

# Probleme der Zellwolleherstellung

Von Dr. J. LÖBERING, Forschungsinstitut Süddeutsche Zellwolle A.-G., Kelheim a. d. Donau

Der Zellstoffbedarf der Kunstfasrindustrie Großdeutschlands wird im laufenden Jahr 400000 t überschreiten. Zur Deckung dieser Mengen würden rd. 1 Mio. t, d. i. 10 Mio. fm Holz benötigt. Bei einem derzeitigen jährlichen Verbrauch von 70 Mio. fm ist der Anteil der Kunstfasrindustrie mit 15 % immer noch verhältnismäßig gering.

Trotzdem wird gerade von dieser Industrie die Suche nach neuen Rohstoffen besonders stark betrieben. Dies mag erstens damit zusammenhängen, daß die an sich viel mehr Zellstoff verbrauchende Papierindustrie z. T. auf langfaserige Holzzellstoffe angewiesen ist, während eine Reihe der neu heranzuziehenden pflanzlichen Rohstoffe ein schlecht blattbildendes Material liefern — die Faserindustrie dagegen auf diese Eigenschaften keinen besonderen Wert zu legen braucht. Zweitens besteht bei den Zellwolle-Erzeugern das Bestreben, einen möglichst eng in sich geschlossenen Arbeitsgang vom Rohstoff zur fertigen Faser zu entwickeln. Und schließlich ist die Güte der erzeugten Fasern nicht nur von der Herstellung der Lösungen und deren Verspinnung, sondern in weitem Maße auch von der Art des Celluloserohstoffs abhängig, wie aus den folgenden Betrachtungen abermals hervorgehen wird.

## Das Rohstoffproblem.

Der deutsche Wald setzt sich etwa wie folgt zusammen:

Kiefer .....	44%
Fichte .....	25%
Buche .....	13%
Übrige .....	18%

(Ahorn, Aspe, Birke, Eiche, Esche, Pappel, Tanne usw.)

Zunächst wurde nur Fichte verwendet, seit 1937 in steigendem Maße Buche und seit 1940, um die Fichtenbestände zu schonen, auch Kiefer, deren Harzreichtum bisher Schwierigkeiten im Aufschluß bereitete.

Außer dem Waldholz kommt nunmehr auch eine Reihe cellulosehaltiger Einjahrespflanzen bzw. deren Abfälle als Ausgangsprodukte in Frage:

Esparto	Maisstengel
Flachs- und Hanfschäben	Raps-, Roggen-, Weizenstroh usw.
Ginsterabfälle	Schilfarten
Hopfenreben	Sonnenblumenstengel
Kartoffelkraut	

Aus Abfällen der Flockenbastindustrie fallen jährlich etwa 100000 t Rohmaterial an, woraus im günstigsten Falle 35000 t Zellstoff hergestellt werden könnten. Die Verwertung dieser Abfälle würde somit nur eine geringere Entlastung bedeuten. Aus Kartoffelkraut könnten demnächst nach W. Schieber<sup>1)</sup> etwa 300000 t Zellstoff gewonnen werden. Nach eigenen überschlagsmäßigigen Berechnungen würde nach dem Holz besonders das Schilf eine sehr günstige Rohstoffquelle darstellen. In einzelnen europäischen Ländern verteilt sich Wald- und Moorfläche wie folgt:

Tabelle 1.

Staaten	Waldfläche	Moorfläche
Finnland .....	73%	30%
Schweden .....	58%	12%
Deutschland .....	27%	5%
Norwegen .....	21%	
Bulgarien .....	20%	
Rumänien .....	29%	
Ungarn .....	12%	
Frankreich .....	19%	
Italien .....	17%	
Spanien .....	10%	
Rußland .....	33%	

In Deutschland, Finnland, Norwegen und Schweden ist Zellstoff bisher fast ausschließlich aus Holz hergestellt worden. In den Balkanländern wurde neben Holz aber schon Schilf als Rohstoff herangezogen. Auch in Italien wird bekanntlich neuerdings in Torviscosa Schilf aus einer eigens angelegten großzügigen Kultur verarbeitet, und seither vorher wurden Flachs- und Hanfschäben in größerem Maßstab aufgeschlossen. In Spanien, dem waldärmeren Land, ist der Bau eines größeren Strohzellstoff-Zellwollewerkes geplant.

Der Ertrag an Kunstfasern pro Hektar Waldfläche wurde von W. Schieber<sup>1)</sup> mit jährlich 1 t, pro Hektar Schilffläche (*Arundo donax*) mit 9 t angegeben. Wenn auch bei den deutschen einheimischen Schilfarten (in der Hauptsache

<sup>1)</sup> Kunsteide u. Zellwolle 23, 228 [1941].

*Phragmites communis*) ein solcher Ertrag wahrscheinlich nicht ohne weiteres zu erreichen sein wird, so würden dennoch, auch bei nur  $\frac{1}{4}$  der Bewachsdichte, außerordentlich große Mengen anfallen. Ob deshalb eine bisher in Deutschland praktisch nicht vorhandene Schilfart zusätzlich eingeführt werden sollte, dürfte wohl noch genauer zu prüfen sein. Mit diesen Fragen beschäftigt sich die *Agercellulose G. m. b. H.* in Wien. Von der Süddeutschen Zellwolle in Kelheim wurde im Laufe der letzten beiden Jahre neben der Verwertbarkeit von Flachs- und Hanfschäben besonders die der einheimischen Schilfart, *Phragmites communis*, in der oben gekennzeichneten Richtung sehr eingehend untersucht, u. zw. hinsichtlich Kultivierung, Ernte, Transport, Lagerungsmöglichkeit, Beschaffungspreis usw. Die Aufnahme der chemisch-technischen Erforschung in Richtung geeigneter neuer Aufschlußverfahren setzt derartige Überlegungen voraus.

## Die Gewinnung von Cellulose.

Die Isolierung der Cellulose aus den verschiedenen Rohstoffen besteht in der Regel aus einem Koch-, Bleich- und Veredelungsprozeß. Im Kochprozeß wird die Hauptarbeit des Aufschlusses geleistet. Der dabei anfallende Stoff, welcher je nach Art der Aufschlußbedingungen 70—90%  $\alpha$ -Cellulose (= in 17,5%iger NaOH unlösliche Substanz) enthält, wird gebleicht und gegebenenfalls vor oder nach der Bleiche durch ein weiteres Herauslösen von Nichtcellulosebestandteilen auf über 90%  $\alpha$ -Gehalt gebracht. Es gibt aber auch Verfahren, bei denen durch eine besondere Behandlung des Rohstoffs vor dem Kochprozeß oder auch durch eine intensive Kochung allein die gewünschte Reinheit erzielt wird.

Die Anforderungen der Zellwolle- und Kunstseidenindustrie an einen Zellstoff sind ständig gestiegen. Es seien hier einige Gütetabellen aus den Jahren 1925, 1930 und 1940/41 angeführt.

Tabelle 2.  
1925: Kunsteidezellstoff

$\alpha$ -Cellulose .....	85,0%
Holzgummigehalt <sup>a)</sup> .....	5,5%
Aschegehalt .....	0,3%
Harzextrakt .....	1,0%
Kupferzahl .....	25

<sup>a)</sup> In 5%iger NaOH lösliche Substanz.

Tabelle 3.  
1930: Kunsteidezellstoff

$\alpha$ -Cellulose .....	88,0%
Holzgummigehalt .....	4,5%
Aschegehalt .....	0,25—0,3%
Harzextrakt .....	0,7%
Kupferzahl .....	1,8

Xanthogenat-Viscosität .... 24—28

Tabelle 4.  
1940: Mindestgütebedingungen für Faserzellstoff.

Bestandteil	Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III
$\alpha$ -Cellulose .....	89,0 %	95,5 %	97,0 %
Holzgummigehalt a) Buche .....	5,0 %	3,5 %	1,5 %
b) Fichte .....	4,5 %	3,0 %	1,25 %
Aschegehalt .....	0,2 %	0,2 %	0,15 %
Fettgehalt .....	0,4 %	0,3 %	0,3 %
a) Alkohol-Extrakt .....	0,3 %	0,2 %	0,2 %
b) Diethylether-Extrakt .....	0,3 %	0,02 %	0,02 %
Kiesel säuregehalt .....	0,03 %	0,02 %	0,02 %
Eisengehalt .....	0,003 %	0,003 %	0,003 %
Kupfersviscosität .....	150—500	150—500	150—800

In neuester Zeit interessiert den Faserzeuger zudem noch die Zusammensetzung des in 17,5%iger NaOH löslichen Anteils. Die in ihm enthaltenen „Hemicellulosen“<sup>2)</sup> können erstens abgebaut, niederpolymerale Cellulose (Poly-celloglucane) oder zweitens auch cellulosefremde, z. B. polymerisierte Pentosan (Pentosane) sein. Es hat sich weiter herausgestellt, daß ein Teil dieser Pentosane in 17,5%iger NaOH ebenfalls unlöslich sein kann, daß also  $\alpha$ -Gehalt oder Holzgummidzahl keinen Aufschluß über die annähernde Menge der Pentosane geben. Deshalb sind in letzter Zeit die Bestimmungsmethoden für diese Körper von vielen Seiten nochmals eingehender bearbeitet worden<sup>3)</sup>. An einer Reihe von Zellstoffen fanden G. Jayme u. H. Bielefeld<sup>4)</sup> bei Veredelungsprozessen nebenstehende Verhältniszahlen zwischen  $\alpha$ -Cellulose und Pentosan:

Tabelle 5.

