Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide

(„Kolloid-Zeitschrift“)

Wissenschaftliche und technische Rundschau
:: für das Gesamtgebiet der Kolloide ::

Herausgegeben von

Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden - A. 21, Behrischstraße 2

Preis für den Band M. 12.—

Am 13. März starb in Leiden

Joh. Maarten van Bemmelen

emer. Professor der Universität Leiden
geb. am 3. November 1830

Er gehörte zu den Begründern der Kolloidchemie. Seine Arbeiten über die Adsorption sind grundlegend für dieses Gebiet.

Zu ständigen Mitarbeitern unserer Zeitschrift

haben wir neu gewonnen die Herren:

Prof. Dr. E. Ramann, München (Universität); Dr. H. W. Woudstra, Helder (Holland).

Ueber den jetzigen Stand der Industrie künstlicher plastischer Stoffe.¹⁾

Von Francis J. G. Beltzer, Paris. (Eingegangen am 6. Dezember 1910)
(Ingénieur-Chimiste, Professeur de Chimie Industrielle.)

Einleitung.

Unter den industriellen Anwendungen der Kolloidchemie ist eine der wichtigsten die, die sich mit den künstlichen plastischen Stoffen befaßt. Die Industrie der plastischen Stoffe umfaßt mehrere Unterabteilungen, je nachdem sie mit den Kohlenwasserstoffderivaten, den Zellulosekolloiden, den albuminoiden Kolloiden oder den synthetischen Kolloiden zu tun hat, die durch Einwirkung des Formols oder seiner aldehydischen Homologen auf die Phenole, die Amine oder die Aminophenole gewonnen werden.

¹⁾ Aus dem Französischen übersetzt von E. Mäkel, Leipzig.

Nach einem anderen Gedankengange kann man die plastischen Stoffe nach ihrer Form oder ihrer Masse einteilen in faserige oder fadenförmige, häutige oder blätterige und massige plastische Stoffe. — Die ersten führen zu künstlichen Textilien oder Seiden, die zweiten zu photographischen oder kinematographischen Films und die dritten zu verschiedenen Handels-surrogaten, wie den künstlichen Kautschuks, den künstlichen Lederarten, den verschiedenen Nachahmungen von Horn, Elfenbein, Schildpatt, Guttapercha, Bernstein, Meerscham, Korallen, Hartgummi, Nierenstein, Achat, Marmor usw. Diese plastischen Massen können so hergestellt werden, daß man sie in größerer oder geringerer Härte oder Elastizität erhält. Fett-

körper oder Oele oder verschiedene kolloide Stoffe werden so in die Mischungen eingeführt, daß je nach Bedarf die Eigenschaften der Elastizität und der Haltbarkeit der erhaltenen plastischen Stoffe dadurch geändert werden.

Man sieht aus dieser kurzen Uebersicht, wie beträchtlich die Mannigfaltigkeit der plastischen Stoffe und wie ungeheuer groß das Arbeitsfeld ist.

Gegenwärtig ist die Entwicklung der aufblühenden Kolloidchemie wissenschaftlich noch nicht auf dem Punkte angelangt, wo man voraussehen könnte, daß die oder jene Mischung oder Verbindung von Kolloiden zu einer plastischen Masse von bestimmten Eigenschaften führt; man muß sich auf den empirischen Versuch verlassen.

Andererseits sind die verwendeten Kolloide (vom kolloiden Standpunkt) nicht alle von gleicher Natur. Man hat Ursache, mehrere Klassen zu unterscheiden, die Pseudolösungen von verschiedenen Eigenschaften bilden, welche bei ihrer Anwendung Unterschiede in der Natur der fabrizierten plastischen Stoffe geben werden. Von nun an können wir die Grundlagen einer technischen Klassifizierung der Kolloide entwerfen, indem wir als Ausgangspunkt die Viskosität der Pseudolösungen und die Natur dieser Viskosität wählen. Wir wissen, daß wir von dem Augenblick an, wo die Lösung eines Stoffes nicht mehr den Gesetzen der Osmose genügt (wie das für die kolloiden Lösungen der Fall ist), sagen können, daß wir es mit einer falschen Lösung zu tun haben.

