

entweder zwei OH-Gruppen oder zwei NH₂-Gruppen oder eine OH- und eine NH₂-Gruppe in ortho- oder para-Stellung enthalten, sind Entwicklersubstanzen. Es ist auch wahrscheinlich gemacht worden, daß nur solche Reduktionsmittel, die der obigen Regel folgen, Entwicklersubstanzen sein können, die mit ihren nächsthöheren Oxydationsprodukten Additionsverbindungen bilden (z. B. Hydrochinon + Chinon = Chinhydron), und daß sich erst gewisse kleine Mengen dieser Additionsverbindungen bilden müssen, ehe der Entwicklungsvorgang einsetzen kann. Substitutionen am Kern oder in der Aminogruppe modifizieren die praktischen Entwicklereigenschaften. Monomethylparaminophenol (Metol) ist seit mehr als 40 Jahren im Gebrauch und heute die meist verwendete Entwicklersubstanz geworden, allerdings meist in Mischung mit Hydrochinon. Dies, obwohl inzwischen recht viele Körper, die nach der erwähnten, auch heute noch streng gültigen Regel Entwicklersubstanzen sein müssen, aufgefunden und auch geprüft wurden. *Lüppo-Cramer* fand schon zu Beginn seiner photographisch-chemischen Laufbahn, daß z. B. das leicht darstellbare Monobromhydrochinon (Adurol) photographisch oft besser wirkt als Hydrochinon selbst. Eine der ältesten Entwicklersubstanzen, das Paraphenyldiamin bzw. auch Derivate davon, sind in den sog. Feinkornentwicklern und auch bei der Farbenentwicklung jetzt wieder zu Ehren gekommen.

Photographische Entwickler werden durch Luftsauerstoff oxydiert und naturgemäß auch durch den Entwicklungsvorgang selbst. In wäßriger Lösung bilden sich durch diese Oxydation Chinone und Chinonimide. Ist aber, was praktisch fast ausnahmslos der Fall ist, Alkalisulfit zugegen, so entstehen Mono- und Disulfonate. Bei der Luftoxydation des Hydrochinons entsteht so zuerst das Monosulfonat und erst später das Disulfonat; bei der Entwicklung entstehen beide Sulfonate gleichzeitig. Beim Metol wird in beiden Fällen hauptsächlich die 4-Methylamino-2-sulfonsäure (Metolmonosulfat) gebildet.

Aber ein schon im Jahre 1911 erfundenes Entwicklungsverfahren hat in den letzten Jahren eine schon damals von seinem Erfinder (*R. Fischer*) vorausgesehene, ganz außerordentlich wichtige Anwendung gefunden. Gemeint ist die farbige Entwicklung, wie sie im Agfacolor-Neu-Verfahren benutzt wird. Einige Entwicklersubstanzen, insbes. das Paraphenyldiamin und seine Derivate, geben bei gemeinsamer Oxydation mit Phenolen, Naphtholen und anderen Kupplungskörpern Farbstoffe: Indoaniline, Indophenole, Indamine usw. So liefern z. B. Dimethylparaphenyldiamin (Aminodimethylanilin) und α -Naphthol als Kupplungskörper bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit α -Naphtholblau, das in Wasser unlöslich ist. Zur Bildung solcher Farbstoffe bedarf es aber gar nicht so drastischer Oxydationsmittel wie der Hypochlorite, sondern es genügt die Oxydationswirkung des Silberbromids bei seiner Reduktion durch die Entwicklersubstanz, um diesen und zahlreiche Farbstoffe entstehen zu lassen. Der gebildete Farbstoff schlägt sich gemeinsam mit dem metallischen Silber am Bildort nieder. Das Silber kann durch Kaliumferricyanid und Natriumthiosulfat entfernt werden, und zurück bleibt das reine, leuchtende Farb-

stoffbild. Von diesen einfachen chemischen Grundlagen bis zum fertigen naturfarbigen Bild war ein weiter Weg zu gehen, dessen Bezwungung die Bewunderung der Chemiker verdient.

Dieser Überblick über die Entwicklung der photographischen Chemie nach ihrer wissenschaftlichen Seite konnte nur das Allerwichtigste behandeln. Solarisation, Regression des latenten Bildes, Keimbloßlegung, Herschel-Effekt u. ä. Sonderwirkungen sehr kurzweiliger Strahlen und vieles andere, was auch jahrzehntelang für *Lüppo-Cramer* Freuden und Sorgen gleichzeitig bedeutete, konnten auch nicht einmal andeutungsweise behandelt werden.

Aber etwas sei doch noch genannt, die Desensibilisierung. Adsorbiert man gewisse Farbstoffe am Silberhalogenidkorn, so wird die Lichtempfindlichkeit dieses u. U. stark herabgesetzt. Das schon vorhandene, durch eine vorherige Belichtung entstandene latente Bild wird nicht beeinflusst, sondern nur die Bildung eines neuen latenten Bildes erschwert. Die Abschwächung der Lichtempfindlichkeit durch Desensibilisatoren erstreckt sich nicht nur auf die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids für kurze Wellen, sondern auch auf die durch optische Sensibilisierung erreichte für längere Wellen. Dagegen ist sie ohne Einfluß auf die ganz kurzen Wellen der Röntgen- und α -Strahlen. Desensibilisatoren werden in allen Farbstoffklassen gefunden; sie können sogar chemisch sehr nahe verwandt mit guten optischen Sensibilisatoren sein, ja sie können gleichzeitig, bei genügend langer Belichtung, sogar optisch sensibilisieren. Der erst aufgefundene Desensibilisator war der Chinonimidfarbstoff, der bei der Oxydation von 2,4-Diaminophenol, also einer Entwicklersubstanz, während der Entwicklung entsteht. Man verwendet die Farbstofflösungen zur Desensibilisierung in etwas höherer Konzentration als zur Sensibilisierung; aber trotzdem handelt es sich nicht etwa um eine Filterwirkung der gleichzeitig mit angefärbten Gelatine. Es gibt nämlich auch sehr wirksame fast farblose Desensibilisatoren von Farbstoffcharakter, z. B. das Pina-Weiß. Die Deutung der Desensibilisierung ist immer noch schwierig. Das latente Bild hat an sich eine gewisse Neigung, zurückgebildet zu werden. In der Schicht anwesendes lösliches Halogenid befördert diesen Regression des latenten Bildes genannten Vorgang. Die Desensibilisierung verhält sich nun so, als ob der adsorbierte Farbstoff diese Regression begünstige, seine Wirkung aber nicht auf das schon vorhandene Bild erstreckt, sondern sich auf die Regression des unter einer neuen Belichtung sich bildenden latenten Bildes beschränke. Bei Bestrahlung einer desensibilisierten Schicht mit rotem Licht wird auch das primäre latente Bild abgeschwächt. Desensibilisierung und optische Sensibilisierung sind sicher in ihrem inneren Mechanismus nahe verwandt. *Lüppo-Cramer*, der Entdecker und unermüdliche Aufklärer der Desensibilisierung, ist geneigt, die Desensibilisierung als eine oxydierende Wirkung des Farbstoffs auf den neu gebildeten Silberkeim zu deuten. Die Desensibilisierung hat auch Eingang in die photographische Technik gefunden, um die Entwicklung bei wesentlich hellerem Licht zu ermöglichen. Manche Desensibilisatoren sind noch wirksam, wenn man sie auch erst dem Entwickler selbst zusetzt.

K. Kieser.

[A. 10.]