	$\alpha$ -Cellulose	Pentosane (Furfurol abspaltende Substanzen)
1	93,86%	6,82% (100,08%)
2	93,51%	5,05%
3	94,96%	3,26%
4	90,96%	2,50%
5	89,00%	2,75%

<sup>a)</sup> Der Ausdruck „Hemicellulose“ ist nicht glücklich gewählt, besonders wenn er als Sammelname aller in 17,5%iger NaOH löslichen Anteile gebraucht wird.

<sup>b)</sup> G. Jayme u. P. Sartori, Naturwiss. 28, 822 [1940]; H. Koch, Zellwolle, Kunstseide, Seite 44, 42 [1941].

<sup>c)</sup> Papierfabrikant 39, 141 [1941].

Noch stärker traten diese Verhältnisse bei einigen Aufschlußversuchen in unserem Institut zutage:

Tabelle 6.

$\alpha$ -Gehalt	Pentosangehalt
80	21
84	19
85	17
88	16
92	14

Aus beiden Tabellen geht hervor, daß die als „ $\alpha$ -Cellulose“ und „Furfurol abspaltende Substanzen“ gefundenen Anteile mehrmals über 100% ergaben, woraus folgt, daß bei der  $\alpha$ -Cellulose-Bestimmung ein Teil cellulosefremder Bestandteile gefunden werden kann. Weniger tritt diese Erscheinung nach der Veredelung (Tab. 5), stärker am ungebleichten Kochstoff vor einem Veredelungsprozeß zutage.

Warum diese Pentosane, zumal beim Viscoseprozeß, schädlich wirken, konnte noch nicht einwandfrei festgestellt werden. Vielleicht liegt der Grund in einer größeren Labilität der Xanthogenatverbindungen, was sich sowohl während der Verarbeitung als auch am Fertigprodukt störend bemerkbar machen würde. Analoges Verhalten hatte man früher schon bei der Nitrierung und Acetylierung festgestellt, und so wurde für diese Zwecke ein besonders pentosanfreier Zellstoff verlangt.

Eine mindestens ebenso große Rolle wie die chemische Zusammensetzung der Zellstoffe spielen für die Weiterverarbeitung die physikalischen Eigenschaften. Hier sei in „primäre“ und „sekundäre“ unterteilt, wobei in der Regel die letzteren von den ersten abhängen.

Tabelle 7.

#### Physikalische Eigenschaften.

primär Aufschlußgrad (Johnsen-Noll)	sekundär Quellung
Polymerisationsgrad	Laugenaufnahme
Kupfersviscosität	Saugfähigkeit
Xanthogenatviscosität	
Trocknungsgrad und Feuchtigkeit	Lauogeneinkaufzeit Filtrationskonstante
Zustand der Einzelfaser (strukturelle Eigenschaften)	Faserwerte aus hergestellten Viscosen

Danach besitzt der Aufschlußgrad, welcher durch Art und Leitung des Kochprozesses festgelegt ist, Bedeutung für viele der nachträglich sich herausstellenden Eigenschaften. Es ist zwar möglich, die chemischen Daten trotz verschiedener Aufschlußgrade — und somit mehr oder weniger weit getriebener Kochungen — durch Bleiche und Veredelung auf die gewünschten Größen zu bringen. Niemals werden aber dabei die physikalischen Eigenschaften einander angeglichen. Es ist hier ganz besonders zu berücksichtigen, daß sehr viele Prozesse an der Cellulose nicht reversibel sind, und so wird sich daher z. B. die Durchführung eines intensiven Natronaufschlusses oder eine schone Natronkochung gekoppelt mit einer NaOH-Kaltveredelung auf den Zellstoff trotz gleicher chemischer Endzusammensetzung in Richtung der Alkalisierbarkeit völlig verschieden auswirken. Ferner können bei gleichen Polymerisationsgraden verschiedene Xanthogenatviscositäten durch verschiedene scharfes Abkochen erzielt werden; andererseits werden mitunter bei verschiedenem Polymerisationsgrad gleiche Xanthogenatviscositäten gefunden. Dies kann z. B. geschehen, wenn man versucht, die Xanthogenatviscosität bei verschiedenem Abbau der aufgeschlossenen Cellulose durch die Bleiche zu korrigieren<sup>5).</sup>

Von der Führung dieser Prozesse, die später aus den Analysendaten oft nur schwer erkannt werden können, hängt aber die Gesamteigenschaft eines Stoffes sehr wesentlich ab. Trotz vielfacher Versuche ist diese „Gebrauchstüchtigkeit“ kaum durch geeignete einfache Prüfverfahren zu ermitteln. Der Grund liegt besonders darin, daß die Reaktionsweise der Cellulose mit Alkali und Schwefelkohlenstoff — solange die Faserstruktur erhalten ist — kompliziert und schlecht reproduzierbar ist. Wenn aber schon deshalb die Herstellung sog. „genormter Viscosen“ als Prüfmethode eine problematische Angelegenheit ist, so wird sie es noch mehr, wenn man bedenkt, daß die Viscoseverfahren der einzelnen Werke heute keineswegs einander gleichen und daß deshalb diese Werke auch ganz verschiedene Anforderungen an die Reaktions-

weise der Zellstofffaser zu stellen haben. Diese kann aber nie- mals durch die normierte Herstellung einer Viscose erkannt werden.

Hauptsächlich darin mag der Grund liegen, weshalb zwischen Zellwolle- und Zellstofferzeuger so schwer eine Verständigung zu erzielen ist. Deshalb wird es auch vorkommen, daß ein Zellstoff bei dem einen Abnehmer tadellos, beim anderen dagegen schlecht verarbeitet werden kann. Erst Grundlagenforschungen der letzten Zeit lassen einen Einblick in die Reaktionsweise der Cellulose mit Alkali und Schwefelkohlenstoff gewinnen und daraus auf die zufordernden Eigenschaften eines Zellstoffes schließen. So weiß man aus einer Reihe von Arbeiten im Kelheimer Institut, die demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden, daß die Reaktionsweise des Cellulosemoleküls an sich wohl erkannt werden kann, wenn sie von Einflüssen übermolekularer, natürlich gewachsener Strukturen befreit ist, daß aber für den technischen Prozeß gerade die Überlagerung aller Einflüsse das Gesamtreaktionsbild erzeugt. Gerade deswegen müßte die Zellstoffforschung die Beeinflussung der übermolekularen Strukturen bei den verschiedenen Aufschlußverfahren künftig noch etwas eingehender studieren.

#### Die technische Zellstoffherstellung.

In der Zellstofffabrik zerfällt die Isolierung der Cellulose in folgende drei Hauptprozesse:

Einstufen-Kochung	A. Kochprozeß.	Mehrstufige Kochung
	oder	
1. Sauer:	Sulfit-Kochung Salpetersäure Kochung	
2. Neutral:	Sulfit-Kochung	
3. Alkal.:	Natron-Kochung (NaOH allein) Sulfat-Kochung (NaOH + Na <sub>2</sub> S) Sulfit-Kochung (NaOH + Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	
B. Veredelung.		
	Vorbehandlung	oder Nachbehandlung
1. Neutral:	Wasser, Salzlösungen	Chlorzinklösungen
2. Sauer:	Salzsäure, Schwefelsäure org. Säuren (meist ger. Konz.)	Schwefelsäure andere Mineralsäuren Sulfit (hohe und normale Konzentration) NaOH (kalt)* NaOH (heiß) = (Mehrstufige Kochung).
C. Bleiche.		
1. Chlorbleiche (Säure und alkalische Chlorierung)	a) Einstufige bleiche	
2. Peroxyd-Bleiche a) reine H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Bleiche b) in Kombination mit Chlorierung oder Sulfitbehandlung, c) in Verbindung mit beabsichtigtem Oxydationsabbau als Ersatz der „Vorreife“.	b) Mehrstufige bleiche	
3. Kombination von Bleiche und Veredelung z. B. durch anschließende entsprechende Laugenbehandlung.		
* Dieser Prozeß wird auch nach der Bleiche in Verbindung mit der Alkalisierung (Viscosebetrieb) durchgeführt.		

Die am meisten angewandten Kochprozesse sind das saure Sulfit- (Deutschland) und das alkalische Natron- bzw. Sulfatverfahren (nordische Länder). Die hier und da vertretene Ansicht, daß sich saure Aufschlüsse besonders für Hölzer, alkalische mehr für Einjahrsplanten eignen würden, dürfte nicht ganz stichhaltig sein; denn es ist bekannt, daß die nordischen, vielfach alkalisch aufgeschlossenen, Holzzellstoffe besonders gut chemisch weiterverarbeitet werden können. Sehr harzreiche Hölzer, wie z. B. die Kiefer, erfordern sogar die Anwendung eines Natron- oder Sulfatprozesses. In der Papierindustrie erzielt übrigens der Natronzellstoff wegen seiner größeren Festigkeit höhere Preise.

