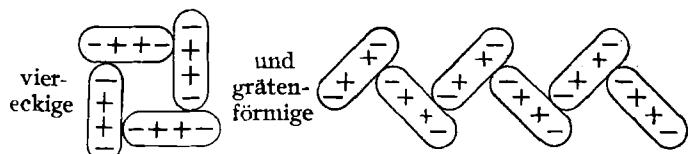


der gegenseitigen Parallelisierung jetzt die Neigung zur Senkrechtstellung auf, man erkennt bei großer Dichte insbes.



Anordnungen.

Bauen wir an Stelle des Quadrupols einen Dipol ein, so treten Ketten aneinander gereihter Dipole auf. Bei großen Dichten kommt es wieder zur Schwarmbildung, d. h. dem Auftreten größerer Gruppen, die die ganze Versuchsdauer über-

stehen, was ins Molekulare übertragen eine Lebensdauer $> 10^{-8}$ s bedeutet.

Bei Stäbchen verschiedener Längen, 6×10 und 6×20 , zeigen die kurzen Stäbe eine sehr geringe Rotationsbehinderung und geringe Parallelisierung. Die langen Stäbchen zeigen überraschenderweise im Vergleich zu den Stäbchen 6×15 weniger Kettenbildung, erst bei großen Dichten tritt wieder Schwarmbildung auf.

Unsere Modellversuche erstrecken sich nur auf den einfachsten Fall der molekularen Wechselwirkung, wie wir ihn in niedermolekularen Flüssigkeiten vor uns haben. Sie mögen eine Anregung sein, wenn man kompliziertere Fälle, wie z. B. die zur Micellbildung führende Verfilzung von Kettenmolekülen oder den kristallin-flüssigen Zustand auf molekularer Grundlage, betrachtet.

Eintrag. 8. November 1939. [A. 98.]

Zellstoff und Zellwolle — ein Celluloseproblem*

Von Dipl.-Ing. RICHARD-EUGEN DÖRR

Vorsitzer des Vorstandes der Schlesischen Zellwolle Aktien-Gesellschaft, Hirschberg (Riesengebirge); Kurmarkische Zellwolle und Zellulose Aktien-Gesellschaft, Wittenberge; Zellwolle und Zellulose Aktien-Gesellschaft Küstrin in Küstrin

Zellwolleprobleme werden heute von berufener und unbefreier Seite fast täglich zum Anlaß größerer Abhandlungen und Veröffentlichungen in Tages- und Fachzeitschriften genommen. Es ist daher nicht immer leicht, bei den sich geradezu überstürzenden vielseitigen Mitteilungen das Wichtige und volkswirtschaftlich Bedeutsame zu erkennen und die Folgererscheinungen abzumessen. Während der Inhalt mancher Abhandlungen das gesamte Zellwolleproblem als gelöst darzustellen versucht, so läßt sich aus der Vielzahl von Mitteilungen dieser Art der Schluß ableiten, daß viele Fragen noch ungelöst und offen sind.

Es ist bekannt, daß heute an allen interessierten Stellen über die vollsynthetische Textilfaser gearbeitet wird. Ich glaube, daß eine vollständige, klare Erkenntnis auf dem Gebiete einer großverfahrenstechnischen Herstellung vollsynthetischer Fasern, insbesondere über:

endgültige Substanzeigenschaften dieser Faser, Verarbeitungsoptimum, Gestehskosten und die damit verbundene Einführungsmöglichkeit in die entsprechenden Verbraucherkreise

noch nicht vorliegt. Es braucht nicht weiter betont zu werden, daß trotz alledem diesem Gebiete die entsprechende Aufmerksamkeit gewidmet wird.

Nachdem die deutsche Fasererzeugung praktisch ausschließlich auf dem Grundstoff Cellulose beruht, wäre es töricht, sich einseitig an Probleme zu klammern, die noch einer intensiven Entwicklung bedürfen. Es ist gerade die Aufgabe, durch Forschung und im Betrieb auf dem einmal gegebenen Grundstoff — Cellulose — aufbauend, das Letzte technisch und wirtschaftlich herauszuholen, um die heute auf diesem Gebiete investierten Kapitalien im deutschen Volksinteresse wirtschaftlich arbeiten zu lassen.

Ich will versuchen, in meinen nachfolgenden Ausführungen einige m. E. interessante Gedanken zu erläutern, die sich aus der gemeinsamen Bearbeitung von Zellstoff und Zellwolle ergeben haben.

Sämtliche von der Natur wie auch auf synthetischem Wege erzeugten Fasern sind aus hochmolekularen Stoffen aufgebaut. Die Cellulose, als in der Natur am häufigsten vorkommende hochmolekulare Substanz, ist daher auch dann zur Faserbildung befähigt, wenn sie aus Materialien, die in der Natur nicht langfaserig vorliegen, z. B. aus Holz, isoliert und auf chemischem Wege in für textile Zwecke verwendbare Faserform übergeführt wird.

Die einzelnen Stufen dieser Umformung, z. B. Alkalisierung, Vorreife, Xanthogenierung und Ausfällung im Viscoseprozeß, sind Reaktionen der Cellulose. Sie verlaufen um so glatter, je reiner die Cellulose ist, da alle Begleitstoffe in anderer Weise oder gar nicht reagieren.

* Vorgesehen als Vortrag auf der 52. Hauptversammlung des VDOH in Salzburg.