Der Stand der heutigen Qualitätszellstoffe*)

Von Direktor Dr. H. MÜLLER-CLEMM, Zellstofffabrik Waldhof

Viele Jahre hindurch hat die Zellstoffindustrie nach gewissen Rezepturen gearbeitet, die auf den Erkenntnissen von *Mitscherlich* aufgebaut waren, und jedes Werk stellte mehr oder weniger empirisch nach seinen eigenen Rezepten mit viel Geheimniskrämerei seinen Zellstoff her. Der Chemiker fand nur relativ langsam Eingang in diese Industrie. Das ging gut, solange der Zellstoff nur zur Papierherstellung gebraucht wurde und der Papiermacher die verschiedenen Zellstoffe für seine Zwecke ausprobierte und sich an seine alten Zellstofffabrikanten und seine ihm bekannten Sorten hielt. Eine Wandlung trat erst, und zwar ziemlich plötzlich, ein, als Industrien entstanden, die den Zellstoff chemisch weiter zu Kunstfasern, Nitrocellulose, Nitrolacken u. ä. verarbeiteten und gleichzeitig auch die Qualitätsansprüche in der Papierindustrie immer mehr anstiegen, die sich allerdings zuerst vor allem auf Farbe und Reinheit und auf die physikalischen Eigenschaften der Zellstoff-

faser bezogen. Nun griff auch in der Papierindustrie immer mehr die Forderung um sich, durch Analysenmethoden und Normen Qualitäten festzustellen und genau zu umreißen. Da die Zellstoffindustrie heute immer noch ungefähr 80% Zellstoff an die Papierindustrie und die restlichen 20% an die Kunstfaser- oder chemisch verarbeitende Industrie liefert, seien zuerst die Forderungen der Papierindustrie besprochen.

Die Entwicklung der schnellaufenden Papiermaschinen und der schnellaufenden Kalandrier brachte die Forderung einer besonderen Festigkeit der Papierfaser; ebenso verlangten die schnellaufenden Druckereimaschinen besondere Festigkeiten und schnelle Farbaufnahmen von seiten der Druckpapiere. Dabei sind für die einzelnen Arten von Druckpapier z. T. die Forderungen grundsätzlich verschieden, je nach der Leimung, der Paßfähigkeit, der Oberflächenbeschaffenheit.

Von Sackpapieren wird eine mittlere Reißlänge von mindestens 5000 m verlangt, bei welcher aber die Querreißlänge nicht unter 4000 liegen soll. Die Dehnung darf nicht unter 3% liegen; die mittlere Falzzahl, die je nach dem Verwendungszweck verschieden eingesetzt ist, muß eingehalten werden. Die Luftdurchlässigkeit muß 180–400 cm³ pro 10 cm² in 1 min sein, richtet sich aber nach den

*) Nach einem Vortrag auf der Arbeitstagung des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure am 6. Dezember 1940 in München. Ausführliche Fassung vgl. Papierfabrikant 38, 309 [1940].

Erfordernissen des Füllgutes. Bei Papier für Säcke, die zur Füllung mit hygroskopischen Gütern bestimmt sind, wird ferner Saugfähigkeit verlangt, da das Papier mit Bitumen imprägniert werden muß.

Die Anforderungen an Spinnpapier sind durch die Kriegsverhältnisse ungefähr um das 20fache gestiegen, und wegen der starken Verarbeitung des Papiers wurden auch hier Normen angesetzt, wie z. B. die Mindestreißlänge von 8000 m in der Längsrichtung, 3200 in der Querrichtung bei 40 grammigem Papier, eine Mindestdehnung von 1,4% in der Längsrichtung, unbedingte Reinheit in bezug auf Splitter und Knoten, Feuchtigkeitsgehalt mindestens 7%, höchstens 8½%, Wasseraufnahmefähigkeit von 50% und eine Naßfestigkeit von mindestens 1,5%. Um diese scharfen Bedingungen einzuhalten, ist naturgemäß eine sehr genaue Auswahl des Zellstoffs erforderlich.

Zuerst fing jeder Verarbeiter an, seine eigenen Untersuchungsmethoden zu entwickeln. Dann wurden diese Methoden dem Zellstofffabrikanten, der gerade diese Firma belieferte, vertraulich zur Kenntnis gegeben, und so wußten nun wenigstens diese beiden, wie sie sich zu verständigten hatten, während alle übrigen vielleicht nach ganz anderen Methoden zusammenarbeiteten. Es war daher von sehr großer Wichtigkeit, daß es der **Faserstoff-Analysen-Kommission** (FAK) des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure gelungen ist, eine ganze Reihe von zum Teil empirischen analytischen Methoden in so feste Form zu gießen, daß sie heute zu einer einheitlichen Methode in einer FAK-Vorschrift festgelegt werden konnten; zurzeit bestehen 39 solcher Merkblätter mit 75 Analysen.

Je mehr Zellstoffsorten in der Welt entwickelt und je höher die Qualitäten heraufgeschraubt worden sind, um so höher wurden auch die Qualitätsansprüche der Papierfabrikanten; Fabriken, die Spezialpapiere machten und exportieren wollten, durften nicht hinter den Leistungen und Qualitäten des Auslandes zurückbleiben, und aus den verschiedenen Lagern der Papierindustrie kam Forderung über Forderung neu hinzu.

So spielen z. B. für photographische Zwecke außer der Reinheit, die bez. der Desensibilisation der Schicht von wesentlicher Bedeutung ist, Metallfreiheit, Festigkeit, Falzzahl, Schrumpfung und Saugfähigkeit eine Rolle.

Bei Pauspapieren ist die Hauptsache große Reinheit, Festigkeit, Falzzahl und Durchsicht, die bei möglichst kurzer Mahldauer erreicht werden sollen. Die Durchsicht wird aber wohl in jeder Fabrik mit anderen Mitteln erreicht, was aber jeweils anders beschaffenen Rohstoff bedeutet.

Bankpost, Elfenbeinkarton, Werttitelpapiere usw. verlangen Lichtbeständigkeit oder hohe Opazität, und diese wieder bei ganz bestimmten Mahlgraden im Zusammenhang mit höchster Festigkeit, Forderungen, die abhängig sind von der jeweiligen Einrichtung der Fabrik; ferner kommen dazu hoher Weißgehalt und Lichtechtheit.

Bei Pergaminpapier sind die Hauptnormen: Durchsicht, Glätte, Fettdichtigkeit. Bei echtem Pergament werden nun infolge der Weiterverarbeitung mit Chemikalien wieder ganz andere Eigenschaften des Zellstoffs verlangt, um bei diesen Papieren die Fettdichtigkeit bei guter Farbe und Geruchsfreiheit zu erhalten.

Besonders heikel ist das Kondensatorpapier, das in seiner zweifachen Form, in der es in den Handel kommt, ganz entgegengesetzte Eigenschaften verlangt. Diese Papiere müssen, je nach Weiterverarbeitung in der elektrischen Industrie, besondere Mahlfähigkeit besitzen (oder besondere Saugfähigkeit; dabei werden von der elektrischen Industrie noch ganz erhebliche Anforderungen in bezug auf andere physikalische und chemische Konstanten gestellt).

Landkartenpapier muß ganz besonders großen Ansprüchen genügen, damit sich die Maße der Karten nach Verarbeitung und Druck nicht mehr verändern. Außerdem müssen die Papiere die von der Heeresverwaltung gestellten, z. T. recht schweren Bedingungen erfüllen.

Ganz besonders hohe Ansprüche an den Zellstoff stellt auch Zigarettenpapier, u. zw. sowohl in physikalischer als auch in chemischer Hinsicht.

Die Möglichkeit, die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Zellstoffen weitgehend zu variieren und damit den Sonderanforderungen für bestimmte Verwendungszwecke anzupassen, ist einerseits durch die Vielseitigkeit der Bleiche gegeben, die sich im Laufe der letzten Jahre von der Einstufen- bis zu der Mehrstufenbleiche, von der normalen zu der alkalischen oder sauer-alkalischen Bleiche entwickelte, andererseits durch passende Kochbedingungen, die nach mühsamen Arbeiten geklärt werden konnten. So ist z. B. die Frage nach der Natur des Harzes im Zellstoff und der Beseitigung von Harzschwierigkeiten noch nicht befriedigend geklärt.