Wesentlich scheint dagegen zu sein, daß dem betreffenden Kochprozeß jeweils das geeignete Veredelungs- und Bleichverfahren angegliedert wird.

Ein ungebleichter Buchen-Sulfit-Stoff hat nach dem Kochen z. B. folgende Zusammensetzung:

in 17,5%iger NaOH unlöslicher Anteil.....	87–88 %
Lignin .....	3 %
Pentosane .....	5–8 %
Asche .....	0,5%
Harz- und Fettgehalt .....	0,4%

Dasselbe Holz würde nach einem Natron-Sulfat-Aufschluß andere Daten haben:

in 17,5%iger NaOH unlöslicher Anteil.....	87–88 %
Lignin .....	0,6%
Pentosane .....	8–12 %
Asche .....	0,5%
Harz- und Fettgehalt .....	0,4%

Entsprechend ungebleichte Schilfstoffe würden ebenfalls verschiedene Eigenschaften besitzen.

	Sulfataufschluß	Natronaufschluß
in 17,5%iger NaOH unlöslicher Anteil.....	80–84%	80–85%
Lignin .....	1–2 %	1–2 %
Pentosane .....	12–16%	15–20%
Asche .....	1–2 %	1–2 %

<sup>5)</sup> Darauf wird an anderer Stelle eingegangen werden.

Daraus geht hervor, daß bei alkalischen Kochprozessen wesentlich größere Mengen Pentosan am Stoff verbleiben. Deshalb müssen Nach- oder Vorbehandlung hier eine ganz andere Arbeit als bei sauer gekochten Stoffen leisten. Dies besonders deshalb, weil die gewachsene Struktur der freigelegten Faser entsprechend dem Aufschlußverfahren mehr oder weniger erhalten bzw. angegriffen worden ist. Diese setzt aber den chemischen Agentien bei der Veredelung maßgebliche Widerstände entgegen<sup>6</sup>).

Je nach den Eigenschaften des angefallenen ungebleichten Stoffes wird nunmehr ein alkalisches Heißveredelungsverfahren oder eine Behandlung mit höher konzentrierten kalten Laugen folgen. Bei Stoffen, an die geringere Ansprüche gestellt werden, wird diese Behandlung öfter mit der Bleiche verbunden. Hochveredelte Zellstoffe erfordern z. T. eine stufenweise Einwirkung von Laugen verschiedener Konzentration. Als Beispiele seien eine Veredelung eines Buchensulfat- und -sulfatzellstoffes aus der Arbeit von N. A. Rosenberg<sup>7</sup>) und eines Schilf-Natronzellstoffes von E. Lindpaintner aus unserem Institut angeführt.

Tabelle 8.

	Ausgangsstoff	Heißveredelung	Kaltveredelung
Veredelung von Buchensulfatzellstoff.			
In 17,5%iger NaOH unlöslicher Rückstand	89,5%	94,9%	98,8%
Pentosane	5,4%	3,9%	2,5%
Lignine	4,5%	3,5%	4,1%
Veredelung von Buchensulfatzellstoff.			
In 17,5%iger NaOH unlöslicher Rückstand	88,3%	90,2%	97,3%
Pentosane	8,6%	7,6%	2,9%
Lignine	0,6%	0,4%	0,5%

Tabelle 9.

	Ausgangsstoff	Alkal. Kaltveredelung
In 17,5%iger NaOH unlöslicher Rückstand	70–80%	96–98%
Pentosane	15,5–17,5%	3–5%
Ausbeute	38–40%	32–34%

Alkalische Druckverfahren besitzen meist den Nachteil, daß die Ausbeute infolge Zerstörung von Cellulosesubstanz sehr schlecht ist.

Auch die manchmal vertretene Ansicht, daß zu sauren Aufschluß eine alkalische Veredelung, zum Natronaufschluß umgekehrt eine saure gehören müßte, darf nicht verallgemeinert werden. In letzter Zeit wurden von der Feldmühle<sup>8</sup>), von G. Jayme u. H. Bielfeld<sup>9</sup>) und auch von unserer Seite durch S. Hilber eingehendere Versuche mit konz. Mineralsäuren gemacht. Aus folgenden Beispielen geht hervor, daß sowohl Sulfit- als auch Natron- und Sulfatzellstoffe auf diese Weise veredelt werden können.

Tabelle 10.

	Ausgangsstoff	Saure Veredelung
Saure Veredelung von Buchensulfatzellstoff.		
In 17,5%iger NaOH unlöslicher Rückstand	85,6%	90,96%
Pentosane (PAK)	7,3%	2,6%
Saure Veredelung von Buchensulfatzellstoff.		
In 17,5%iger NaOH unlöslicher Rückstand	88%	89–91%
Pentosane	6–7%	0,5–1%
Saure Veredelung von Schilf-Natronzellstoff.		
In 17,5%iger NaOH unlöslicher Rückstand	77–81%	86–93%
Pentosane	16–24%	1,9–4,5%

Etwas außerhalb dieser Verfahren steht der Salpetersäureaufschluß, gekoppelt mit alkalischer Veredelung vom Typ des N-Zellstoffes der I. G. Farbenindustrie A.-G., ferner das etwas umstrittene Pomilio-Verfahren, das sich besonders für pflanzliche Rohstoffe eignet, aber nach Angaben des Erfinders auch für verschiedene Holzarten verwendet werden kann, und schließlich auch das kontinuierliche Kochverfahren mit Laugen verschiedener Konzentration und Temperatur, welches von Ungerer zuerst ausgebaut wurde<sup>10</sup>). E. P. McKeefe u. L. Bradley<sup>11</sup>) haben ein neutrales Sulfitverfahren ausgebaut, welches ebenfalls stufenweise Behandlung vorsieht. Ausbeute und Qualität sollen wesentlich verbessert werden.

<sup>6</sup>) Inwieweit in obigen eine solche auch bei der Weiterverarbeitung oft „bindende“ Struktur überhaupt zerstört werden darf, ist eine Frage, die in diesem Aufsatz nicht diskutiert werden soll.

<sup>7</sup>) Zellstoff u. Papier **21**, 210 [1941].

<sup>8</sup>) D. R. E. a. F 86418, 55b, 5 ausgeg. am 3. 10. 40.

<sup>9</sup>) Papierfabrikant **39**, 141 [1941].

<sup>10</sup>) Nach Angabe von W. Schieber (s. a. a. O.) hat sich in letzter Zeit auch die Thüringische Zellstoff A.-G. mit diesem Verfahren beschäftigt.

<sup>11</sup>) Amer. Pat. 1973557 [1925]; Chem. Ztrbl. **1935** I, 1955.

In unserem Institut wurden besonders auch die mit saurer Vorhydrolyse gekoppelten alkalischen Aufschlüsse eingehender untersucht, die sich, im kontinuierlichen Prozeß durchgeführt, neben anderem für Abfälle von Einjahrsplanten eignen.

So steht derzeit infolge der eingehenden Versuchsarbeit der technischen und industriellen Institute eine Reihe interessanter neuer Verfahren oder Verfahrensänderungen zur Verfügung, die zur Erprobung auf praktische Verwertbarkeit z. T. schon angetreten sind oder demnächst antreten werden. Alle diese Arbeit ist geleistet worden, um der Kunstfaserindustrie einen für ihre Zwecke besonders geeigneten Spezialzellstoff zu verschaffen.

Hierher gehören natürlich auch die Bleichversuche, die den Bleichvorgang mit der Zeit von der einfachen Chlorbleiche bis zu fünfstufigen Chlorierungs- und Hypochlorit-Bleichprozessen entwickelt haben. Ebenso sei an die nunmehr stärker um sich greifende Verwendung des Wasserstoffperoxyds als Bleichmittel hingewiesen. Die Gesamtheit der oft — nicht völlig korrekt — mit „Bleiche“ bezeichneten Prozesse dient bekanntlich mehreren Zwecken: 1. Chlorierung zur Löslichmachung des Lignins, 2. eigentliche Bleiche zur Erzeugung des Weißgrades, 3. Einstellung und Korrektur des Abbaugrades (Polymerisationsgrades) und der Xanthogenatviscosität der Zellstoffe.

Dieser letzte Faktor ist für die Weiterverarbeitung ebenfalls von besonderer Bedeutung. Hier taucht die viel erörterte Frage auf, ob möglichst wenig abgebauter Zellstoff mit hohem Durchschnittspolymerisationsgrad oder ein stärker abgebauter sich besser für die Kunstseidenindustrie eignet. Dabei muß erwähnt werden, daß beim Xanthogenatprozeß mit voller Absicht in der „Vorröfe“ ein weiterer oxydative Abbau vorgenommen wird, um technisch zu bewältigende Viscositäten der Spinnlösungen zu erhalten. Der Durchschnittspolymerisationsgrad der im Handel befindlichen Fasern beträgt im Höchstfall etwa 500. Somit müßte es zunächst gleich scheinen, an welcher Stelle dieser wohl vorerst notwendige Abbau vorgenommen wird. Da andererseits die nicht unberechtigte Forderung nach einer möglichst geringen Polymerdispersität des Materials besteht, wäre zu prüfen, welche Abbaumethode dieser Forderung am meisten Rechnung trägt. Leider ist heute immer noch keine einwandfreie Analysenmethode zur Bestimmung dieser Kettenlängenverteilung<sup>12</sup>) gefunden, so daß sich hier ebenfalls eine sehr dankbare und notwendige Aufgabe für die reine Forschung ergibt. Ob also der Abbauprozeß vorwiegend in die Kochung, die Bleiche oder die Vorröfe gelegt werden sollte, bleibt daher zunächst noch unentschieden, obwohl allerdings gewisse Grenzen schon jetzt gezogen sind. So ist es u. a. unmöglich, ohne jeden Abbau zu kochen, aber auch nicht angängig, zu weit herunter zu kochen, da im besten Fall schon schwer bleichbare Reste durch Bildung von Zersetzungprodukten entstehen. Dies ist besonders beim Natron- und Sulfitverfahren zu erwarten.