Baumwolle bzw. Linters ist das cellulosereichste Naturprodukt, und daher bieten sich die geringsten Schwierigkeiten bei Verwendung von Linters als Ausgangsmaterial für Kunstfasern. Es lag daher sehr nahe, bei den ersten Stufen der Entwicklung der Kunstseidenindustrie auf dem Grundstoff Baumwolle — Linters — aufzubauen; baumwollreiche Länder gehen auch heute noch diesen Weg. Die Celluloseindustrie machte sehr bald besondere Anstrengungen, ein Produkt auf den Markt zu bringen — dies gilt in erster Linie für die nordischen Länder —, das sich für die Viscoseherstellung gleich gut wie Linters eignet. Es gelang mit den Jahren, einen gebleichten Zellstoff aus Fichtenholz zu erzeugen, der den damaligen Ansprüchen als Ausgangsmaterial für die Faserherstellung genügte. Der Druck der Rohstoffknappheit, bedingt durch die gewaltige Produktionssteigerung der Zellwolleindustrie, ebnete sehr bald die Wege, Laubholz, wie z. B. Buche, zu einem für die Zellwolle geeigneten Rohstoff zu erschließen. Der Drang zur beschleunigten Vergrößerung der Rohstoffbasis lenkte sehr bald die Aufmerksamkeit auf bisher noch völlig unbeachtete Rohstoffe, wie Kiefernholz und Stroh. Der Bestand der Waldfläche Großdeutschlands ist doch über 40% aus Kiefern zusammengesetzt, und es genügen Bruchteile von etwas über 1% der bei uns anfallenden Roggen- und Weizenstrohmengen von über 30 Mio. t jährlich, um den Bedarf für die Strohzellstofffabrikation Deutschlands einzudecken; es liegt daher sehr nahe, diese zur Verfügung stehenden gewaltigen Materialien durch intensive Forschung als Ausgangsprodukt für die Zellwolle und Kunstseide brauchbar zu gestalten.

Die Steigerung der Qualitätsansprüche von Seiten der Zellwolle brachte es für den Zellwolleerzeuger mit sich, besondere Aufmerksamkeit seinem Rohstoff, Zellstoff, gegenüber zu widmen. Seit dem Jahre 1936 habe ich deshalb einen großen Teil der Forschungsarbeiten auf das Zellstoffgebiet konzentriert, in der Erkenntnis, eine sichere Grundlage für die zu entwickelnden Spezialzellwollen zu schaffen. Die Phrix-Gesellschaft m. b. H. hat sich daher zur Aufgabe gestellt, in eigenen Forschungsinstituten einen Zellstoff herzustellen, der dem bisherigen für die Zellwolleerzeugung verwendeten überlegen sein wird. Diese Arbeiten führten sehr bald zu dem Ergebnis, daß eine Trennung zwischen Zellstoff- und Zellwolleerzeugung mit Rücksicht auf eine zu entwickelnde Spezialzellwolle nicht mehr denkbar ist, da:

ein schonender Aufschluß des Rohstoffes,
eine Veredlung des Zellstoffes,
eine Direktverarbeitung in der Flocke auf nassem Wege
und nicht zuletzt ein kontinuierlicher Viscoseprozeß in
der gleichen kombinierten Zellstoff-Zellwolle-Fabrik
unter allen Umständen sichergestellt sein muß.

Ich will im folgenden versuchen, die wirtschaftlichen und technischen Gedankengänge im Verfolg unserer wissenschaftlichen Forschungsarbeiten teilweise zu begründen.

Tabelle 1. Zusammensetzung gereinigter Cellulosematerialien.

	Baumwolle	Kiefer (Sulfat)	Fichte (Sulfit)	Buche (Sulfit)	Stroh (Papierst.)	Stroh (Spinnst.)
α -Cellulose	98,5	88,7	88,5	90,3	77,2	91,1
Holzgummil.	—	6,1	5,0	5,85	23,2	8,40
Asche	—	0,17	0,20	0,17	0,21	0,28
Eisen	—	0,008	0,002	0,002	0,0049	0,007
Di-Extrakt	—	0,024	0,45	0,23	0,25	0,236

Aus dem Rohstoffdiagramm ist ersichtlich, daß Baumwolle den größten Cellulosegehalt besitzt. Die Reindarstellung von Baumwollcellulose aus der Rohbaumwolle gelingt durch eine einfache Extraktion mit organischen Lösungsmitteln oder schwacher

Natronlauge und Bleiche. Bei Holz und Getreidearten ist ein weitaus intensiverer chemischer Eingriff notwendig, um die Cellulose von ihren Begleitern abzutrennen. Dabei besteht immer die Gefahr einer Schädigung des inneren Gefüges der Cellulose im Zellstoff.

Bei Kiefer ist der hohe Harzgehalt auffallend, der bis über 10% betragen kann nicht auf das gleiche den alkalischen Aufschluß. Kiefer kann zwar sauer aufgeschlossen werden, jedoch ergibt im günstigsten Falle der Kern bei langer Durchtränkungs- und Kochzeit einen gerade noch aufgeschlossenen Zellstoff, während der Splint viel weiter herabgekocht ist, d. h. man erhält einen Zellstoff von zweierlei Aufschlußgrad, der niemals brauchbares Material für die Weiter-

verarbeitung sein kann. Bei Stroh ergibt der normale Aufschluß für einen Zellstoff, wie ihn der Papiermacher verwendet, zwar höhere Ausbeute, dafür auch hohe Pentosangehalt,

Abb. 1. Zusammensetzung verschiedener Rohstoffe.

Unsere heutigen Vorstellungen über die Cellulose lassen ihren Zustand beurteilen nach Polymerisationsgrad, Polydispersität, übermolekularen Struktur. Von allen drei Punkten ist der Polymerisationsgrad am besten bekannt; er ist auf osmotischem oder viscosimetrischem Wege bestimmbar. Dabei erweist sich die Bestimmung durch Viscositätsmessung in verd. Lösungen nach Staudinger als der für Wissenschaft und Praxis zuverlässigste Weg. Alle Versuche, den Polymerisationsgrad auf chemischem Wege, etwa durch Ermittlung der Endgruppen, zu bestimmen, scheitern daran, daß eine kleine Endgruppe, die z. B. bei Spaltung des Moleküls neu entsteht, sich im Verhältnis zur Größe des Makromoleküls nicht auswirken kann, während die physikalischen Eigenschaften bei einer solchen Spaltung sich grundlegend verändern. Faser-, Filmbildungsvermögen, Festigkeit, Viscosität der Lösung und andere physikalische Eigenschaften sind bei allen hochmolekularen Substanzen Funktionen des Polymerisationsgrades.