Man ist heute in der Lage, je nach der Art des Kochens und Bleichens bei gleicher Farbe Reißfestigkeit und Falzzahl des Stoffes zu beeinflussen. Tab. 1 zeigt 3 Stoffe, die verschiedenen Kochungen unterworfen sind und bei gleichem Aufschlußgrad ganz verschiedene Reißlängen und Doppelfaltungen ergeben. Diese verschiedenen Kocherfolge sind abhängig von Kochgeschwindigkeit, Dampfdruck und Laugenzusammensetzung.

Tabelle 1.

Kochart	Aufschlußgrad	Ligningehalt	Reißlänge	Doppelfaltungen
1	70'' RZ	3,5%	6 800 m	1 600
2	70'' RZ	3,5%	8 100 m	3 100
3	70'' RZ	3,5%	10 000 m	5 500

Eine gewisse Überraschung hat es bedeutet, daß ausgesprochen kurzfasriges Material, wie z. B. die tropischen Hölzer, Bambusarten oder bestimmte Gräserarten, auch Kartoffelkraut, Maislieschen u. a. m., bei bestimmter Behandlung und vor allem bei Aufschlüssen, die nicht zu weit vorgetrieben worden sind, ganz erstaunliche Reiß- und Falzzahlen aufweisen. Bei einem solchen Halb-Aufschluß- oder vorsichtigem Aufschluß-Verfahren bleibt die Kittsubstanz, die sich in den Rohmaterialien befindet, erhalten und bildet eine Art Leimung der einzelnen Faser; doch sind hier die Beibringung des Rohstoffes und die Wirtschaftlichkeit noch nicht überall geklärt.

In anderen Fällen dagegen, wo besonders reine saugfähige Stoffe erzielt werden sollen, müssen Kittsubstanzen und Fasertrümmer weitestgehend entfernt werden. Solche Stoffe müssen teurer werden, werden dann aber auch ihren Spezialzweck erfüllen, wie es die Brown-Stoffe, die Zemofaser, Helio-lint und die Johannesmühler Sulfatstoffe erwiesen haben.

Eine noch viel größere Revolution in der Zellstoffherstellung als durch die Entwicklung der Papierindustrie wurde durch die **chemische Weiterverarbeitung der Cellulose** eingeleitet.

Waldhof stellte bereits vor 1900 für den Grafen Chardonet den ersten Kunstseide-Zellstoff her, wenn auch nur in geringer Menge. Die ersten Ansprüche, die betreffs der Zellstoffdaten an uns gestellt wurden, beliefen sich lediglich auf Asche und Farbe. Die Stoffe wurden damals mit 0,4–0,5% Asche geliefert; die Alphazahl betrug, nach der jetzigen Methode bestimmt, etwa 82–84. Als nach der Jahrhundertwende die Kunstfaserindustrie eine rasche technische Entwicklung erfuhr, begann sehr bald der Zellstoff als Ausgangsrohstoff die anfänglich verwendeten Baumwoll-Linters zu verdrängen.

Allerdings bestanden damals noch keine einheitlichen Vorstellungen, welche Qualitätsbedingungen an den Zellstoff gestellt werden müssen. Eine Erkenntnis gewann jedoch sofort Boden, die auch heute noch als die wichtigste Forderung zu bezeichnen ist. Das ist **Gleichmäßigkeit**. — Bei einigen Firmen wurde dann verhältnismäßig früh auch der von Schwalbe geprägte Begriff der **Kupferzahl** zur Erfassung der reduzierenden Substanzen eingeführt. Aber noch im Jahre 1916 war es möglich, daß die Viscosekunstseidefabrik die Bedingung stellte, die Kupferzahl dürfe nicht über 2,8 und nicht unter 2,6 liegen, da andernfalls sich der Stoff nicht gut lösen läßt und die Cellulose zu dick werde. Es wurde damit also ein Kriterium, das zweifellos für die Beurteilung der Gleichmäßigkeit der Zellstoffqualitäten wichtig ist, für eine gänzlich falsche Charakteristik verwendet. Eins wurde klar: daß man sehr vorsichtig und langsam kochen und auch äußerst vorsichtig an die Bleiche herangehen mußte. — Als weitere, bedeutsame Erkenntnis gewann man die Abhängigkeit der Ausbeute an Kunstfaser vom Gehalt an alkaliresistenter Cellulose im Zellstoff, und so entwickelte sich der Begriff des Alphacellulosegehaltes.

Aus der Vielseitigkeit der Anforderungen der einzelnen Fabriken und aus der Erkenntnis der ersten Entwicklungsjahre bildete sich schließlich eine **Analyse** heraus, die ungefähr folgende Zahlen enthielt, wenn auch damals noch große Schwierigkeiten bestanden, die Gleichmäßigkeit immer zu gewährleisten:

Tabelle 2. Stoff aus dem Jahre 1925.

Alphacellulose	85,0%	Harz (Alkoholextrakt)	1,0%
Alkalilösliches	15,2%	Holzgummi	5,5%
Asche	0,3%	Kupferzahl	2,5

Bereits ein solcher Stoff erfordert im Vergleich zu einem Papierzellstoff wesentlich höhere Herstellungskosten, die sich besonders aus der ungünstigen Kocherausbeute und langen

Kochzeit, den höheren Bleichereikosten und der äußerst genauen Überwachung und Laboratoriumskontrolle des Herstellungsganges ergeben. Trotzdem gingen aber die Forderungen der Viscoseindustrie immer dahin, den Stoff so billig wie möglich geliefert zu bekommen. Die technische Entwicklung und Verbesserung des Kunstfaserzellstoffs konnte unter diesen Bedingungen nur schrittweise vorangehen und wurde auch unter teilweise großen Opfern der Zellstoffindustrie stetig verwirklicht. In erster Linie wurde eine Steigerung der Alphazahl und demgemäß eine Senkung des Alkalilöslichen, das als lästiger Anteil der End- und Preßlauge eine Rolle spielt, erreicht.

Gleichzeitig machte auch die Bleiche des Zellstoffs Fortschritte. Die ursprünglichen, in einer normalen, sog. Einstufenbleiche herausgearbeiteten Kunstseidenzellstoffe wiesen einen ziemlich gelben Farbton auf, der sich auf den Kunstseidenfarbton ungünstig auswirkte. Der zunächst von der Kunstseidenindustrie begangene Weg, durch Nachbleiche des entschweifelten Rohgarns die Farbe der Kunstseide aufzuhellen, war begrenzt, da der regenerierte Cellulosefaden gegenüber höheren Bleichlaugen-Konzentrationen sehr viel empfindlicher ist, und leicht starke Schädigungen der textilen Eigenschaften (Festigkeit und Dehnung) eintraten. Zudem ging die Absicht der Kunstseidenindustrie teilweise sogar darauf hinaus, diese Nachbleiche ganz wegzulassen.

Nach der Erkenntnis bei der normalen Zellstoffbleiche stand jedoch die Anforderung, den Farbton des Stoffes zu erhöhen, grundsätzlich gegen den gleichzeitigen Wunsch, die Alphazahl hochzuhalten. Erst die **Mehrstufenbleiche** brachte die Möglichkeit, gleichzeitig beide Komponenten, Farbe und Alphazahl, zu steigern. Zu erwähnen sind vor allem: *Thorne-Bleiche* 1925, dann *Wolff, Kamy, Merill, Bleaching-Corporation*. Durch diese Verfahren sowie durch die eingeschalteten Zwischenwäschen, traten außer besseren Farbtönen auch gleichzeitig Verbesserungen einiger anderer chemischer Daten ein, insbes. der Alphazahl und des Harzgehaltes (Alkoholextrakt).