In vielen Fällen zeigen bekanntlich Xanthogenatviscosität und Polymerisationsgradbestimmung nicht den gleichen Abbaugrad an. Dies röhrt daher, daß die Xanthogenatviscositäten wesentlich auch vom — den Lösungszustand bestimmenden — Xanthogenierungsgrad abhängen, so daß bei gleicher Kettenlänge, aber verschiedenem Xanthogenierungsgrad des Materials, verschiedene Viscositäten gemessen werden. In dieser Hinsicht bestehen demnach offensichtlich interessante Variationsmöglichkeiten für die Einstellung der Abbauverhältnisse.

Man sieht aus alledem, daß die Zellstofferzeugung der Forschung noch eine Reihe interessanter Probleme stellt, die nicht nur in industriellen Forschungsstätten, sondern vielfach auch in Hochschulinstituten gelöst werden könnten.

### Der Viscoseprozeß.

Im Jahre 1893 fanden Cross u. Bevan folgendes Verfahren, um Cellulose in Lösung zu bringen und dann zu verspinnen:

„Man behandelt Cellulose mit 16—20%iger NaOH, versetzt die auf das 3—4fache ihres Gehaltes an Cellulose abgepreßte Alkalicellulose mit Schwefelkohlenstoff (auf 1 Mol Cellulose sind wenigstens 1 Mol CS<sub>2</sub> und 2 Mol NaOH zu ver-

<sup>12</sup>) Hier waren drei Methoden vorgeschlagen: Fraktionierte Auflösung in Alkaliumtricarbonat-Lösung; 4-tägige fraktionierte Fällung nitrierter Produkte. Die Versuche, zuverlässig gerade nach den beiden letzten Methoden zu arbeiten, scheiterten, wahrscheinlich, weil die Nitrierung wie auch andere Reaktionen strukturabhängig ist und nur geringfügige Versuchsänderungen wesentlich andere Nitrierungsprodukte liefern. Daraus ergab sich natürlich jeweils ein anderer Lösungszustand.

wenden), und erhält nach wenigen Stunden eine orange bis braunrote zähe Masse, die in  $H_2O$ , besser verdünnter NaOH löslich ist. In dieser, Viscose genannten, Flüssigkeit befindet sich der Cellulosester der Dithiocarbonsäure bzw. dessen Natriumsalz, das Natrium-Cellulose-Xanthogenat.<sup>13)</sup>

Dieses Verfahren bildete die Grundlage sowohl für eine intensive wissenschaftliche Forschung als auch für die technische Entwicklung eines Prozesses, nach welchem heute noch etwa 90% der künstlichen Spinnstoffherstellung arbeiten.

### A. Entwicklung und Stand der wissenschaftlichen Forschung.

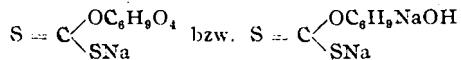
#### I. Die Alkalicellulose.

Die alkalische Behandlung der Cellulose mit NaOH gab Anlaß zu folgenden Fragestellungen: Handelt es sich hierbei um eine chemische Reaktion oder lediglich um eine Adsorptionserscheinung, und wie groß ist die Menge des von der Cellulose aufgenommenen Alkalis?

Die chemische Bindung des Cellulose-NaOH-Komplexes kann heute als erwiesen gelten. Schien diese Annahme schon dadurch begründet, daß die NaOH-Aufnahme keinen reversiblen Vorgang darstellt, so ließ das Auftreten eines neuen, von der nativen Cellulose verschiedenen Röntgenbildes mit ziemlicher Sicherheit auf das Vorhandensein einer chemisch einheitlichen, definierten Verbindung schließen. Die Zusammensetzung dieser Verbindung mußte aus chemischen Untersuchungen gefolgert werden und ist infolge der Unsicherheit der angewandten Analysenmethoden bis heute strittig. Man tritt auf der einen Seite die wohl begründtere Auffassung, daß pro Mol Cellulose 1 Mol NaOH gebunden wird, während man auf der anderen Seite ein Verhältnis von 2 Mol Cellulose zu 1 Mol NaOH als vorliegend annimmt. Eine endgültige Entscheidung hierüber ist derzeit noch nicht möglich. Ebenso kann man heute noch nicht mit Sicherheit sagen, ob eine Verbindung von Typ (I)  $C_6H_{11}O_5Na$  oder (II)  $C_6H_{11}O_5OH \cdot NaOH$  gebildet wird. Diese Verhältnisse gelten selbstverständlich nur für Behandlung mit 16—20%iger NaOH, also die Bindung der Na-Cellulose I. Röntgenographisch sind bekanntlich mehrere Modifikationen der Na-Cellulose bekannt, und es wurden insbes. durch Arbeiten von Heß<sup>12)</sup> u. Mitarb., aber auch von Schramek<sup>14)</sup> die verschiedenen Bildungs- und Existenzbereiche in Abhängigkeit von NaOH-Konzentration und Temperatur festgestellt. Ob und inwiefern die Xanthogenatreaktion von diesen verschiedenen Modifikationen abhängig ist, kann heute noch nicht einwandfrei entschieden werden.

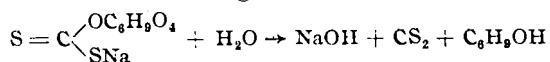
#### II. Das Xanthogenat.

Cross u. Bevan formulierten das bei der Behandlung von Alkalicellulose mit  $CS_2$  entstehende Produkt folgendermaßen:



und erklärten die Bildung dieser Verbindung analog der Reaktion zwischen Alkoholat und  $CS_2$ , also mit dem oben bezeichneten Typ (I). Ob bei der Cellulose eine solche Alkoholatbildung zustande kommt, erscheint andererseits unwesentlich; denn auch im Falle einer Molekülverbindung von NaOH mit Cellulose (II) kann die Viscosebildung als Xanthogenatreaktion gedeutet werden. Das Cellulosexanthogenat ist in  $H_2O$  und verd. Natronlauge löslich. Es ist sowohl im lufttrockenen als auch im gelösten Zustand einer zeitlichen Veränderung unterworfen, indem die Xanthogenatgruppen allmählich abgespalten werden, bis zum Schluß chemisch unveränderte Cellulose regeneriert wird.

Der Beweis für die chemische Bindung des Cellulosexanthogenats wurde durch Heuser geführt. Er konnte zeigen, daß die Veränderung der Cellulosexanthogenat-Lösungen tatsächlich nach der Gleichung



verläuft, also in einer Hydrolyse der Xanthogenatgruppen besteht.

Wesentlich schwieriger als die Klärung der rein chemischen Reaktionsvorgänge bei den einzelnen Cellulosemolekülen

<sup>12)</sup> K. Heß u. C. Trogus, Z. physik. Chem., Abt. B, **11**, 381 [1931]; K. Heß, C. Trogus u. O. Schwarzkopf, Buss.-tsch. Nachr. Wiss. Techn., [russ.] **11**, 9—11 [1932]; K. Heß u. J. Gundermann, Ber. tsch. chem. Ges. **70**, 527 [1937]; C. Trogus u. K. Heß, Z. Elektrochem., angew. physik. Chem. **42**, 407, 696 [1936]; H. Sobue, H. Kiessig u. K. Heß, Z. physik. Chem., Abt. B, **48**, 309 [1939].

<sup>13)</sup> W. Schramek, H. Veltel, C. Schubert u. O. Viertel, Kolloid-Beih. **40**, 87—157 [1934]; W. Schramek u. H. Görg, ebenda **42**, 302 [1935]; W. Schramek u. O. Succobonsky, Kolloid-Z. **80**, 129 [1937]; W. Schramek, Mischr. Text.-Ind. **51**, 128 [1936].

gestaltet sich die Erkennung der Reaktionsweise der Cellulosefaser als solcher. Man darf den gesamten zum erstrebten Endpunkt führenden Vorgang nicht ohne weiteres als eine homogene Reaktion irgendwie aneinander gelageter Polysaccharidketten auffassen, sondern hat zwei maßgebliche Einflüsse zu beachten:

1. Die räumliche Anordnung der Celluloseketten zum Kristallit.
2. Die biologische Struktur der natürlichen Faser.

Die Fadenmoleküle der Cellulose können durch regelmäßige Aneinanderlagerung ein Kristallgitter bilden. Zwei Untersuchungsmethoden waren auf diese Frage angesetzt: Die Untersuchungen der Doppelbrechung und die Röntgenanalyse der Faser. Sie konnten den eindeutigen Beweis erbringen, daß die Moleküle in der Cellulose kristallgittermäßig geordnet sind. Die Ordnung besteht in einer Parallelalagerung der Ketten in bestimmten Abständen. Man bezeichnet diese kristallinen Einheiten als Micelle. Ihre Größe läßt sich aus röntgenographischen Aufnahmen in Richtung senkrecht zur Faserachse mit etwa 60—80 Å, in der Faserrichtung selbst mit 600 Å und höher abschätzen. Dies würde einem Bündel von etwa 100—120 Hauptvalenzketten entsprechen. Über die Anordnung der Micelle in der Faser sind im Laufe der Zeit vielerlei Vorstellungen entwickelt worden, deren wahrscheinlichste bisher das Modell von Frey-Wyssling<sup>15)</sup> darstellt, welches später wohl noch unwesentlich abgeändert wurde.