Der durch Viscositätsmessung ermittelte Polymerisationsgrad ist jedoch für die Eigenschaften eines Cellulosematerials nicht allein bestimmend. Einen erheblichen Einfluß scheint die Art der Verteilung der verschiedenen großen Moleküle über die Gesamtmenge der Cellulose, die sog. Polydispersität, zu haben. Daß Cellulose, wie alle hochmolekularen Substanzen, polydispers ist, wurde von Staudinger bereits 1926 zum Ausdruck gebracht. Die Trennung der polymerhomologen Anteile einer hochmolekularen Substanz begegnet erheblichen Schwierigkeiten. Der erfolgreichste Versuch, der bisher in dieser Richtung unternommen wurde, scheint die mit Hilfe der Ultrazentrifuge durchgeföhrte Aufteilung zu sein. Jedoch ist diese Methode nicht nur sehr kostspielig, sondern auch langwierig. Weiter wurden zur Trennung der polymerhomologen Anteile einer Cellulose Versuche unternommen, diese selbst mit Lösungsmitteln unterschiedlicher Zusammensetzung zu behandeln, etwa mit Kupferoxydammoniak verschiedenen Kupfergehaltes oder mit Natronlauge verschiedener Konzentration und Temperatur. Jedoch sind alle damit erzielten Ergebnisse unzuverlässig, da die Cellulose in jedem alkalischen Medium höchst empfindlich gegen Sauerstoff ist und daher schon bei Anwesenheit von Spuren desselben einem oxydativen Abbau unterliegt. Bei der fraktionierten Lösung in Natronlauge ist außerdem zu beachten, daß sie, selbst bei völligem Ausschluß von Sauerstoff, überhaupt nur für Kunstfaser in Betracht käme, da Zellstoff und andere native Cellulosematerialien auf Grund ihres nativen Charakters auch unter besten Bedingungen nur bis zu etwa 15% in Natronlauge löslich sind. Schließlich ist die fraktionierte Lösung auch von der Orientierung und der Art der Zusammenlagerung der Moleküle abhängig. Versuche, Cellulose aus Kupferoxydammoniak fraktioniert auszufällen, scheitern ebenfalls an der Sauerstoffempfindlichkeit dieser Lösungen, während die Cellulose in Phosphorsäure in der für eine fraktionierte Ausfällung oder fraktionierte Lösung erforderlichen Zeit einem hydrolytischen Abbau unterliegt. Es bleiben also nur die gegen Sauerstoff oder Lösungsmittel unempfindlichen Cellulose-derivate und von diesen auch nur ein solches, das die gleiche Art der Polydispersität aufweist wie die Cellulose, aus der es hergestellt wurde. Nach den Arbeiten Staudingers sind die Cellulosenitrat geeignet, da sie sich durch Behandlung mit einem Gemisch von Phosphorsäure-Salpetersäure schnell als völlig polymeranaloge Produkte gewinnen lassen. Die von anderer Seite durchgeföhrte Nitrierung mit einem Gemisch von Schwefelsäure-Salpetersäure bewirkt einen Abbau der Cellulose und führt daher nicht zu polymeranalogen Nitraten. Versuche, Nitrate durch fraktionierte Lösung mit einem Lösungsmittelgemisch verschiedener Zusammensetzung in ihre polymerhomologen Bestandteile aufzuteilen, scheinen nicht zu einwandfreien Ergebnissen zu führen. Es dürfte auch bei mehrfacher Behandlung mit einem und denselben Lösungsmittelgemisch nicht möglich sein, alle Moleküle gleicher Größenordnung, die an sich in diesem Lösungsmittel löslich wären, aus einem mehr oder weniger gequollenen, festen Teilchen herauszulösen. Die Fraktionierung dürfte lediglich an der Oberfläche einsetzen. Das gleiche gilt übrigens für die vorher erwähnten Versuche der fraktionierten Lösung von Cellulose. Zuverlässige Ergebnisse werden nur durch fraktionierte Fällung aus verdünnter Lösung erzielt, in der die Moleküle frei der Einwirkung des Fällungsmittels ausgesetzt sind. Von diesen Erkenntnissen ausgehend, haben wir ein Verfahren ausgearbeitet, das erlaubt, in kurzer

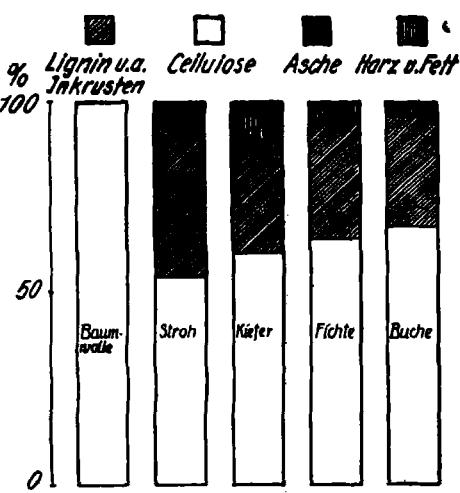


Abb. 1. Zusammensetzung verschiedener Rohstoffe.

und der durch den sauren Kochprozeß Maß herabgedrückt wird, wie durch

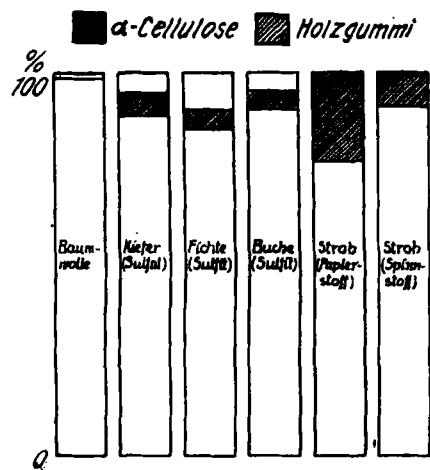


Abb. 2. Zusammensetzung verschiedener Cellulosematerialien.

aber niedrigere α -Cellulose. Auch der Aschengehalt ist gegenüber Holzzellstoff um ein Vielfaches höher. Stroh kann ebenfalls sauer aufgeschlossen werden, doch ist der Gehalt an extrahierbaren Stoffen, wie Fetten und Wachsen, groß, ebenso der Aschengehalt. Auch hohe Weiße ist bei saurem Strohaufschluß schwer zu erreichen. Wenn Stroh nach dem bei uns ausgearbeiteten Verfahren auf Spinnstoff aufgeschlossen wird, so sind die Qualitätszahlen gegenüber Fichte und Buche kaum verschieden, nur der Holzgummigehalt ist höher.