Tabelle 3. Stoff aus den Jahren: 1925, 1929 und 1930.

Daten	Jahr		
	1925	1929	1930
Alphacellulose	85,0	86,5	87,6
Alkalilösliches	15,2	13,8	12,7
Asche	0,30	0,26—0,30	0,26—0,30
Harz (Alkoholextrakt)	1,0	0,95	0,72
Holzgummi	5,5	4,8	4,5
Kupferzahl	2,5	2,5	1,8
X-Viscosität	—	24—28	24—28
Bleichgrad	— steigend →		

Während bisher i. allg. von den einzelnen Verarbeitern keine erheblich divergierenden Spezialanforderungen an Kunstseidezellstoffe erhoben wurden, änderten sich diese Verhältnisse in den Jahren 1928—1932, als die Konjunktur des Papierzellstoff-Marktes schlechter wurde und sich deswegen immer mehr Fabriken der Kunstseidecellulose zuwandten. Zu den Herstellern in Skandinavien und in Deutschland traten Canada und später einige Fabriken in USA, in Maine und New Hampshire. Weiterhin setzte dann die lawinenartige Entwicklung der Zellstoffindustrie an der Pacific-Küste ein, die in der Tsuga Heterophyllis, der Hemlock-Tanne, ein Holz fand, das sich für die Herstellung eines Kunstseidenzellstoffs als besonders günstig erwies, vor allem, was die Alphazahl anbelangte. Ferner entstand in den Süd-Staaten Nordamerikas, Florida, Savannah, Texas, eine Industrie, die veredelte Sulfatzellstoffe aus einer schnellwüchsigen Kiefernart herstellte, die sich allerdings für die Viscoseindustrie nicht durchsetzen konnte. Diese ausländischen Konkurrenzen hatten ein dauerndes Abgleiten der Verkaufspreise zur Folge, aber auch eine Vielgestaltigkeit der Qualität. Die Forderung nach Spezialzellstoffen wuchs; z. B. sollten Stoffe bei bestmöglichen chemischen Daten und Bleichgrad ganz extreme Eigenviscositäten aufweisen, und zwar X-Viscosität von 16—40. Daß die deutsche Zellstoffindustrie in der Lage ist, solchen Qualitätsansprüchen nachzukommen, geht z. B. daraus hervor, daß *Waldhof* allein zur gleichen Zeit maximal 35 Sorten an Kunstseidezellstoff hergestellt hat, unter Berücksichtigung der verschiedenen Anforderungen an Alphazahl, Viscosität, Zellstoffformat, Saugfähigkeit und Farbe. Wenn sich diese Stofftypen auf die Dauer nicht halten konnten, so lag es z. T. an den wechselnden Wünschen der Verarbeiter selbst, weil diese den

notwendig höheren Preis für Spezialzellstoffe an sich nicht zahlen konnten oder die erwartete Qualitätssteigerung ihrer Kunstseidefaser nicht so wesentlich war, daß ein höherer Preis dafür gezahlt wurde, zum Teil auch daran, daß der Zellstoffhersteller auf eine Verringerung der Typenzahl drängte.

Dies gilt besonders für **veredelte Zellstoffe**. Auch bereits in den Jahren 1930/31 wurden Fichtensulfat-Zellstofftypen angefertigt, die durch alkalische Nachkochung veredelt worden waren. Tab. 4 zeigt die Analyse eines solchen Edelzellstoffes.

In die Viscoseindustrie hat dieser Stoff damals keinen Eingang finden können, weil er für Viscose zu teuer und andererseits doch nicht gut genug war, um mit den Linters qualitativ konkurrieren zu können. Dieser Stoff wurde in der Acetatseidenindustrie versuchsweise mit Erfolg verarbeitet. Ein dauernder Einsatz war jedoch infolge der freien Konkurrenz der Linters gleichfalls nicht möglich.

Dagegen entwickelten wir zwei Jahre später einen durch schwächere alkalische Nachbehandlung veredelten Stofftyp, der für Spezialkunstseiden in großem Umfang verarbeitet worden ist; er ist gegenüber dem Normalstoff außer durch verbesserten Alphagehalt vor allem durch einen niedrigen Holzgummigehalt gekennzeichnet. Seine chemischen Kennziffern veranschaulicht Tab. 4.

Tabelle 4. Edelzellstoffe aus den Jahren 1930 und 1931.

Daten	1930	1931
Alphacellulose	96,5	91,0
Alkalilösliches	4,2	9,3
Asche	0,20	0,20
Harz (Alkoholextrakt)	0,28	0,60
Holzgummi	1,90	3,5
Kupferzahl	0,50	1,0
X-Viscosität	32	20—22

Da jedoch infolge der Veredelung die Gesteungskosten für diesen Zellstoff wesentlich höher waren, als der von dem Verarbeiter bewilligte Verkaufspreis, mußte die Herstellung dieses an sich ausgezeichneten Spezialstoffes wieder eingestellt werden. Daß der Verkaufspreis dieser beiden Stofftypen gegenüber normalen, d. h. unveredelten Zellstoffen, wesentlich höher liegen mußte, geht daraus hervor, daß — abgesehen von den höheren Fabrikations- und Chemikalienkosten — allein die Stoffverluste sich für den ersten Typ mit 96 Alpha auf rd. 22% und den zweiten Typ mit 91 auf rd. 12% beliefen.

Seit 1933 und insbes. seit Inkrafttreten des ersten Vierjahresplanes traten nun erweiterte und zum Teil ganz neue Aufgaben an die Zellstoffindustrie heran. Vor allem war es zunächst die mengenmäßige Ausweitung der Kunstfaserzellstoffproduktion, die zum großen Teil auf Kosten der Papierzellstoffherzeugung gehen mußte. Die damit der Zellstoffindustrie erwachsenen Aufgaben waren sehr schwierig, da die technischen Einrichtungen teilweise für die Umstellung auf die Kunstfaserzellstoffproduktion nicht vorhanden waren und z. T. erst allmählich vervollständigt werden konnten.

Hierzu kam ferner die **Umstellung auf Buchenholz**. Bei diesem Holz mußten ganz andere Kochverhältnisse und ganz andere Laugenbedingungen gewählt werden. Dank den schon in früheren Jahren intern geleisteten Vorarbeiten konnte die Umstellung von Fichten- auf Buchenholz Zellstoff wenigstens für die Kunstfaserzellstoffherzeugung bei den bestehenden Zellstoffwerken verhältnismäßig sehr rasch und in der gewünschten Anlaufzeit zur Durchführung gelangen. Zur selben Zeit entstanden auch neue Fabriken für reine Buchenverarbeitung, zuerst Wolfen, dann Wildhausen und einige Jahre später Eßingen. In der Übergangszeit trafen Reklamationen der Kunstseidenindustrie ein, die zuerst auf den Zellstoff zurückfielen, bis festgestellt wurde, daß nicht immer der Zellstoff als solcher schuld war, sondern in verschiedenen Fällen die Mischungen in der Kunstfaserfabrik, u. zw. zum Teil dadurch, daß man die Abpreßlauge aus Buchen- und Fichtenholz Zellstoff zusammenbrachte. Dabei gingen die Angaben der Zellwolle- und Kunstseide-Fabrikanten in mancher Beziehung vollkommen auseinander, indem einige Fabriken Zellstoffe verschiedener Provenienz zusammen verarbeiteten, andere sogar Stoffe aus verschiedenen Rohstoffen mischten; wieder andere lehnten die Mischungen grundsätzlich ab. Der eine trennt die Abpreßlaugen von Buche und Fichte, der andere verarbeitet angeblich beide zusammen.