Die z. T. parallel gelagerten Ketten bilden hiernach keine scharf begrenzten Kristallite, sondern nur Bezirke mit gittermäßiger Ordnung, die mit weniger bzw. ungeordneten Bereichen verbunden sind. Dabei können einzelne Kettenmoleküle mehreren Micellen angehören und dadurch einen durchgehenden Zusammenschnitt bewirken.

Betrachtet man dieses Bild des micellaren Aufbaues der Faser im Hinblick auf die Reaktionsmöglichkeiten der Cellulose, so lassen sich drei Arten von Reaktionstypen erwarten:

1. Reaktionen, die sich nur an der Oberfläche der Kristalle abspielen, ohne das Gitter zu verändern.
2. Reaktionen, die in das Innere des Kristallits eindringen und das Gitter verändern.
3. Reaktionen, die den amorphen Teil der Faser erfassen.

Die erste Anschaungsweise könnte den Übergang in den molekulardispersen Lösungszustand durch die betreffende Reaktion ausschließen. Aber auch eine micellardisperse Zersetzung kann bei Annahme des Frey-Wysslingschen Modells (Kontinuum!) durch eine ausschließlich micellare Oberflächenreaktion offensichtlich nicht erzielt werden<sup>16)</sup>.

Auf das Vorliegen einer freien Oberfläche der Kristallite mit großer Ausdehnung wurde aus röntgenographischen Untersuchungen, aber auch auf Grund der Beobachtung bestimmter Verhältnisse bei der Reaktion geschlossen. Adsorptionsmessungen, chemische Umsetzung sowie Einlagerung von Metallen lieferten die Grundlage zu einer Berechnung der inneren Oberfläche, die mit der aus Röntgenuntersuchungen gefolgerten übereinstimmen. Allerdings gründen sich die Folgerungen fast sämtlich auf die Vorstellung, daß die Cellulosefaser vollständig kristallisiert ist; muß man aber annehmen, daß zumindest 50% der Substanz amorph sind — eine solche Annahme könnte nach neueren röntgenographischen Arbeiten, deren Stichhaltigkeit im Rahmen dieses Aufsatzes nicht diskutiert werden soll, tatsächlich gemacht werden —, so verlieren derartige Rechnungen ihren Sinn.

Der zweite Reaktionstyp ist eindeutig daran zu erkennen, daß das Reaktionsprodukt ein von dem Ausgangsmaterial verschiedenes Röntgendiagramm liefert.

Der dritte Reaktionstyp wird, falls ungeordnete Bereiche vorhanden sind, neben den beiden anderen Reaktionsarten einherlaufen. Es würde zu einem sehr unterschiedlichen Dispersitätsgrad einer erfolgenden Auflösung führen, falls mit Typ 1 gekoppelt ist. Die micellare oder molekulare Aufteilung würde je nach dem Prozentsatz der ungeordneten Bereiche schwanken.

Neben der Reaktionsweise des Moleküls und der sie überlagernden Reaktionsweise des Kristallits muß bei der Betrachtung der Gesamtreaktion der Faser nach ein dritter Einfluß beachtet werden, der vielfach als Biostruktur bezeichnet wird und der in der Natur der gewachsenen natürlichen Faser begründet ist. Über diese Biostruktur ist man sich

<sup>15)</sup> Vgl. hierzu Kratky, „Der micellare Aufbau der Cellulose“, diese Ztschr. **53**, 153 [1940].

<sup>16)</sup> So wenigstens müßten die von verschiedenen Forschern vertretenen Anschaungen gedeutet werden.

heute noch sehr im unklaren. Es ist daher nur möglich, Tatsachen aufzuzählen, die zu der Annahme führen. Der Einfluß tritt besonders auf zwei Gebieten deutlich in Erscheinung, bei der Acetylierung und der alkalischen Behandlung der Faser. Während eine schonend hochacetylierte Faser von einem DP 500 unlöslich ist, tritt bei dem gleichen Material, dessen natürliche Struktur durch Umfällung ohne mol. Abbau zerstört wurde, völlige Löslichkeit ein. Zweitens ist aber auch eine native Faser in NaOH im wesentlichen unlöslich; dagegen vermag das gleiche Material nach der Umfällung in 2 n NaOII in Lösung zu gehen. Wir sehen hier überhaupt einen maßgeblichen Unterschied zwischen natürlicher und Kunstfaser, die trotz weitgehend ähnlichen micellaren Aufbau ein völlig anderes Reaktionsverhalten zeigen kann.

Betrachtet man unter diesen Gesichtspunkten den Vorgang des Alkalisierens während des Viscoseprozesses, so ist dieser eindeutig dem Reaktionstyp 2 zuzuordnen. Man erhält bekanntlich in den verwendeten NaOH-Konzentrationsbereichen ein von der nativen Cellulose verschiedenes Röntgendiagramm, das Diagramm der Na-Cellulose I. Man hat daher die Auffassung einer micellaren Oberflächenreaktion abzulehnen<sup>17)</sup>.

Schwieriger zu beantworten ist die Frage nach der Reaktionsweise der Cellulosefaser bei der Xanthogenierung. Die Gründe, die von der einen Seite für micellare Reaktion angeführt werden, sind folgende:

1. Es tritt das Verhältnis 1:2 der Reaktionspartner Alkalicellulose und CS<sub>2</sub> auf. Dies entspricht einem Verhältnis 1:1 von Micelloberfläche zu Micellinhalt und somit der röntgenographisch gefolgerten Micellgröße<sup>17)</sup>.
2. Während des Sulfidierungsvorganges bleibt das Diagramm der Na-Cellulose I erhalten.

Das Verhältnis 1:2 der Reaktionspartner scheint uns nach obigem kein eindeutiger Schluß für eine Oberflächenreaktion, bevor nicht einwandfrei das Verhältnis zwischen kristallisiertem und amorphem Anteil geklärt ist. Als Beweis für eine Oberflächenreaktion wird es aber offenbar völlig bedeutungslos, wenn 50% und mehr ungeordnete Bereiche vorhanden wären.

Ferner ist auch ohne weiteres auf Grund des obigen Cellulosmodells verständlich, daß im Anfang der Reaktion die Oberflächen der kristallisierten Bereiche sowie die amorphen Anteile begünstigt sind. Für den Anfang der Reaktion ist demnach eine Veränderung der Gitterstruktur nicht zu erwarten. Arbeiten, die ihre Theorie der Reaktionsweise auf das unveränderte Gitter der Alkalicellulose gründen, können dies daher nur im Zusammenhang mit der reagierenden Menge Schwefelkohlenstoff. Andernfalls verlieren sie viel an Wert; denn es ist durch andere Arbeiten bewiesen, daß mit fortschreitender Sulfidierung das Gitter der Na-Cellulose I verschwindet und einem amorphen Ring Platz macht. Es scheint damit die grundsätzliche intramicellare Reaktionsweise der Cellulosefaser auch für das Xanthogenat sehr wahrscheinlich.

### III. Die Auflösung des Xanthogenats.

Das Xanthogenat ist in Wasser und Laugen löslich. Der Lösungszustand unterscheidet sich grundsätzlich nicht von dem anderer spinnbarer Cellulosederivate, sowohl was Fließeigenschaften als auch was die Konzentrationsabhängigkeit der Zähigkeit ihrer Lösungen anbetrifft. Die in der Lösung vor sich gehende chemische Veränderung, die in der Abspaltung der CS<sub>2</sub>-Gruppen von der Cellulose besteht, verändert diesen Lösungszustand in weiten Grenzen nicht. Erst bei einem sehr geringen Gehalt an gebundenem Schwefel geht die Viscose aus dem Sol- in den Gelzustand über. Sie koaguliert und entmischt sich dann nach einiger Zeit, wobei Hydratcellulose regeneriert wird. Die Geschwindigkeit, mit der diese Veränderung des Lösungszustandes vor sich geht, ist in erster Linie abhängig von dem Gehalt der Lösungen an NaOH. Man erhält ein Minimum der „Entmischungsgeschwindigkeit“ bei 8% NaOH. Sie hängt weiter ab von der Temperatur, die die Hydrolyse der CS<sub>2</sub>-Gruppen lenkt, und vom Salzgehalt der Lösungen.