Die Dialyse, die Filtrationen, die ultramikroskopischen Beobachtungen, die Diffusion durch verschiedene Membranen bestimmter Natur, die elektrischen und magnetischen Wirkungen usw. geben gegenwärtig ebensoviele Mittel zur Erforschung falscher Lösungen an die Hand; in dieser Beziehung sind schon mit Bezug auf die Lösungen von Zellulosexanthogenat unsere technischen Beobachtungen mitgeteilt worden²⁾. In den folgenden Zeilen soll diese interessante Studie vervollständigt werden. Wir bedienen uns dazu der folgenden technischen Einteilung:

1. Plastische Abkömmlinge der Kohlenwasserstoffe:
2. Plastische Abkömmlinge der Fettkörper, Gummis und Harze usw. mit verschiedenen Mischungen

(Schwefel, tierischen und pflanzlichen Abfällen, Oelen, Gummi, Harzen usw.).

3. Plastische Abkömmlinge der Zellulose oder deren Verbindungen.
4. Plastische Abkömmlinge der Eiweißstoffe (Gelatinearten, tierische und pflanzliche Kaseine, Kleber, Albumine usw.).
5. Plastische Abkömmlinge verschiedener synthetischer organischer Verbindungen (Verbindungen des Formols, der Aldehyde oder ihrer Zusammensetzungen mit den Phenolen, Diphenolen, Triphenolen usw., den Aminen, den Amino-phenolen usw.).
6. Plastische Abkömmlinge verschiedener Gemische oder Verbindungen.

1. Plastische Abkömmlinge der Kohlenwasserstoffe.

Künstlicher Kautschuk.

Der wichtigste Stoff ist der synthetische Kautschuk. Die Farbenfabriken Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld und Leverkusen haben den synthetischen Kautschuk mit Hilfe des Fritz Hoffmann-Prozesses erhalten.

Der Verkaufspreis könnte sehr niedrig festgesetzt werden. Nach Carl Otto Weber und C. Harries ist der aus seinen Lösungen frisch gefällte natürliche Kautschuk in Aether löslich, wird aber nach einer gewissen Zeit unlöslich. Die Aenderung dürfte einer Polymerisation zuzuschreiben sein; indem C. Harries den in Aether unlöslichen Kautschuk mit Eisessig kochen ließ, erhielt er nach dem Auswaschen von neuem einen in Aether löslichen Kautschuk. Diese Behandlung hat also eine Depolymerisation zur Folge gehabt. Der gereinigte natürliche Kautschuk entspricht der Formel $(C_5H_8)_n$ oder $(C_{10}H_{16})_n$ je nach seinem Polymerisationszustand.

Ozon läßt die geringsten im Kautschuk enthaltenen Harzmengen erkennen, indem er schwerlösliche Verbindungen bildet.

Der von Harzen gereinigte natürliche Kautschuk gibt drei isomere Modifikationen:

1. Die Modifikation α oder Kautschuk α , unlöslich in Aether;
2. die Modifikation β oder Kautschuk β , in Aether zu einer sehr zähen Flüssigkeit löslich;
3. die Modifikation γ oder Kautschuk γ , der aus den beiden vorhergehenden bei der Umwandlung des einen in den andern entsteht und in öligem Beschaffenheit auftritt.

²⁾ Francis J. G. Beltzer, *Moniteur Scientifique* (März 1910), 145–162.

Diese letzte Modifikation wird durch Einwirkung von Wärme auf eine Kautschuklösung und Fällung mittels Alkohols erhalten.

Trocknet man dieses ölige Produkt lange, so wird es nach und nach fest und unlöslich.

C. Harries hat einige Versuche gemacht, die sich darauf erstrecken, die Modifikation α in Kautschuk β umzuwandeln:

1. Er hat die benzolische Kautschuklösung mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt; das erhaltene Produkt ist spröde, amorph und völlig verschieden von gewöhnlichem Kautschuk und von der Modifikation β .
2. Kocht man den Kautschuk in Benzol oder Xylol, so tritt Depolymerisation ein, aber unter Bildung von Uebergangsprodukten (Dipenten und anderen terpenischen Kohlenstoffverbindungen) derart, daß die Molekulargröße n des Kautschuks ($C_{10}H_{16}$) $_n$ unbekannt bleibt.