Es ist nicht erst eine Erkenntnis der letzten Jahre, daß Zellstoffe mit gleichen Kennzahlen sich völlig verschieden bei der Viscoseherstellung verhalten können. Zahlreiche Schwierigkeiten, die bis zum völligen Betriebsstillstand führen können, sind der Beweis, daß man sich auf die analytischen Daten, vom spinntechnischen Standpunkt aus, nicht verlassen kann. Der Zustand der Cellulose im Zellstoff sowohl als auch in der Zellwolle wird eben nicht durch chemische Kennzahlen allein erfaßt, sondern sehr wesentlich durch physikalische Größen.

Zeit die polydisperse Verteilung der Makromoleküle in einer Cellulose, gleich, ob Zellstoff oder Kunstoff, einwandfrei zu ermitteln.

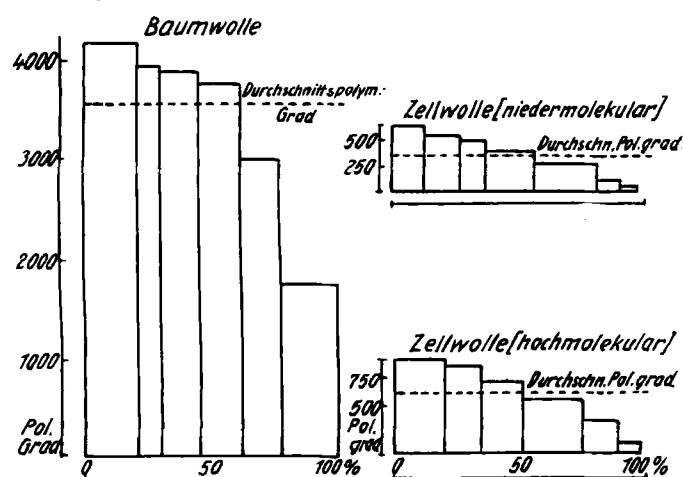


Abb. 3. Polydispersitätsdiagramme von Baumwolle und niedermolekularer und hochmolekularer Zellwolle.

Aus den Polydispersitätsdiagrammen der beiden Zellwollen geht hervor, daß der Grad der Polydispersität bei der hochmolekularen wie bei der niedermolekularen Zellwolle der gleiche ist. Lediglich sind bei ersterer die einzelnen Anteile nach höheren Kettenlängen hin verschoben, entsprechend dem höheren Durchschnittspolymerisationsgrad. Das Polydispersitätsdiagramm der Baumwolle, die nur durch vorsichtige Extraktion gereinigt wurde, zeigt, daß auch die von der Natur gegebenen Cellulosematerialien polydispers sind. Da der Polymerisationsgrad in Baumwolle aus ganz frischen Kapseln zu 5000 ermittelt wurde, während normale Handelsbaumwolle einen Polymerisationsgrad von 3000 besitzt, kann man annehmen, daß die Natur ursprünglich vielleicht Moleküle einheitlicher Größe aufbaut, die jedoch schon durch Witterungseinflüsse abgebaut werden, wodurch die Polydispersität herbeigeführt wird, ohne daß die Festigkeit der Faser sich ändert. Während in der festen Ordnung der Baumwollfaser zunehmende Polydispersität keinen Einfluß auf die Fasereigenschaften hat, ist bei der Kunstofffaser die Polydispersität von Einfluß auf die Fasergüte und wirkt sich auch schon im Laufe des Fabrikationsganges aus.

Ich komme damit zur Frage der übermolekularen Struktur der Faser, über die noch kaum etwas bekannt ist. Wie wesentlich aber gerade diese Frage ist, zeigt schon folgender Befund, daß eine Baumwollfaser, die hydrolytisch oder oxydativ bis zum Polymerisationsgrad 200—250 abgebaut wurde, keinerlei Faserfestigkeit mehr besitzt, während Kunstofffasern von gleichem Polymerisationsgrad ausgezeichnete Eigenschaften haben können. Der Polymerisationsgrad allein ist also nicht ausschlaggebend. Andererseits zeigen Kunstofffasern unter dem Mikroskop eine ähnliche fibrilläre Aufspaltung beim Carbonisieren und Quetschen wie Naturfasern, was auf ähnliche Längsorientierung der Moleküle hindeutet. Wahrscheinlich liegt der Unterschied zwischen beiden in der Art der Aneinanderlagerung der letzten Faserbausteine, der Kettenmoleküle. Hierfür sprechen die spezifischen Gewichte: Ramie, mit der besten Festigkeit, hat das höchste spezifische Gewicht; es folgen Baumwollen und abgebaute Baumwolle, während Kunstofffasern und umgefallte Cellulose wahrscheinlich infolge einer wesentlich lockeren Packung der Moleküle ein erheblich niedrigeres spezifisches Gewicht aufweisen. Das spezifische Gewicht kann also als Kriterium für den inneren Faseraufbau und vielleicht auch für die Fasergüte herangezogen werden. Weitere Unterschiede zwischen nativen und umgefallten Cellulosen sind die aus den Arbeiten von Staudinger bekannten Unterschiede der Löslichkeit der Cellulose in Natronlauge sowie der Löslichkeit der Triacetate.