Der Streit um die Art der Reaktionsweise der Cellulose ist auch auf den Lösungszustand übertragen. Man fordert auf der einen Seite eine Lösung, in der die kristallisierten Bereiche, so wie sie in der Faser vorhanden sind, erhalten bleiben, auf der anderen Seite hält man eine Aufteilung der Kristallite

in Moleküle für wahrscheinlich. Letzteres wäre bei der Annahme einer ausschließlichen Oberflächenreaktion — wie oben bemerkt — unwahrscheinlich. Einen unmittelbaren, schlüssigen Beweis für das Vorliegen des micellaren Lösungszustandes vermögen aber die Anhänger der Micellartheorie nicht zu bringen, während der anderen Seite ein umfangreiches Tatsachenmaterial zur Verfügung steht. Selbst wenn man die polymer-analogen Umsetzungen Staudingers noch nicht als genügend beweiskräftig ansieht, so sprechen doch die Ergebnisse der Arbeiten von Krathy<sup>18)</sup> und Hermans<sup>19)</sup> bei der Dehnung und Endquellung von Xanthogenatfäden dafür, daß in der Lösung kristallisierte Anteile nicht unbedingt oder nur zu sehr kleinen Teilen vorhanden sein müßten.

### B. Das technische Viscoseverfahren.

#### 1. Die Alkalisierung.

Der von Cross u. Bevan empirisch gefundene Konzentrationsbereich der Alkalisierungslauge (von 16—20%) wird auch heute noch allgemein verwendet. Es ist schon seit langem eine Erkenntnis der Technik, daß NaOH-Konzentrationen, die wesentlich über oder unter diesem Bereich liegen, keine spinnbare Viscose liefern. Darnit steht fest, daß für die Weiterverarbeitung der Alkalicellulose die in diesem Konzentrationsbereich festgestellte Veränderung des Gitters der nativen Cellulose stattgefunden haben muß (vgl. die Arbeiten von Schramek<sup>20)</sup>). Die Erklärung für dieses Verhalten liegt chemisch gesehen darin, daß eine vollständige Umsetzung der C<sub>6</sub>-Gruppen mit NaOII stattgefunden haben, d. h. das Verhältnis C<sub>6</sub>:NaOII erreicht sein muß, während physikalisch gesehen die permutoide Reaktion der Alkalisierung eine Auflockerung des micellaren Gefüges zu bewirken imstande ist und damit eine Vorbereitung bildet für die u. U. eintretende permutoide Xanthogenierung und den Zerfall des Micells in der Lösung. In diesem Zusammenhang kann auch die viel diskutierte Kurve von Vieweg<sup>21)</sup> Erwähnung finden. Bedenkenswert ist auf jeden Fall, daß eine bestimmte NaOII-Menge von der Cellulose gebunden sein muß, um die Xanthogenierung zu ermöglichen. Die zur Schaffung des C<sub>6</sub>:NaOII-Komplexes notwendige NaOII-Konzentration der Tauchanlage wird nach dem oben Gesagten zu einem Teil von der gewachsenen Struktur des verwendeten Fasermaterials abhängen. Da hierbei die Diffusionsbedingungen für die Lauge eine wesentliche Rolle spielen, muß für eine einwandfreie und rasche Durchdringung des Materials besondere Sorge getragen werden.

Man unterscheidet zwei generelle Ausführungsformen der Alkalisierung: Die Blatt- und die Flockenalkalisierung.

Bei der Blattalkalisierung wird der Zellstoff entweder in lufttrockenen Blättern in die Alkalisierungslauge eingesetzt, u. zw. so, daß die Blätter aufrecht und je nach der Einsatzdichte mehr oder weniger eng nebeneinander stehen, oder es werden Stoffbahnen kontinuierlich durch die Laugebehälter gezogen und abgepreßt.

Bei der Flockenalkalisierung wird der Zellstoff unmittelbar nach der letzten Behandlung in der Zellstofffabrik noch feucht oder auch lufttrocken, aber in Flockenform der Alkalisierung zugeführt. Man wird dieser zweiten Behandlungsart unbedingt den Vorzug geben, da hierbei wesentliche bei der Blattalkalisierung bestehende Nachteile wegfallen. Man hat nicht mit Diffusionsschwierigkeiten der Lauge in die Blätter zu kämpfen, die durch zu hohe Einsatzdichte oder zu starke Quellung entstehen können, was im Hinblick auf das oben Gesagte von großer Wichtigkeit ist. Außerdem treten im zweiten Falle — bei feuchtem Einsatz — Schäden, die bei der Trocknung des Zellstoffes entstehen können, nicht in Erscheinung. Andererseits wird sich die Behandlung in der Flocke nur dann praktisch durchführen lassen, wenn Zellstoff- und verarbeitende Industrie unmittelbar miteinander verbunden sind. Nach dem Abpressen auf ein bestimmtes Trockengewicht und dem Zerfasern wird die Alkalicellulose meist nicht sofort der Weiterverarbeitung unterworfen, sondern mehrere Stunden stehen gelassen. Man nennt diesen Vorgang Vorreife. Er bewirkt chemisch gesehen eine Oxydation der C—O—C-Bindungen des Cellulosemoleküls und damit eine Verkleinerung der relativ großen Moleküle des Ausgangsstoffes, da sonst die hohe Viscosität der späteren Lösung betriebstechnisch schwer zu handhaben wäre. Die Vorreifezeit richtet sich nach dem Abbaugrad des verwendeten Zellstoffes.

<sup>17)</sup> Hierbei ist besonders an die Arbeiten Th. Liesers gedacht. Zusammenfassende Abhandlung: Th. Lieser, Kolloid-Z., **94**, 66 [1941].

<sup>18)</sup> Diese Ztschr. **53**, 153 [1940].

<sup>19)</sup> Ebenda **54**, 393 [1941].

<sup>20)</sup> Papierfabrikant, Techn. Wiss. Th., **1938**, 226 [1938].

<sup>21)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3077 [1907].

Sie wird zweckmäßig bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls unter Druck vorgenommen, um die Oxydationsgeschwindigkeit wesentlich zu beschleunigen. Ist der Abbaugrad, den man für die spätere Kunstfaser anstrebt, erreicht, so wird das Material der Xanthogenierung zugeführt.

## 2. Die Sulfidierung.

Die Alkalicellulose wird zu diesem Zweck in Sulfidiertrömmern oder Xanthatknetern mit gasförmigem CS<sub>2</sub> behandelt. Die Menge CS<sub>2</sub> und die Behandlungsdauer richten sich nach dem erstrebten Sulfidierungsgrad. Sie beträgt durchschnittlich 2–4 h unter Verwendung von 35 % CS<sub>2</sub> ber. auf Cellulose. Das erhaltene Xanthogenat ist eine durch Trithiocarbonat orangegefärbte, noch faserige Masse, bei der meist ein Verhältnis von 1CS<sub>2</sub> zu 2 Cellulose erreicht und das Diagramm der Alkalicellulose noch unverändert ist.

Das Xanthogenat wird sodann in großen mit Rührwerk und Zerreiberpumpen versehenen Lösern oder im Xanthatküter gelöst, entlüftet, filtriert und bis zur Spinnreife aufbewahrt. Die einwandfreie Reaktion zum Xanthogenat hängt zum wesentlichen von der Güte des Alkalisierungsproduktes ab, und so ist es verständlich, daß Fehler, die während des Tauchprozesses entstanden sind, später nie wieder gut gemacht werden können. Die Reaktionsbedingungen sind an und für sich die denkbar ungünstigsten, da eine feuchte klebrige Faser, die ja nach ihrem Trockengehalt zu Zusammenballungen neigt, mit gasförmigem Schwefelkohlenstoff reagieren muß, und da weiterhin im Laufe der Reaktion das Material an Klebrigkeits noch zunimmt.

Der eigentliche chemische Prozeß, der sich zwischen CS<sub>2</sub> und dem Cellulosemolekül abspielt, wird durch eine Reihe von Mediumseinflüssen völlig verdeckt und verschleiert<sup>22).</sup> Welches der einzelnen Teilgeschehen, die hier eine Rolle spielen, wirklich von wesentlichem Einfluß auf das Endergebnis der Einwirkung von CS<sub>2</sub> ist, kann heute noch nicht mit Sicherheit gesagt werden. Alle Arbeiten, die bisher — sowohl in technischer als auch in wissenschaftlicher Hinsicht — durchgeführt wurden, haben dieser Tatsache nicht Rechnung getragen. Es wurde bisher noch nicht versucht, die verworrenen Verhältnisse, die bei der Sulfidierung einer alkaliisierten Faser vorliegen, durch Ausschaltung geeigneter Faktoren zu klären. Deshalb haben wir bis heute noch keinen einwandfreien Einblick in die Reaktionsweise der Cellulose mit Alkali und Schwefelkohlenstoff erhalten können. Es sind daher auch alle Maßnahmen, die in der Technik zur Durchführung dieses Prozesses getroffen werden, rein empirisch gefunden worden, und es ist verständlicherweise so, daß diese Empirie bei manchen der eingesetzten Zellstoffe dann doch versagt.