Viel Schwierigkeiten sind auch bei der Alkaliaufnahme der Zellstoffe entstanden. Auch hier haben wir eine ganze

Reihe von Reklamationen vorliegen, die auf die verschiedensten Gründe, zum Teil apparativer Natur der Verarbeitung, zurückzuführen waren. Im Anfang hatten wir auf verschiedenen Maschinen verschiedene Pressendrucke, und schon waren, — obwohl die Saugfähigkeit analytisch dieselben Zahlen ergab, die Stoffe in ihrem Verhalten in den Tauchwannen je nach den örtlichen Bedingungen sowie der Einsatzdichte verschieden. In einigen Fällen waren die Reklamationen darauf zurückzuführen, daß bei einer Produktionsausweitung der Kunstseideindustrie nicht genug Tauchwannen vorhanden waren, die Zellstoffe zu eng gesetzt worden sind, und schon ergaben sich die bekannten hellen Flecken, die ein Zeichen dafür sind, daß das Alkali den Stoff nicht gleichmäßig durchtränkt hat. In dieser Beziehung bedeuten die modernen, in der Praxis bereits in einigen Großbetrieben durchgeführten Verfahren der **direkten Alkalisierung** des Stoffes in der Flocke einen wesentlichen Fortschritt zur Vermeidung dieser eben erwähnten Tauchschwierigkeiten¹⁾.

Umstellungen, die nur in Deutschland vorzunehmen waren, stellten die Zellstoffindustrie vor schwere Aufgaben. Jahrelang war die Zellstoffindustrie in der Lage, das Holz Monate hindurch auf dem Holzplatz durchtrocknen zu lassen und so von einem relativ gleichmäßigen Rohmaterial auszugehen, das eine gleichmäßige Kochung bei gleichmäßiger Lauge sicherstellte. In dem Augenblick, in dem Holz direkt vom Walde verarbeitet werden soll, muß logischerweise entweder eine Schwankung im Zellstoff auftreten, oder man ist gezwungen, dauernd die Kochlauge oder den Kochprozeß zu ändern. Diese Änderung aber verlangt wieder eine ungeheure Überwachung durch Betriebsleitung und Arbeiterschaft. Dabei handelt es sich ja nicht nur um den Ausgleich der Konzentration, vielmehr können die Inkrusten im Holz ganz verschiedenartig sein, je nachdem, in welcher Jahreszeit das Holz geschlagen oder ob das zur Verarbeitung gelangende Holz frisch geschlagen oder abgelagert ist. Die Schwierigkeiten, die hieraus entstehen, sind zum großen Teil analytisch nur sehr schwer erfassbar.

Es ist darum eine absolute Notwendigkeit, daß man sich in den beiden nun zusammengekoppelten Industrien der Zellstoff- und Kunstfaserindustrie immer wieder mit seinen eigenen Kunden engstens zusammensetzt, um der Schwierigkeiten Herr zu werden und das Bestmögliche aus dem gegebenen Rohstoff bis zum Fertigfabrikat herauszuholen. Da die Kunstseidenindustrie am Anfang ihrer Entwicklung alles sehr geheim aufzog, konnte sich der Zellstoffhersteller kein Bild davon machen, wo die Schwierigkeiten bei der Zellstoffverarbeitung eintreten. Daher entschloß sich *Waldhof* 1928, eine eigene Kunstseiden-Versuchsanlage zum Studium und zur Überwachung der verschiedenen Rohstoffe aufzustellen. Erst dadurch gelang es, manche Fehler zu erkennen, die von der Zellstoffseite aus unwissend gemacht wurden, und mit dem Kunstseidehersteller in einer Sprache zu reden. Hinzu kam die immer weitere Abstimmung der Zellstoffanalysen zwischen Erzeuger und Verarbeiter und die steigende Anzahl von Analysen, die den Zellstoff immer besser charakterisierten und klassifizierten; oft traten dabei die Kunstseidehersteller mit neuen Gedanken auf, die dazu zwangen, an den Zellstoff wieder neue analytische Forderungen zu stellen.

In den letzten Jahren sind eingehende Versuche vorgenommen worden, im Sulfatkochprozeß **Aspen-** und **Birkenholzzellstoffe** herzustellen. Beide Hölzer ergeben Kunstfaserstoffe, die sich bei sonst normalen chemischen Daten durch hohen Alkohol-Äther-Extrakt auszeichnen.

Tabelle 5.

	Fichte %	Buche %	Aspe %	Birke %
Alphacellulose	89,3	89,2	89,2	88,2
Alkalilösliches	11,0	11,1	11,2	12,1
Asche	0,20	0,18	0,16	0,24
Harz (Alkoholextrakt)	0,60	0,35	1,18	1,36
Holzgummi	4,7	5,9	4,7	6,5

Während nun Aspenzellstoff besonders gut filtrierende Viscosen ergibt, zeigt die Viscose der Birkenzellstoffe vorerst ausgesprochen schlechtes Filtrierverhalten, zurückzuführen auf den hohen Alkoholextrakt, vor allem Harz, Wachs und Fette. — Im großen wurden bisher nur Aspenzellstoffe

¹⁾ Siehe hierzu *Dörr*, „Zellstoff u. Zellwolle — ein Celluloseproblem“, diese Ztschr. **53**, 13, 292 [1940].

weiterverarbeitet. Nach den bisherigen Erfahrungen wurden in einem Werk Textilkonstanten der Faser wie bei normalen Fichten- oder Buchenzellstoffen gefunden, in einem anderen Werk liegen sie aus unbekannten Gründen noch etwas schwächer; die Filtration ist besser als bei Buche und Fichte.

Für den veredelten Zellstoff haben sich durch Ausfall der Linters neue Gebiete eröffnet. Bei der Verarbeitung mit Kupferoxydammoniak und auf Acetat traten jedoch Störungen, Trübungen auf, deren tieferer Grund z. T. noch unbekannt ist und die analytisch nicht erfassbar waren. Jedenfalls werden an einen Zellstoff, der Linters ersetzen soll, besonders große Anforderungen gestellt.

Hier muß nicht nur der Alphagehalt den optimalen Werten von Linters möglichst nahekommen, sondern auch der Holzgummi- und Pentosengehalt sollen möglichst niedrig sein, u. zw. der Holzgummigehalt unter 2,0%, der Pentosengehalt möglichst nicht über 2,5% betragen. Daß in den übrigen Daten, insbes. Asche-, Harz- und Mannangehalt, eine größtmögliche Reinheit der Stoffe angestrebt werden muß, ist selbstverständlich. Immerhin darf nicht unerwähnt bleiben, daß auch die besten zurzeit bekannten Zellstofftypen Fasern ergeben, die bezüglich der physikalischen Konstanten die Fasern von Linterslösungen noch nicht ganz erreichen (s. auch Tab. 7).

Die in Tab. 6 angeführten Zellstoffe sind für bestimmte Zwecke an einigen Verarbeitungsstellen, wenn auch nicht in sehr großer Menge, eingeführt und werden dauernd verarbeitet.

Tabelle 6. Edelzellstoff.

Daten	Alpha-lint	Feldmühle	J. G. Farben (Salpetersäureaufschluß)	Waldhof				Arundo-donax
				Kiefer I	Kiefer II	Buche I	Buche II	
Alphacellulose	97,2	97,0	98,2	96,4	98,0	99,0	96,1	97,9
Alkalilösliches	3,8	4,0	1,7	4,6	3,0	2,0	4,3	2,6
Asche	0,16	0,14	0,12	0,19	0,13	0,12	0,20	0,13
Harz (Dichlormethan)	0,09	0,21 (Alkohol-extrakt)	?	0,01	0,01	0,02	0,03	0,38 (Alkohol-extrakt)
Holzgummi	0,9	2,0	0,58	1,6	0,7	0,5	1,9	1,45
Cu-Viscosität	392	875	316*	207	156	210	226	322
Pentosan	3,2	4,3	1,40	3,9	2,8	2,9	5,1	4,3
Mannan	0,6	1,2	?	4,8	0,0	0,0	0,0	1,8

* Micellar-Viscosität.