In dem Bestreben, die Struktur der Kunstofffasern derjenigen der Naturfaser anzugeleichen, hat man versucht, die Struktur der nativen Cellulose weitgehend zu erhalten und als sog. native Reststruktur in die Kunstofffaser überzuführen. Außerdem ist man bemüht, die übermolekulare Struktur der künstlichen Faser durch Verstreckung, Koagulation und besondere Fällungsbedingungen derjenigen der nativen Faser anzugeleichen. Man wird in Zukunft besondere physikalische Methoden dafür heranziehen müssen. Heute schon gelingt es, aus einer Viscose, deren Polymerisationsgrad bei 300 liegt, nach besonderem Spinnverfahren Höchstwerte an Festigkeit zu erzielen. Die Festigkeiten von solchen, nach dem Lilienfeld-Verfahren verarbeiteten Strohcellulosen gehen aus folgender Tabelle hervor:

Tabelle 2. Spezifische Gewichte verschiedener Cellulosen.

Ramie	1,549	Viscose-Zellwolle	1,451
Baumwolle	1,535	Viscose-Zellwolle	1,454
Baumwolle, abgebaut	1,525	Umgefallte Cellulose	1,478

In dem Bestreben, die Struktur der Kunstofffasern derjenigen der Naturfaser anzugeleichen, hat man versucht, die Struktur der nativen Cellulose weitgehend zu erhalten und als sog. native Reststruktur in die Kunstofffaser überzuführen. Außerdem ist man bemüht, die übermolekulare Struktur der künstlichen Faser durch Verstreckung, Koagulation und besondere Fällungsbedingungen derjenigen der nativen Faser anzugeleichen. Man wird in Zukunft besondere physikalische Methoden dafür heranziehen müssen. Heute schon gelingt es, aus einer Viscose, deren Polymerisationsgrad bei 300 liegt, nach besonderem Spinnverfahren Höchstwerte an Festigkeit zu erzielen. Die Festigkeiten von solchen, nach dem Lilienfeld-Verfahren verarbeiteten Strohcellulosen gehen aus folgender Tabelle hervor:

Tabelle 3.

Festigkeitswerte von Zellwolle, die aus einem veredelten Strohzellstoff nach dem Lilienfeld-Verfahren verarbeitet wurden.

Ausgangszellstoff:	Strohzellstoff, veredelt	Reißfestigkeit in kp: Trocken	Naß
α -Cellulose	95,9%	39,0	22,8
Holzgummi	2,9%	43,9	30,5
Asche	0,21%	38,8	24,9

Wie können wir nun die Eigenschaften der Cellulose bezüglich Polymerisationsgrad, Polydispersität und übermolekularer Struktur während des Fabrikationsganges vom Zellstoff zur Zellwolle beeinflussen?

Es ist dies in folgenden Arbeitsstufen möglich: Kochung, Veredlung, Alkalisierung und Vorreife.

Kochung.

Es ist ein allgemeiner Vorteil alkalischer Kochung, daß niedermolekulare Anteile im fertigen Stoff herabgesetzt werden. Ein weiterer Vorteil alkalischer Kochverfahren ist es, daß Zellstoffe mit höherem Polymerisationsgrad erhalten werden können. Man hat es durch Einstellung bestimmter Temperaturen oder Einhaltung verschiedener Laugenverhältnisse in der Hand, den Polymerisationsgrad in weiten Grenzen zu verändern, die viel weiter gesteckt sind als beim Sulfitverfahren. Bei höherem Polymerisationsgrad hat man auf alle Fälle eine Reserve für die weiteren Verarbeitungsstufen, was sich besonders für die Ausarbeitung neuer Verfahren als günstig erweist. (Abb. 4, 4a u. 5.)

Bleiche.

Die Bleiche ist i. allg. so zu führen, daß kein Abbau der Cellulose durch Überschuß des Bleichmittels eintritt. Eine Schädigung des Zellstoffes wirkt sich vor allem im α -Gehalt aus, dessen Erniedrigung einen Verlust bei der nachfolgenden Alkalisierung bedeutet. Bei der Bleiche werden außerdem alkalische Zwischenbehandlungen eingeschoben, welche entstandene niedermolekulare Anteile herausnehmen und den Stoff auf diese Weise vergleichmäßigen.

Veredlung.

Die Veredlung eines Zellstoffes kann auf verschiedene Weise erfolgen. Als die gangbarste Durchführung hat sich die kalte Behandlung mit Lauge erwiesen. Bei Strohzellstoffen,

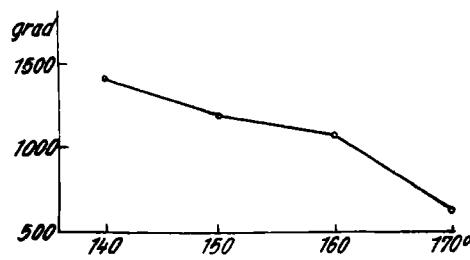


Abb. 4. Beeinflussung des Polymerisationsgrades durch die Kochtemperatur.

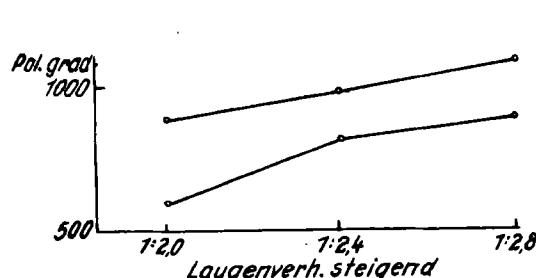


Abb. 4a. Beeinflussung des Polymerisationsgrades durch das Laugenverhältnis.

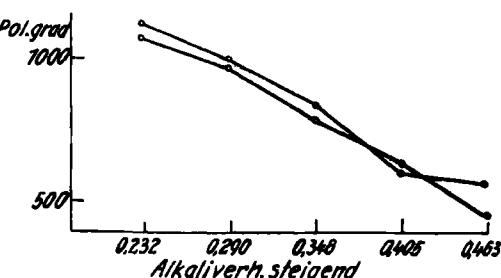


Abb. 5. Beeinflussung des Polymerisationsgrades durch das Alkaliverhältnis.

bei denen das Ausgangsprodukt einen hohen Pentosangehalt aufweist, wird durch die Veredlung vor allem der Holzgummigehalt herabgesetzt. Allgemein gilt auch hier, wie bei der alkalischen Zwischenbehandlung, daß kurzkettige Anteile entfernt werden, die sonst durch den ganzen Fabrikationsgang mitgeschleppt werden und sich beim Alkalisieren wie auch nach dem Sulfidieren unangenehm auswirken.