Aus diesem Grunde — dies soll hier offen festgestellt werden — können heute die Anforderungen an den Zellstoff in mancher Hinsicht noch nicht klar genug präzisiert werden. Vielfach kann wohl festgestellt werden, daß sich ein Zellstoff gut oder schlecht verarbeitet, klar ist aber noch nicht, warum dies so ist. Es ergibt sich deshalb auch hier ein noch überreiches Betätigungsgebiet für die wissenschaftliche Forschung, die ganz genau die Aufgabe zu lösen hätte, in welcher Weise die Reaktion zwischen Alkali + Cellulose + Schwefelkohlenstoff verläuft, welchen zeitlichen Gesetzen sie gehorcht und durch welche Mediumsfaktoren sie maßgeblich beeinflußt wird. Es ist zu erwarten, daß sich im Laufe derartiger Forschungsarbeiten eine Reihe rein erkenntnistümlich wichtiger Ergebnisse auch hinsichtlich des Charakters des Xanthogenats einstellen wird.

## 3. Die Auflösung.

Unsere Kenntnisse über den Auflösungsprozeß und den sich einstellenden Lösungszustand sind genau so unbestimmt wie die über das Sulfidierungsprodukt selbst. Auch hier ist daher die Technik großenteils auf ihre eigenen empirischen Versuche angewiesen, die sich nach Kenntnis der grundlegenden Vorschriften von Cross u. Bevan in der Hauptsache auf technische Verfeinerungen der Auflösungsart erstreckten. Im übrigen ist selbstverständlich der Auflösungsmechanismus und der Lösungszustand stark vom Xanthogenierungsprodukt selbst abhängig. Inwiefern Peptisationserscheinungen oder rein mechanische Effekte auf den Zerteilungszustand einen

Einfluß haben, ist heute noch nicht genau bekannt. Vielfach wurde auch die Vermutung ausgesprochen, daß ein Teil der Cellulose als alkalisiertes Produkt in Lösung gehen würde. Auch darüber konnten allerdings bis heute keine festen Beweise erbracht werden.

Trotzdem ist aber der sich einstellende Lösungszustand von maßgeblicher Bedeutung für den Spinnprozeß. Bekanntlich wird auch in der Technik eine Lösung nicht sofort versponnen, sondern man muß zweckmäßig den günstigsten Zustand der sich durch allmäßliche Veränderung der Spinnlösung (Nachreifeprozesse) herausbildet, abwarten.

Es ist klar, daß die oben angeführten Kriterien: Fließ-eigenschaften und Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität, die sich im ganzen Reifegebiet wenig verändern, keinen Anhaltspunkt geben können für die verschiedenen Reifestadien. Es ist andererseits eine in der Technik schon immer bekannte Tatsache, daß die Güte der Kunstfasern wesentlich von dem Reifezustand der Viscose abhängt. Da nun die kunstfasererzeugende Industrie darauf angewiesen war, Produkte mit konstanten Eigenschaften herzustellen, war sie gezwungen, Methoden zu finden, die den Lösungszustand jeweils charakterisieren konnten. Man benutzt heute hierzu hauptsächlich die Bestimmung des Reifegrades von Hottenroth. Sie besteht in der Feststellung, wieviel Kubikzentimeter einer konz. Ammonchloridlösung die Koagulation der Viscose herbeizuführen vermögen. Man prüft daneben die Viscosität, den gebundenen Schwefel, Gesamt-Schwefel, Gehalt an NaOH und Cellulose. Diese Kontrollmethoden bieten bei einigermaßen konstantem Arbeitsgang bei der Viscosherstellung die Gewähr für eine reproduzierbare Charakterisierung der Lösung und damit für eine in der ursprünglichen Güte gleichbleibende Faser. Es unterliegt jedoch keinem Zweifel, daß diese Methoden keine absoluten Kriterien für die Güte einer Spinnlösung darstellen. Schon die Veränderung des Ausgangszellstoffes und auch der sonstigen Arbeitsweise bei der Viscosherstellung vermag Viscosen zu liefern, die außerordentlich unterschiedlich in der Güte liegen. Auch einen zweiten Faktor vermögen diese Analysenmethoden nicht zu erfassen, obwohl er für den technischen Spinnbetrieb von maßgeblicher Bedeutung ist, das ist die Filterbarkeit der Viscose. Da eine einzige Spindlupe im ununterbrochenen Betrieb ~3 mal 24 h laufen muß, ist eine tadellos filtrierte Viscose unbedingte Voraussetzung. Trotz gleicher Analysenwerte vermag nun eine Viscose je nach der Verarbeitungsart und dem Ausgangszellstoff, ja selbst bei gleichen Herstellungsbedingungen vollkommen verschiedene filtrierende Viscosen zu liefern, was so weit führen kann, daß dann ganze Ansätze unbrauchbar werden und verlorengehen.

Es werden nunmehr die verschiedensten Anschauungen über die Ursachen guter und schlechter Filterbarkeit entwickelt, wobei vielfach die Eigenschaften des Zellstoffs — insbes. seine chemische Reinheit — für die Filtrationsfähigkeit der aus ihm hergestellten Viscosen verantwortlich gemacht werden. Andererseits ist eine bekannte Erfahrungstatsache, daß ein und derselbe Zellstoff — in zwei verschiedenen Werken verarbeitet — im einen Fall gut, im anderen schlecht filternde Viscosen liefert. Ja, es sind dem Verfasser auch Fälle bekannt, in denen einem sog. Edelzellstoff sehr schlechte Verarbeitbarkeit sowohl, was Filtration als auch die Faserwerte anlangt, nachgesagt wurde. Demnach scheint auch hier wieder nicht nur die chemische Reinheit, sondern in gleicher Weise auch die gewachsene Struktur der Faser maßgebend zu sein, welche den hinsichtlich des Mediums so empfindlichen Sulfidierungsprozeß infolge vielleicht nur geringfügiger technischer Verschiedenheiten der Durchführung beeinflußt hat. Es muß deshalb an dieser Stelle ausdrücklich betont werden, daß ein Vergleich technischer Untersuchungsarbeiten an Viscose zu außerordentlich falschen Schlüssefolgerungen in jeder Hinsicht führen muß, falls diese nicht an gleichen Ausgangsmaterial und unter genau gleich eingehaltenen Bedingungen durchgeführt sind.

Überblickt man die Entwicklung des technischen Viscoseverfahrens, so erkennt man, daß die Cross-Bevansche Arbeitsweise noch heute die Grundlage der Viscoseindustrie bildet. In Laufe der Jahre hat die Technik lediglich durch rein empirische Versuchsführung immer günstigere Bedingungen zur Herstellung und Verarbeitung der Viscose herauszuarbeiten versucht, hat aber dabei das alte Verfahren grundsätzlich beibehalten. Darunter fallen u. a. Temperatur- und

<sup>22)</sup> Auf diese Verhältnisse wurde eingehend schon bei den verschiedenen reaktionskinetischen Arbeiten des Verfassers hingewiesen, J. Löhering, Kolloid-Beih. 50, 235 [1939]; Naturwiss. 27, 457 [1939], ferner auch: Melland Textilber. 22, 245 [1941].

Konzentrationsänderungen beim Alkalisieren. Man verwendet z. B. NaOH-Konzentrationen von 15—25 %. Man hat ferner durch Variation der Vorreifezit und Temperatur, der Sulfidierdauer und Schwefelkohlenstoffmenge, besonders auch der Löse- und Nachreifetemperatur die Spinneigenschaften der Lösungen zu verbessern versucht. Wesentlichen Anteil daran nahm natürlich auch der apparative Aufbau und dessen dauernde Vervollkommenung. Besonders deshalb, weil nach den Erfahrungen der Viscoseindustrie ein gleichmäßiges Durchreagieren des Materials die Voraussetzung für eine einwandfreie spinntechnische Verarbeitung bildet und dies nur durch eine weitgehende Vervollkommenung der maschinellen Einrichtungen ermöglicht wird. Erst nachdem in der Technik das Viscoseverfahren schon weitgehend ausgearbeitet war und vielfach zur Durchführung kam, setzte die Forschung mit der Klärung der wissenschaftlichen Grundlagen des Verfahrens ein.

Die Erkenntnisse bezogen sich in der Hauptsache auf die chemischen und physikalischen Vorgänge beim Alkalisieren und der Bildung des Xanthogenats, während die kolloid-chemischen Erscheinungen und Zustände in der Viscoselösung noch sehr strittig sind. Ein großer Teil der wissenschaftlichen Arbeiten befaßt sich zurzeit immer noch mit der Frage der

molekularen oder micellaren Reaktionsweise und dem sich daraus ergebenden Lösungszustand.

Für die Technik ist aber diese Auseinandersetzung vorerst nicht von unmittelbarer Bedeutung, denn die wissenschaftlichen Anschauungen stehen sich gegenseitig ausschließend gegenüber, während die Technik aus ihrer Erfahrung schließen muß, daß es je nach den Arbeitsbedingungen ganz verschiedene Lösungseigenschaften gibt, die auf den jeweiligen Zerteilungsgrad der Materie zurückzuführen sind.

Bei diesen mannigfachen Lösungszuständen der Viscose ist für die Technik vielmehr ein bestimmter im Hinblick auf die Spinneigenschaften von Wichtigkeit.

Es ist daher die Aufgabe, diesen zu erkennen, ihn zu analysieren und in Zusammenhang zu bringen mit den Arbeitsbedingungen bei der Viscoseherstellung. Auch hierbei ergibt sich eine Reihe von Forschungsaufgaben, im Verlauf deren Lösung sicher auch rein erkenntnismäßig wichtige Ergebnisse zu erzielen sein werden. Auch hier würde also die Hochschulforschung wertvolle Hilfe zur Weiterentwicklung unseres Industriezweiges leisten können, wobei sie ihrem Grundsatz, möglichst allgemein erkenntnismäßige Forschung zu betreiben, ohne weiteres gerecht werden könnte.