Der normale Aufschluß von Kiefernholz nach dem Sulfatverfahren führt zu Zellstoffen, die für die Kunstfaserindustrie, also sowohl nach dem Viscose- als auch nach dem Acetylier- und Kupfer-Kunstseide-Verfahren, unbrauchbar sind. Dagegen bietet das alkalische Verfahren die Möglichkeit, durch entsprechende Variationen Buchen- und Kiefernholz-zellstoffe herzustellen, die wahrscheinlich für alle vorstehend genannten drei Gruppen, außerdem auch für die Nitrierung (Schießbaumwolle, Lackwolle und Wursthäute) geeignet sind. Allerdings stellen alle diese auf der Basis Kiefernholz hergestellten Spezialzellstoffe nicht normale, sondern veredelte Zellstoffe dar. Galt es früher als praktisch unmöglich, Kiefern-sulfatzellstoffe in der Viscoseindustrie ohne erhebliche Einbuße zu verwenden, so wurden jetzt auch hierfür Typen entwickelt, die bei vollständig faserfreier Lösung normal filtrierende Viscosen ergeben. Eine Einführung dieses Stoffes scheitert jedoch vorerst an dem wesentlich höheren Preis gegenüber dem gleichwertigen Sulfatzellstoff.

Der Sulfataufschluß von Strohstoff zu Zellwolle wurde im letzten Jahr von *Dörr* als gelöst mitgeteilt²⁾.

Bei den Johannesmühler Sulfat-Edelzellstoffen ergaben sich Schwierigkeiten bei der Verarbeitung auf Nitrolacke, auf Celluloseacetat und bei der Weiterverarbeitung mit Kupferoxydammoniak, u. zw. erreichte man keine klaren Lösungen. Die allgemeine Auffassung war, daß diese Trübungen in allen Fällen dieselben Ursachen haben müssen; in den letzten Arbeiten ist es aber im Laboratorium *Waldhof* gelungen, verschiedene Zellstoffe herzustellen, bei denen wir die störenden Begleiter einmal für die Weiterverarbeitung auf Acetat, ein andermal mit Kupferoxydammoniak herausbekommen haben, ohne daß wir analytisch einen Unterschied nachweisen können und ohne daß wir heute schon sagen können, um welche chemischen Stoffe es sich in jedem einzelnen Fall handelt. Bei der Übertragung in die Praxis, in der unter etwas anderen chemischen Verhältnissen gearbeitet wird, ist es allerdings noch nicht

²⁾ Vgl. diese Ztschr. **52**, 285 [1939].

gelingen, trotz guter Analysenwerte der Sulfatzellstoffe eine brauchbare Spinnlösung zu erhalten, ohne daß die Gründe hierfür restlos geklärt sind. Es ist anzunehmen, daß die bei Zellstoff gegenüber Linters ausgeprägtere Polydispersität, die vor allem bei unveredelten Zellstoffen in Erscheinung tritt eine nicht unwesentliche Rolle spielt. — Auch für eine ganze Reihe von Papierspezialitäten werden die veredelten Sulfatzellstoffe heute mit gutem Erfolg eingesetzt, vor allem für Papiere, bei denen Lumpen ersetzt werden, oder bei Papieren, die besondere Festigkeit und besondere Saugfähigkeit nötig haben.

Gegenüber der zu Beginn des ersten Vierjahresplanes gestellten Forderung einer zunächst quantitativen Befriedigung der Zellwolle- und Kunstseidenindustrie setzte später in erhöhtem Maße das Bemühen um eine qualitative Steigerung der Kunstfasern ein. Für die Zellstoffindustrie ergibt sich damit die Frage, inwieweit sie ihrerseits durch Verbesserung der Zellstoffqualitäten dazu beitragen kann, das geforderte Ziel zu erreichen. Es ist klar, daß z. B. allein die Steigerung des Alphagehaltes eine ungefähr entsprechende Erhöhung der Kunstfaserausbeute, ferner eine wesentliche Vereinfachung der Laugen-Regenerierung mit sich bringt. Diese Effekte allein würden jedoch noch nicht die wesentlich höheren Kosten eines solchen Zellstoffs für die Kunstfaserindustrie rechtfertigen und tragbar machen. Sehr viel wichtiger ist das bekannte Problem der Erhöhung der Textildaten und damit der Gebrauchswert der Faser. In der Viscoseindustrie war es vor allem die Entwicklung der sog. **Streck-Spinn-Verfahren**, z. T. unter Anwendung entsprechend abgeänderter Spinnbäder, die im Laufe der letzten Jahre zu einer teilweise beträchtlichen Erhöhung der Textildaten der Kunstseide und Zellwolle führte. Es hat sich hierbei ergeben, daß die früheren, sog. normalen Kunstfaserzellstoffe den bei der hohen Verstreckung auftretenden mechanischen Beanspruchungen im Spinnprozeß nicht gewachsen sind und daher entweder bei der Kunstseide zu Fadenbruch und Flusigkeit neigen oder bei der Zellwolle nicht genügend hohe Festigkeits- und Dehnungswerte ergeben. Zur Klärung dieser Erscheinungen tragen zweifellos die wissenschaftlichen Arbeiten über Polymerisationsverhältnisse und über die Molekularstruktur bei, sowie die von Schieber³⁾ und Dürr⁴⁾ vorgetragenen Arbeiten über den Einfluß des Polymerisationsgrades von Zellstoffen auf die physikalischen Konstanten der Kunstfasern. Es darf als feststehend gelten, daß gleichmäßige und optimale Textilwerte der Fasern auch möglichst einheitliche Dispersitätsverhältnisse im Zellstoff zur Voraussetzung haben, und es muß daher sowohl in der Führung der Kochung als auch in der Bleiche und schließlich in der Veredelung bzw. Nachbehandlung erstrebt werden, bei der Herstellung der Kunstfaserzellstoffe eine Mischung extremer Polymerisationsgrade zu vermeiden und insbes. nieder-polymere Anteile nach Möglichkeit zu entfernen.

Über Höhe und Richtung der Qualitätsforderung an den Zellstoffen bestehen allerdings seitens der Verarbeiter noch keine ganz einheitlichen Auffassungen. Es ist dies insofern durchaus begreiflich, als neben der Qualität des Zellstoffs in erhöhtem Maße auch die speziellen Fabrikationsbedingungen der verschiedenen Kunstseiden- und Zellwollbetriebe eine Rolle spielen.

So zeigte z. B. ein Buchenzellstoff der gleichen Provenienz in dem einen Verarbeitungsbetrieb eine gute Filtration, während ein anderer Viscosebetrieb den gleichen Stoff wegen ungenügender Filtrierbarkeit beanstandete. Ähnlich verhält es sich auch bezüglich der Erfahrungen über den Einfluß von Zellstoffqualitäten auf die Textildaten. Auch hier wird in einem Fall festgestellt, daß die Buchenseide gegenüber Fichtenseide generell um 5–10% niedrigere Textilwerte ergibt, während im anderen Fall ein Unterschied zwischen den Seiden aus beiden Zellstoffqualitäten nicht besteht.

Genau so gehen die Ansichten in der Verarbeitung von Arundo Donax auseinander; während der Hauptverarbeiter wohl seine festeste Seide daraus herstellt, sind andere Kunstseidenfabriken der Auffassung, daß aus diesem Stoff keine besonders festen Seiden hergestellt werden können. Es ist hierbei zu beachten, daß Arundo Donax grundsätzlich als Edzellstoff angesehen werden muß, weil er ja zwangsweise zur Entfernung der Silicate veredelt werden muß, um überhaupt der Verarbeitung zu Viscose zugeführt werden zu können.