Ich greife aus den Versuchen mit verschiedener Temperatur und Laugenkonzentration einige Ergebnisse heraus: Bei Zellstoffen ist der Anteil, der in Laugen verschiedener Konzentration und Temperatur in Lösung geht, von ziemlich gleichbleibender Größenordnung; er schwankt zwischen maximal 140 und 200. Es ist dabei jener Anteil erfaßt, der als β -Cellulose bestimbar ist. Je nach der Laugentemperatur und der Konzentration wird der Polymerisationsgrad des Rückstandes mehr oder weniger abgebaut.

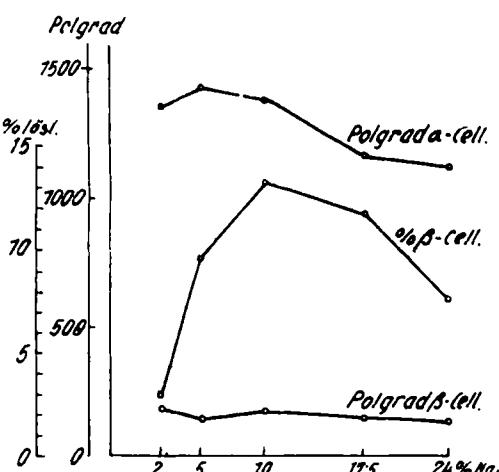


Abb. 6. Löslichkeit von Zellstoff in NaOH verschiedener Konzentration.

Da bei Veredlungsprozessen mit mehrfacher Verwendung der Veredlungslauge gerechnet werden muß, so muß auch der Einfluß des Hemicelulosegehaltes in der Lauge untersucht werden. Das Maximum der Veredlung, d. h. Steigerung des α -Gehaltes, Verminderung des Holzgummigehaltes, liegt nicht bei einer Veredlungslauge, die 0 g Hemicellulose enthält, sondern bei 20–30 g/l. Die Temperatur der Veredlungslauge ist auch von großem Einfluß, wobei die allgemeine Regel gilt: je tiefer die Temperatur, desto höher die Menge des Löslichen.

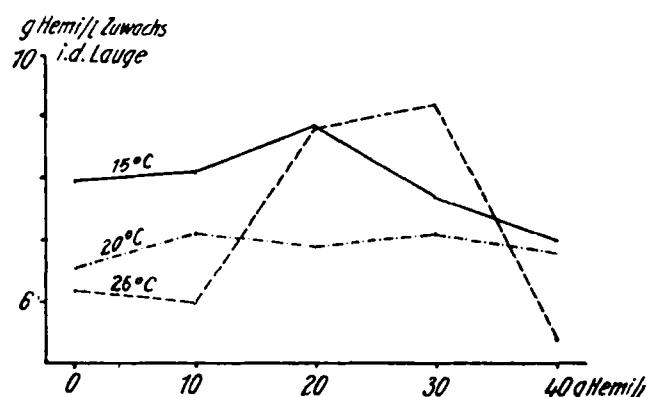


Abb. 7. Veredelung in Abhängigkeit vom Hemicellulosegehalt der Lauge.

Alkalisierung.

Durch Trocknung werden die Quellungseigenschaften eines Zellstoffes verändert. Je höher die Temperatur ist, desto ungünstiger werden sie beeinflußt. In der Tauchpresse erfolgt ein langsames Ansteigen der Lauge. Dabei tritt im Zellstoffbogen eine Entmischung ein. Der Flüssigkeitsstreifen, der am weitesten vorgedrungen ist, ist am alkaliärmsten. Das Zellstoffblatt kommt also zunächst mit einer niedrigeren Laugenkonzentration in Berührung. Das Maximum der Quellungseigenschaften liegt bei den verschiedensten Zellstoffen bei geringerer Konzentration als der Tauchlaugenkonzentration. Wir können uns weiter

vorstellen, daß die Hemicelluloseanteile in einem Zellstoff sich bei der Quellung anders verhalten, insbes. bei niedrigeren Konzentrationen, indem sie in der Quellung der reinen α -Cellulose vorausgehen. Es kommt in diesem Fall zu den bekannten Schwierigkeiten im Betriebe. Wenn nun der Trocknungsprozeß vollkommen ausgeschaltet wird, so ist damit die Voraussetzung größter Gleichmäßigkeit bei der Tauchung geschaffen. Wenn man die Zellstoffbahn weiterhin im alkalischen Stoffbrei zerkleinert, so daß sich keine Konzentrationsschichtungen ergeben können wie bei den ruhenden Zellstoffblättern in der Tauchlaugenwanne, so ist durch diese Arbeitsweise ein Optimum der günstigsten Quellung erreicht. Wir haben in Wittenberge und in Hirschberg den Betrieb auf den Fortfall der Trocknung zwischen Zellstoff und Zellwolle eingestellt.

Vorreife.

Ich habe bereits darauf hingewiesen, daß sich bei verschiedenen Zellstoffen die Vorreifetemperatur in der Weise auswirkt, daß bei niedriger Temperatur die Abbaukurven der Zellstoffe anfanglich nach Herstellungsart, Rohstoff und Ausgangspolymerisationsgrad voneinander abweichen. Bei höherer Temperatur treffen die Kurven nach verhältnismäßig kurzer Zeit zusammen und nähern sich gemeinsam einem Grenzwert. Dies bezieht sich nur auf den Polymerisationsgrad und nicht auf die Viscosität.

Nachdem die Vorreife als ein oxydativer Abbau der Cellulose durch den Sauerstoff der Luft erkannt wurde – erst im letzten Jahre neigte man allgemein zu dieser Ansicht –, trat die Frage auf, ob man den Oxydationsvorgang, der durch Luft hervorgerufen wird, nicht durch andere Oxydationsmittel ersetzen könnte.