Eingege. 29. August 1941. [A. 89.]

## **VERSAMMLUNGSBERICHTE**

## Münchener Chemische Gesellschaft.

## Sitzung vom 5. Februar 1942.

## K. Clusius u. G. Faber: Physikalisch-chemische Messungen am Germaniumwasserstoff GeH<sub>4</sub>.

Durch Zersetzung von Magnesiumgermanid mit einer Lösung von Ammoniumbromid in flüssigem Ammoniak und Rektifikation des Rohgases wurden 2,71 reines Morogerman,  $\text{GeH}_4$ , und 0,51 Di-german,  $\text{Ge}_2\text{H}_6$ , hergestellt. Im Gegensatz zu den Literaturangaben ist reines  $\text{GeH}_4$  ein sehr stabiles Gas, das auch nach monatelanger Berührung mit Halinfect (Apiezon N) keine Veränderung erleidet. Flüssiges  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  hat fast den gleichen Brechungsindex wie Glas, so daß eingetauchte Glassstäbe unsichtbar werden. Im festen Zustand ist  $\text{GeH}_4$  polymorph; drei verschiedene Phasen konnten calorimetrisch und optisch sicher nachgewiesen werden. Phase III (stark doppelbrechend) erstreckt sich beim Erwärmen von  $0^\circ \text{ abs.}$  bis  $73,20^\circ$ , dann folgt bis  $76,5^\circ \text{ abs.}$  Phase II (stark doppelbrechend), von da bis zum F.  $107,2^\circ \text{ abs.}$  die schwach doppelbrechende Phase I. Außerdem existiert bei  $62,9^\circ \text{ abs.}$  eine Anomalie im Verlauf der Molwärme, die dort von 12 auf 21 cal steigt und dann abrupt auf 13 cal wieder abfällt. Die Umwandlungen III  $\rightleftharpoons$  II und II  $\rightleftharpoons$  I zeigen Hysterese von  $0,28^\circ$  und  $0,45^\circ$  Breite; ihre integralen Umwandlungswärmnen zwischen  $68,5^\circ$  und  $74,5^\circ$  betragen 130 cal/Mol bzw. zwischen  $74,5^\circ$  und  $78,0^\circ$  129,3 cal/Mol. Die Schmelzschafe<sup>1)</sup> betrug 24 000, die Schnellwärme ist 199,7 cal/Mol. Der Siedepunkt liegt bei  $184,8^\circ \text{ abs.}$ , die calorimetrisch bestimmte Verdampfungswärme ergibt sich zu  $3361 \text{ cal/Mol}$ . Die nach dem dritten Hauptsatz berechnete calorische Entropie am Siedepunkt für das Gas bei 1 at Druck beläßt sich auf  $46,56 \pm 0,20$  Clausius, in bester Übereinstimmung mit der statistisch berechneten Entropie von  $46,60$  Clausius; letzterer Wert wurde unter Benutzung des Trägheitsmoments  $8,3 \cdot 10^{-40} \text{ g/cm}^2$  für das  $\text{GeH}_4$ -Moleköl bestimmt, das man aus elektronenoptischen Daten von Wierl erhält.

## Sitzung vom 19. Februar 1942.

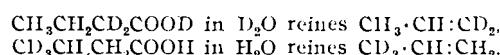
**K. Clusius u. W. Schanzer:** Über den anodischen Abbau deuterierter Fettsäuren.

Im ersten Teil<sup>2)</sup> des Vortrages wurde der Mechanismus der Propylen- und Propanbildung bei der Elektrolyse der Buttersäuren behandelt. Um die einzelnen Wasserstoffatome, die zur Carboxylgruppe  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -ständig sind, zu unterscheiden, wurden außer den gewöhnlichen auch geeignet deuterierte Buttersäuren verwendet. Die Analyse der gebildeten Kohlenwasserstoffe geschah mittels einer Schwebewaage. Zunächst ergab sich, daß im Gegensatz zur Essig- und Propionsäure das Butyration nicht völlig austauschbeständig während der Elektrolyse ist, und zwar handelt es sich um den  $\alpha$ -ständigen Wasserstoff, der partiell mit dem Wasserstoff des Lösungswassers ausgetauscht wird. Dies geht daraus hervor, daß ein Propylen entsteht, das bei der Elektrolyse

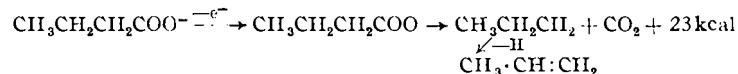
von  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  in  $\text{D}_2\text{O}$  schwerer als  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$  und von  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{COOD}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  leichter als  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CD}_2$  ist.

Der Austausch, bezogen auf ein  $\alpha$ -ständiges Wasserstoffatom, beträgt  $\sim 7\%$ .

Einer liefert

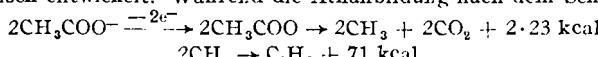


Nach diesen Ergebnissen erfolgt die Propylenbildung ausschließlich durch Dehydrierung eines  $\beta$ -ständigen H-Atoms. Eine innermolekulare Wanderung eines H-Atoms findet nicht statt:

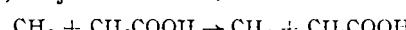


Die gleichzeitig stattfindende Proparabilierung wurde erstmalig beobachtet; sie kann durch Analyse der bei den verschiedenen dargestellten Säuren auftretenden Reaktionsprodukte ebenfalls eindeutig erklärt werden als Disproportionierung zweier intermediär auftretender Propylradikale. Dabei hydriert der  $\beta$ -ständige Wasserstoff des einen das andere Radikal an der freien Valenz; z. B.

Im zweiten Teil wurde über den Mechanismus der Methanbildung bei der Elektrolyse der Essigsäure berichtet. Bei kleinen Stromdichten wird nämlich aus korzentrierten, Essigsäure enthaltenden Acetatlösungen nicht nur Äthan, sondern auch Methan anodisch entwickelt. Während die Äthanbildung nach dem Schema



zwanglos beschrieben werden kann, ist die Heukrft des vierten H-Atoms, durch das die Methylgruppe der Essigsäure an der Anode (!) zu Methan hydriert wird, keineswegs klar. Frühere Versuche hatten nun gezeigt, daß die isotopen Zusammensetzung des Äthans eindeutig von der Beschaffenheit der Acetationen, nicht aber vom Lösungswasser abhängt. So entsteht aus  $\text{CH}_3\text{COONa}$  stets  $\text{C}_2\text{H}_6$ , gleichgültig, ob  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{D}_2\text{O}$  als Lösungsmittel dienen. Wie nun neue Versuche zeigten, gilt dasselbe auch für  $\text{CH}_4$ . Damit ist eindeutig bewiesen, daß das vierte Wasserstoffatom aus einer CH-Bindung der Essigsäure stammt. Tatsächlich ist von den beiden möglichen Reaktionen, die man beim intermediären Auftreten freien Methyls annehmen muß, diese Reaktion diejenige mit dem kleineren Energiebedarf; die Absprengung des ersten H-Atoms aus  $\text{H}_2\text{O}$  erfordert nämlich 115 kcal, die Lösung einer CH-Bindung dagegen 92 kcal. Immerhin ist es zunächst überraschend, daß diese Reaktion überhaupt abläuft, da ja offenbar nach



für eine sich schließende CH-Bildung eine andere geöffnet wird, so daß die gesamte Wärmeförmung 0 sein sollte. Außerdem braucht dieser Mechanismus sicherlich eine Aktivierungswärme von einigen Calorien, so daß die glatte  $\text{CH}_4$ -Bildung nicht ohne weiteres zu verstehen ist. Nun haben aber Bonhoeffer und Harteck gezeigt, daß die Ablösearbeit des ersten H im  $\text{CH}_4$  nicht, wie sonst in aliphatischen Ketten, ~92 kcal ist, sondern zwischen 98 und 110 kcal, sagen wir bei rd. 104 kcal liegen muß. Damit erhält die obige Reaktion eine positive Wärmeförmung von ~12 kcal, was die notwendige Aktivierungswärme sicher decken wird. Die Annahme, daß zwischendurch  $\text{CH}_3$ -Radikale auftreten, wurde noch durch einen besonderen Versuch geprüft. An sich ist Essigsäure eine schwer dehydrierbare Verbindung; man mußte also erwarten, daß bei der Elektrolyse von  $\text{CD}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CD}_3\text{COONa}$  in einem  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch vorzüglich der Alkohol angegriffen werden würde, so daß das entstehende Methan nicht die Zusammensetzung  $\text{CD}_4$ , sondern  $\text{CD}_2\text{H}$  haben sollte. Das war nun tatsächlich der Fall.

<sup>4)</sup> Über Definition und Begriff der Schmelzschärfe siehe K. Clusius u. L. Stavely, Z. physik. Chem., Abt. B, **49**, 1 [1941].

<sup>a)</sup> Vgl. W. Schanzer u. K. Clusius, Z. physik. Chem., Abt. A, im Druck.