die theoretische Erforschung der genannten Vorgänge ist es von besonderem Interesse, festzustellen, ob die hydrolytisch entstehenden basischen Spaltungsprodukte der Metallsalze oder die Metallhydroxyde selbst als solche in die tierische Faser eingelagert, und ferner, ob sie in freier oder in chemisch an die Proteine gebundener Form von der Faser unauswaschbar festgehalten werden.

Für die experimentelle Bearbeitung ist von obigen die Zinnbeschwerung der Seide am besten zugänglich, während die Einbad-Chromgerbung der Blößen durch die Eigentümlichkeiten dieser und die komplizierteren Verhältnisse in den Chromsalzlösungen immerhin einige Schwierigkeiten bietet.

Quantitative Analysen der gebeizten, beschwerten bzw. gerbten Faser (Mizelle) können keine Entscheidung über die gestellten Fragen bringen. Auch die Berücksichtigung der Zusammensetzung der Beiz-, Beschwerungs- bzw. Gerbungslösungen nach erfolgter Behandlung der Faser führt hier nicht eindeutig weiter. Eine beweiskräftige Zuordnung der etwa in der Faser vorhandenen Säurereste auf Grund der nur als Bruttoanalysen zu bewertenden Befunde an die Proteine oder an die basischen Metallverbindungen ist ebenfalls nicht möglich. Auch die Extraktion der nur „locker gebundenen“ oder der freien Säuren mit verschiedenen in Vorschlag gebrachten Agenzien scheint wenig exakt zu sein.

Wir konnten schon früher bei der Zinnbeschwerung der Seide zeigen, daß sowohl phasentheoretische Überlegungen wie diesen entsprechend ausgeführte Versuche nur das aussagen können, daß sich keinesfalls auch nur einigermaßen stabile Molekülverbindungen zwischen dem Fibroin und den Zinnverbindungen bil-