Es ist auch nicht gelungen, genaue Kurven aufzustellen, die das Verhältnis zwischen den Zellstoffdaten — z. B. Erhöhung der Alphazahl, Minderung der Holzgummizahl usw. —

und den entsprechenden Textildaten eindeutig erkennen lassen, da die Unterlagen und Zusammenstellungen zu unterschiedlich sind, um heute schon klare gesetzmäßige Zusammenhänge daraus ableiten zu können; diese Unterschiede sind in den speziellen Fabrikationsbedingungen begründet.

Tabelle 7. Zellstoffe für Kupferkunstseide.

Daten	Fichte Sulfat		Buche Sulfat		Buche Sulfat nicht veredelt
	hoch-veredelt	veredelt	hoch-veredelt	veredelt	
Alphacellulose	99,2	96,4	98,5	96,1	87,2
Holzgummi	2,5	1,5	4,6	2,0	5,5
Pentosan	1,0	1,3	1,6	1,6	3,9
Harz (Dichlormethan-extrakt)	0,03	0,03	0,04	0,12	0,15
Asche	0,03	0,16	0,21	0,23	0,21
Viscosität (Linters = 34,5) ..	25,5	26	19	16	15

Textilkonstanten der Kupferseide aus Zellstoff, bezogen auf Linters = 100

	95,0	80,0	86,7	87,0	82,0
Festigkeit, trocken	95,0	80,0	86,7	87,0	82,0
Festigkeit, naß	87,4	88,5	77,0	76,6	74,0
Dehnung, trocken	81,2	94,0	89,2	100	94,0
Dehnung, naß	90,0	100	80,7	90,0	87,0

Aus den kürzlichen Verhandlungen der Fachgruppe der Papier-, Pappen-, Zellstoff- und Holzstofferzeugung und der Fachgruppe chemische Herstellung von Fasern haben sich folgende **Mindestgütebedingungen** herausgeschält (Tab. 7, 8):

Tabelle 8. Mindestgütebedingungen für Faserzellstoff *).

Bezeichnung	Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III
Alphagehalt	89	95,5	97 min.
Kupferviscosität	150—500	150—500	150—500 ^{*)}
Kieselsäuregehalt	0,03	0,02	0,02 max.
Aschegehalt	0,20	0,20	0,15 max.
Eisengehalt	0,003	0,003	0,003 max.
Fettgehalt (nur für Buchenholz Zellstoff)			
a) Alkohollöslich	0,4	0,3	0,3 max.
b) Dichlormethanolöslich ..	0,3	0,2	0,2 max.
Holzgummigehalt			
a) Buche	5,0	3,5	1,5 max.
b) Fichte	4,5	3,0	1,25 max.

*) Sofern nicht besonders erwähnt, für Buche und Fichte.

**) Zulässige Schwankungen $\pm 5\%$, bei Viscositäten unter 200 ± 20 Punkte.

Methoden für die X-Viscosität und für den Filterwert sind noch nicht festgelegt.

Die Hauptaufgabe, die kurz zusammengefaßt heute der Zellstoffindustrie gestellt wird, ist die weitestgehende Entfernung der Pentosane, soweit es die chemisch weiterverarbeitende Industrie betrifft, im Gegensatz zu gewissen Forderungen der Papierindustrie. Je nachdem, ob die Pentosan-entfernung nach dem sauren oder dem alkalischen Kochverfahren vorgenommen wird, werden verschiedene Ergebnisse erhalten, die die anderen Eigenschaften der Cellulose betreffen, und immer wieder wird bei der Kochung ein Kompromiß geschlossen werden müssen zwischen Alphazahl, Viscosität, Entfernung der Pentosane, Lignin und Harz und der Ausbeute. Die Erhöhung der Alphacellulose kann auch wieder auf verschiedenen Wegen erreicht werden, entweder durch mehrfaches Kochen des Zellstoffes mit verschiedenen Kochlaugen und bei verschiedenen Temperaturen oder durch Behandeln des Kochgutes mit alkalischen Lösungen verschiedener Konzentration und Temperatur, wobei diese alkalischen Behandlungen durch die Ausbeuteverluste gewöhnlich sehr teuer zu stehen kommen. Grundsätzlich ist sowohl die Konzentration als auch die Temperaturvariation ausschlaggebend für die Viscosität des Zellstoffs und auch des Alphagehaltes. Die Verfahren liegen hier zwischen 50 und 200° und geben je nach dem Verfahren individuell völlig verschiedene Stoffe. Zu der Beeinflussung der Zellstoffdaten durch die verschiedensten Kochbedingungen kommen dann noch die vielen Möglichkeiten der Mehrstufenbleiche, die zusammen mit den Kochbedingungen dann vor allem die Viscosität und die Farbe reguliert.

Was schließlich die Anforderungen an Zellstoffe für einige andere Verwendungsarten betrifft, so sind z. B. für **Zellglas** oder **Transparit**-Herstellung Stoffe zu liefern, die bestimmten Forderungen entsprechen und die heute ganz aus Buche hergestellt werden. Für die immer größer werdende **Wurstdarm**-Fabrikation, die sog. nahtlosen Cellu-

³⁾ „Physikal. u. chem. Prüfverfahren für Zellwolle“, diese Ztschr. 52, 561 [1930]. Vgl. a. Eisenhut, „Neue Beurteilungen für Zellwolle“, ebenda S. 568.

löseschläuche, für die Baumwoll-Linters benutzt werden, geht man z. T. auf inländischen Zellstoff über, und da sich mit dem Zellstoff von 88% Alphagehalt keine genügenden mechanischen Eigenschaften erzielen lassen, ist man heute genötigt, veredelte Zellstoffe mit mindestens 95% heranzuziehen. Das große Gebiet der **Nitrocellulose** ist zum großen Teil mit Krepppapier aus gebleichtem Sulfit bedient worden. Auch an dieses Krepppapier werden naturgemäß recht wesentliche chemische und physikalische Anforderungen gestellt. Hingegen müssen für die hochwertigen Cellulose-lacke veredelte Zellstoffe der oben erwähnten Art herangezogen werden. Für die einwandfreie Durchnitrierung in kürzester Zeit spielt die physikalische Form des Zellstoffs eine überwiegende Rolle, und gerade hier sind auf mechanischem Gebiet ganz erhebliche Arbeiten geleistet worden. Die Krepppapiere haben durchschnittlich zwischen 20 und 30 g/m² Gewicht in ungekrepptem Zustande, was eine wesentliche Verteuerung dieses Ausgangsmaterials der Nitrierindustrie bedeutet. Für bestimmte Zwecke hat sich nun neuerdings erwiesen, daß sich veredelte Sulfatzellstoffe besser zur Weiterverarbeitung in dieser Industrie eignen, u. zw. kann man in diesen Fällen von den besonders im Vakuumtrockner herausgearbeiteten Zellstoffpappen direkt ausgehen; diese saug-

fähigen Pappen wurden in kurzer Zeit unter Verwendung der üblichen Nitriergemische ohne Schwierigkeiten verestert. Ein weiteres Kapitel bilden dann noch die Spezialstoffe zum Methylieren sowie die Zellstoffe, die zur Herstellung von plastischen Massen benötigt werden, an die auch wieder die verschiedensten Sonderanforderungen gestellt werden.