Zunächst haben wir geprüft, wie sich Alkalicellulose im alkalischen Stoffbrei verhält, wenn die Luft nur oberflächlich Zutritt zu der alkalischen Flotte hat. Es zeigte sich, daß bei verschiedenen Temperaturen und über verhältnismäßig lange Zeit nur ein ganz unwesentlicher Abbau des Polymerisationsgrades eintritt.

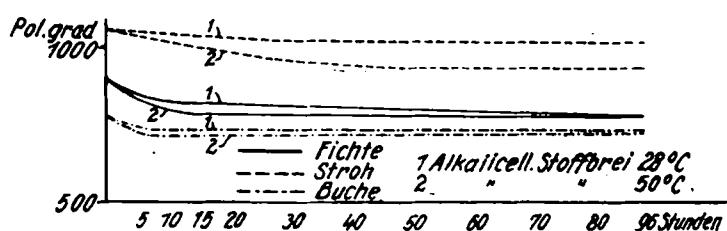


Abb. 8. Abbau verschiedener Zellstoffe im alkalischen Stoffbrei.

Der nächste Schritt befaßte sich mit der abgestuften Zugabe eines Oxydationsmittels zur Tauchlauge. Es konnte in mehreren Versuchsreihen, die mit verschiedenen Zellstoffen und bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden, festgestellt werden, daß es gelingt,

durch das Oxydationsmittel den Polymerisationsgrad auf einen Endwert zu bringen, der auch bei längerer Dauer keine Veränderung mehr erfährt.

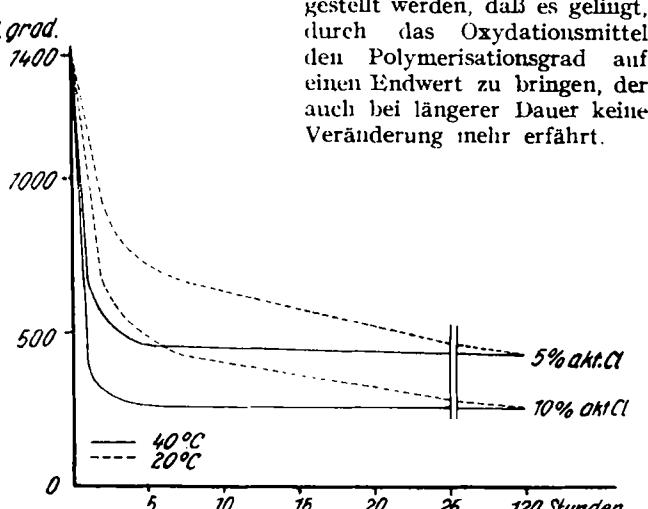


Abb. 9. Oxydative Alkalisierung von Strohzellstoff bei verschiedener Temperatur.

Wir haben sowohl mit reiner als auch mit hemihaltiger Tauchlauge, wie sie im Betrieb anfällt, die Untersuchungen der oxydatischen Alkalisierung vorgenommen. Es zeigte sich, daß der Hemigehalt der Tauchlauge auf den erreichten Endwert des

Polymerisationsgrades von Einfluß ist, da die gelöste Hemicellulose in erster Linie von dem Oxydationsmittel erfaßt wird und dieses verbraucht.

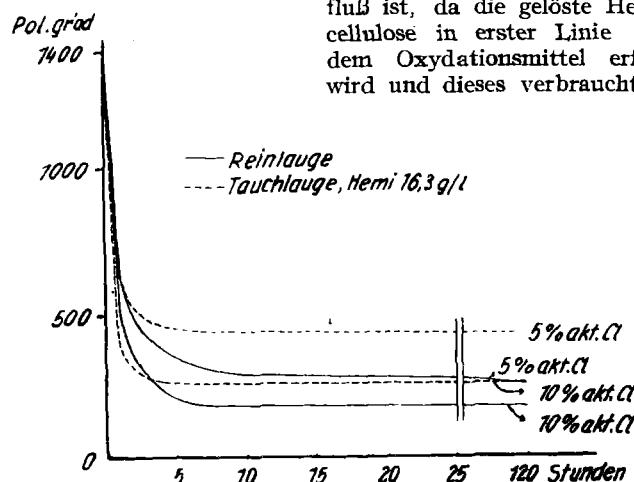


Abb. 10. Oxydative Alkalisierung von Strohzellstoff in Tauch- und Reinlauge

Wir sind noch einen Schritt weiter gegangen und haben einen ungebleichten Zellstoff oxydativ alkaliert. Wir konnten so in einem Arbeitsgange folgendes erreichen:

1. Bleiche des Zellstoffes, 2. Alkalisierung, 3. Abbau der Cellulose auf den gewünschten Polymerisationsgrad.

Es soll hiermit nur gesagt werden, wie wandlungsfähig die oxydative Alkalisierung ist, die man selbstverständlich der Wirtschaftlichkeit des Betriebes anpassen muß. Ein weiterer Vorteil der oxydativen Alkalisierung ist die Vergleichmäßigung des Polydispersitätsdiagrammes, die dadurch erreicht wird, daß der oxydative Abbau gleichmäßig erfolgt. Der Grad der normalen Vorreife ist abhängig vom Grad der Abpressung. Je besser die überschüssige Lauge entfernt ist, um so stärker ist der oxydative Abbau, da ein Überschuß von Lauge die Zellstofffasern teilweise verklebt, wodurch der Sauerstoff nur sehr ungleichmäßig an die Cellulosemoleküle herantreten kann. Der Abbau erfolgt also ungleichmäßig und führt zu stark polydispernen Produkten. Bei der oxydativen Alkalisierung hingegen wird das Oxydationsmittel durch die Natronlauge

sehr gleichmäßig in die Zellstofffasern hineingetragen. Eine zusätzliche Vergleichmäßigung erfolgt dadurch, daß durch die Lauge gleichzeitig die niedermolekularen Anteile herausgelöst werden.