Ein Überblick über die historische Entwicklung der Zellstoff-Fabrikation im Zusammenhange mit der weiterverarbeitenden Industrie zeigt, daß schon ganz erhebliche Fortschritte erzielt worden sind. Wir stehen aber heute noch nicht am Ende dieser Arbeiten und Entwicklungen, und es ist uns klar, daß die zellstoffverarbeitende Industrie auch ihrerseits große Ziele gesteckt bekommen hat. Nur eine Zusammenarbeit zwischen der halbstoffherzeugenden und der weiterverarbeitenden Industrie kann die gestellten Fragen in kürzester Zeit mit bestem Erfolg lösen, u. zw. nicht nur von Fachgruppe zu Fachgruppe, sondern darüber hinaus durch die engste, persönliche Fühlungnahme der Firmen, die miteinander zu arbeiten haben. Wir müssen also mit aller Energie und engster Gemeinschaftsarbeit zwischen Wissenschaft und Industrie in dem hier gewiesenen Sinne weiterarbeiten zur Steigerung der deutschen Qualitätsware, im Interesse der deutschen Industrie und der deutschen Wirtschaft.

Eingeg. 13. Dezember 1940. [A. 5.]

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

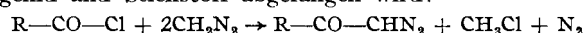
10. Synthesen mit Diazomethan

Von Dr. BERND EISTERT, Ludwigshafen a. Rh.

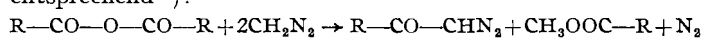
(Fortsetzung von S. 105 und Schluß)

F. Diazomethan und Säurehalogenide (bzw. -anhydride).

Während die Carbonsäure-Estergruppe, wie eben erwähnt, nicht mit Diazomethan reagiert, setzen sich Carbonsäurehalogenide (-chloride und -bromide) ausnahmslos mit Diazomethan und seinen Monosubstitutionsprodukten um. Die Reaktion läuft formal auf eine Acylierung des Diazomethans hinaus; man erhält Acyl-diazomethane, die sog. Diazoketone⁵⁷⁾, wobei der abgespaltene Halogenwasserstoff durch ein zweites Molekül Diazomethan unter Bildung von Alkylhalogenid und Stickstoff abgefangen wird:



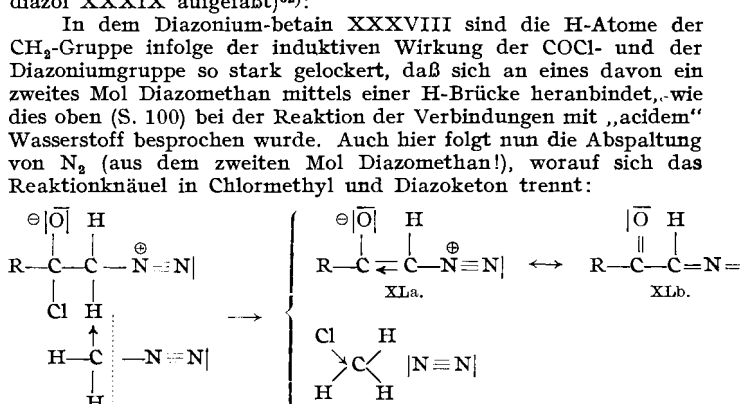
Carbonsäure-anhydride reagieren, soweit untersucht, ganz entsprechend⁵⁸⁾:



Die Verwendung der Säurechloride hat den Vorteil, daß dabei neben dem Diazoketon nur leicht flüchtige Nebenprodukte entstehen. Verwendet man zur Umsetzung weniger als 2 Mol Diazomethan, so reagiert das (dann im Überschuß vorhandene!) Säurehalogenid mit bereits gebildetem Diazoketon, und man erhält Halogenketon (s. u.) als Nebenprodukt. Halogenketon bildet sich in merklichen Mengen auch bei zu unvorsichtigem Eintragen des Säurehalogenids in die Diazomethan-Lösung. „Di-chlorierte Dioxane“, wie sie *Nierenstein*⁵⁹⁾ bei der Reaktion zwischen Diazomethan und Säurehalogeniden neben Halogenketonen erhalten haben will, wurden von keinem anderen Sachbeobachter beobachtet⁶⁰⁾.

Die zur Bildung der Diazoketone führende Umsetzung ist zweifellos eine Carbonylreaktion der Säurehalogenide^{58, 61)}; in ihrer ersten Stufe entspricht sie der Reaktion zwischen Aldehyden bzw. Ketonen und Diazomethan: In die „aufgerichtete“ CO-Gruppe lagert sich ein Mol Diazomethan ein, und es entsteht ein Diazonium-

betain XXXVIII (früher „valenzmäßig“ als Chlor-dihydro-furo-diazol XXXIX aufgefaßt)⁶²⁾:

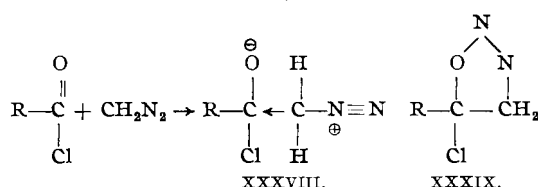


Für die Energiebilanz der Reaktion ist der Umstand wesentlich, daß für die Diazoketone mehrere elektromere Formeln möglich sind; sie sind also mesomer zwischen diesen, als Grenzformeln zu bezeichnenden Formeln, z. B. XLa und b. Mit dem Übergang eines Systems in eine „Mesomerie-Mulde“ ist bekanntlich stets ein Gewinn an „Resonanz-Energie“ verknüpft⁶³⁾.

Alle bisher untersuchten Carbonsäurechloride geben mit Diazomethan Diazoketone. Auch das früher von *P. Karrer* u. *R. Widmer*⁶⁴⁾ erhaltene Produkt aus Hippursäurechlorid und Diazomethan dürfte kein „Metoxazon“, sondern ebenfalls ein Diazoketon sein. — Sulfonsäurehalogenide dagegen geben keine der Diazoketon-Bildung entsprechende Reaktion⁶¹⁾. Diese Tatsache ist ein wichtiges Argument dafür, daß die Sulfonylgruppe im Gegensatz zur Carbonylgruppe keine aufreichtbaren echten Doppelbindungen, sondern semipolare S—O-Bindungen enthält.

Die Diazoketone waren früher nur auf sehr umständlichen Wegen zugänglich⁶⁴⁾, so daß sie nur geringe wissenschaftliche und keine präparative Bedeutung hatten. Seitdem sie durch die einfache Synthese aus Säurechloriden und Diazomethan bequem zugänglich wurden, konnten sie eingehender untersucht und als Zwischenprodukte für Synthesen verwendet werden.

Die Diazoketone sind als acylierte Diazomethane gegen Alkali recht beständig; von Säuren dagegen werden sie zer-



⁵⁷⁾ F. Arndt, B. Eistert u. W. Partale, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1364 [1927]; vgl. diese Ztschr. **40**, 1099 [1927]; F. Arndt u. J. Amende, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1122 [1928]; dieselben u. B. Eistert, ebenda **61**, 1949 [1928]; W. Bradley u. R. Robinson, J. chem. Soc. London **1928**, 1310.

⁵⁸⁾ W. Bradley u. R. Robinson, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1558 [1930].

⁵⁹⁾ J. chem. Soc. London **107**, 1491 [1916]; J. Amer. chem. Soc. **46**, 384, 2551 [1925]; **47**, 1728 [1926].

⁶⁰⁾ Vgl. hierzu namentlich W. Bradley u. G. Schwarzenbach, J. chem. Soc. London **1928**, 2904.

⁶¹⁾ F. Arndt u. H. Scholz, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1012 [1933].

⁶²⁾ B. Eistert, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 208, 396 [1935]; Buch, S. 119.

⁶³⁾ Helv. chim. Acta **8**, 203 [1925].

⁶⁴⁾ L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. **394**, 23 [1912]; H. Staudinger u. Mitarb., welche die Reaktion zwischen Säurechloriden und Diazomethan bereits früher untersucht haben, erhielten als Endprodukte stets Halogenketone, offenbar weil sie bei der Aufarbeitung mit Salzsäure ansäuerten. Vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1978 [1916].