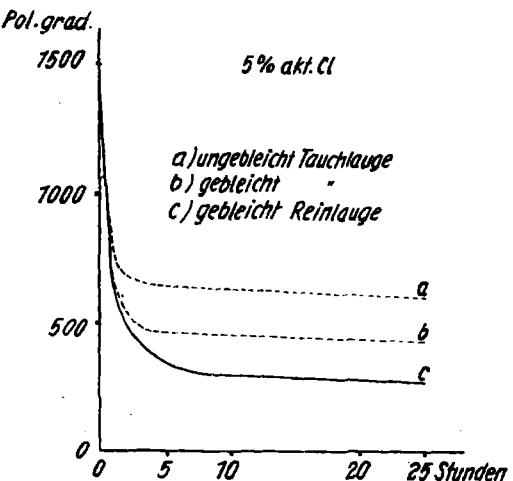


Abb. 11.
Oxydative
Alkalisierung von
gebleichtem und
ungebleichtem
Strohzellstoff.

Nach den nun bekanntgegebenen Ergebnissen und dem erreichten Stand der Erkenntnisse auf dem Gebiet der Cellulosechemie ist eine fruchtbare Weiterentwicklung der Güte unserer künstlichen Fasern mit Bestimmtheit zu erwarten. Dabei wird die wesentliche Entwicklung dort einsetzen, wo Zellstoff und Zellwolle als untrennbare Einheit betrachtet und demzufolge in einem Arbeitsgang hergestellt werden.

Diese Ausführungen dürften klar genug erwiesen haben, inwieweit für die Erreichung von Qualitätsfasern der alkalische Aufschluß des Grundstoffes, die spezielle Bleiche und Veredlung der Cellulose und besonders

die direkte Naßverarbeitung in der Alkalisierung ausschlaggebend sind. Die Durchführung dieser drei Entwicklungsstufen ist wiederum nur möglich in der kombinierten Sulfatzellstoff-Zellwolle-Fabrik.

Diese Erkenntnis war die Grundlage für die Entwicklung der bekannten kombinierten Zellstoff-Zellwolle-Fabriken der Phrix-Gruppe.

Es gibt also heute nicht mehr ein Zellstoff- und ein Zellwolleproblem; diese Fragen sind einzig und allein in dem Grundstoff Cellulose verankert.

Eingeg. 12. August 1939. [A. 88.]

Liebigs Experimentalchemie in Kekulés Kollegheft

Von Dr. G. BUGGE, Neu-Isenburg

Am 14. September 1847 hatte August Kekulé's Schulzeit in Darmstadt mit einem Vortrag über „Virgil's Unterwelt und Dantes Hölle“, den er in italienischer Sprache bei einer Schulfeier hielt, ihren Abschluß gefunden. Er sollte — auf Wunsch der Eltern — Architektur studieren und folgte seinem Bruder Emil, der ebenfalls Architekt werden wollte, auf die Universität Gießen, wo er sich das erste Semester eifrig mit Perspektive, deskriptiver Geometrie und ähnlichen Dingen beschäftigte. Im Sommersemester 1848 kam er auf den Gedanken, auch die Vorlesung des schon damals berühmten Professors Justus von Liebig zu hören. Diese Vorlesung verführte ihn zur Chemie und zu dem festen Entschluß, umzusetzen¹⁾. Die Darmstädter Verwandten versuchten vergebens, ihn davon abzubringen; man beschloß, ihn im Winter in Darmstadt zurückzuhalten, „damit er sich die endgültige Berufswahl noch einmal in Ruhe überlegen könne“. Aber auch hier fand er den Weg zur Chemie; er hörte an der Höheren Gewerbeschule bei Friedrich Moldenhauer Chemie und arbeitete auch analytisch, bis ihm die Familie im Sommer 1849 erlaubte, wieder nach Gießen zu ziehen und dort bei Liebig seine glanzvolle Laufbahn zu beginnen.

Liebigs „Experimentalchemie“, die so bestimmt in Kekulé's Leben eingriff, hat wohl selten einen so aufmerksamen und begeisterten Hörer gefunden, wie den jungen Kekulé. Davon zeugt das noch erhaltene Kollegheft, von dem ein

¹⁾ Vgl. Anschütz: August Kekulé, Bd. I, S. 10-11.

vollendetes Faksimile-Neudruck veranstaltet worden ist²⁾, der leider wenig beachtet wurde. Das etwa 350 Seiten umfassende Heft enthält eine mit großer Sorgfalt, in sauberer, nur selten verbesserter Schrift ausgeführte Ausarbeitung der Liebigschen Vorlesung; bei dem vorzüglichen Gedächtnis Kekulé darf man annehmen — und häufig professorale Redewendungen sprechen ebenfalls dafür —, daß die Niederschrift des Schülers weitgehend den Ausführungen des Lehrers gefolgt ist. Sie ist also nicht nur ein Dokument für den Fleiß und die rasche Auffassungsgabe des jungen Chemiestudenten (er bezeichnet sich auf dem Vorblatt schon als A. Kekulé, stud. chem.), sondern gibt uns auch einen guten Einblick in die Vortragsweise Liebigs.

Die Vorlesung beginnt mit einem Kapitel „Einleitung und Worterklärungen“ und behandelt dann die Metalloide, die Säuren und die Metalle mit ihren Salzen. In der Einleitung kommt die rationalistische Einstellung Liebigs oft zum Ausdruck. „Mit der Erklärung der Naturerscheinungen“, so heißt es am Anfang, „beschäftigte man sich schon vor Jahrtausenden, aber erst in der neuesten Zeit, etwa seit 50 Jahren, hat man begonnen, gründliche Forschungen über dieselben anzustellen. Die Erklärungen des Aristoteles und seiner Schüler sind mit der heutigen Forschung nicht verwandt, es sind bloße Worterklärungen, die die Phantasie ansprechen, aber den Verstand nicht befriedigen. Diese

²⁾ Herausgegeben 1920 von der „Vereinigung Liebighaus E. V.“, Darmstadt, hergestellt bei der I. G.-Farbenindustrie, Werk Agfa, erhältlich bei Vorsitzenden der „Verbindung Liebighaus“, Dr. Fritz Merck, Darmstadt (RM. 10,-).