Da der Kautschuk vier Atome Brom addiert, so besitzt er zwei Doppelbindungen. In Chloroformlösung mit Ozon behandelt, wandelt er sich in ein „Diozonid“ um, dessen Molekulargröße leicht zu bestimmen ist, da die Verbindung leicht löslich ist. Die Formel dieses Stoffes ist $C_{10}H_{16}O_6$, woraus hervorgeht, daß bei der Einwirkung des Ozons die Depolymerisation des Kautschukmoleküls der Bildung des Ozonids vorangeht.

Das Ozonid wird durch Kochen mit Wasser unter Bildung folgender drei Stoffe zersetzt:

1. Lävulininaldehyd:
 $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH$;
2. Lävulinsäure:
 $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$;
3. Lävulinalehyddiperoxyd:
 $CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot H$.

Diese Zersetzung weist darauf hin, daß das Ozonid des Kautschuks eine zyklische Kette von acht Kohlenstoffatomen enthalten muß, denn das Ozon lagert sich an den Doppelbindungen an, und die Spaltung vollzieht sich an denselben Stellen.

Der natürliche Kautschuk ist ein Polymeres dieser Kohlenstoffverbindung.

Die Guttapercha liefert ähnliche Ergebnisse, doch ist der Gehalt der Spaltungsprodukte an Aldehyd und Säure nicht derselbe.

Viele Kautschukarten von Afrika und von Brasilien (Para) lieferten übereinstimmende Zahlen in dem Verhältnis von Aldehyd zu Säure, während gewisse Paraabarten verschiedene Ver-

hältnisse zeigen: $\frac{2}{3}$ und $\frac{1}{3}$ in jenem Falle und $\frac{1}{5}$ Aldehyd auf $\frac{4}{5}$ Säure in diesem.

Die Zusammensetzung dieser verschiedenen Produkte muß sich durch das folgende Schema darstellen lassen:

Der Grundkohlenwasserstoff des natürlichen Kautschuks ist also dieser:

1, 5 = Dimethylcyclooctadien.

C. Harries meint, daß diese Besonderheit vom technischen Standpunkt aus sehr wichtig sein kann, denn es scheint sich zu bestätigen, daß die Kautschukarten, die viel Aldehyde liefern, den anderen überlegen sind.

Die Versuche, das Ozonid zu reduzieren, um wieder auf Kautschuk zu kommen, sind nicht von Erfolg gekrönt gewesen. Diese Bildung von Ozonid, obwohl sie nicht zu einem direkten technischen Ergebnis führt, zeigt dennoch, daß man mit einem Kolloid, das als schwer zu behandeln angesehen wird, doch ebenso wie mit einem kristallisierten Körper umgehen kann.

Die Analyse des Kautschuks wird noch durchaus nicht in vollendeter Weise ausgeführt. Vier verschiedene Methoden sind bekannt:

1. Methode von R. Henriques. Man verbrennt die organische Materie und bestimmt sie aus der Gewichts Differenz nach Abzug der übrigbleibenden mineralischen Substanz.

2. Methode von G. Fendler. Man zieht den Kautschuk mit Lösungsmitteln aus, doch wird er mit der Zeit unlöslich, und die Methode wird fehlerhaft.

3. Methode von Th. Budde. Man benutzt die Wirkung des Tetrabromids, das den Kautschuk durch Bildung von Additionsprodukten unlöslich macht. Dieses Verfahren würde empfehlenswert sein, wenn es nicht Bromwasserstoffsäure durch Substitution erzeugte, die die Resultate fälscht.

4. Methode von C. Harries. Sie beruht auf der Reaktion der salpetrigen Säure auf den Kautschuk; diese Reaktion ergibt ein amorphes, gelbliches und schwerlösliches Nitrosit von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{13}N_3O_7)_2$.

Die im Kautschuk enthaltenen Harze liefern auch Nitrosite, die sich von denen des Kautschuks durch ihre Löslichkeit unterscheiden; sie sind in Petroläther unlöslich, während sie sich in Schwefeläther lösen.

Die Bestimmung der Harze, die den Kautschuk begleiten, kann durch die Einwirkung von Ozon bewerkstelligt werden.

In Chloroform oder in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, gibt der natürliche Kautschuk Ozonide bei Einwirkung von Ozon. Die Ozonide der Harze sind unlöslich, während die des Kautschuks löslich sind.

Auf Zusatz von Wasser werden die ersteren gefällt, wogegen das Ozonid des Kautschuks in Lösung bleibt.

Der Kautschuk kann auch im vollkommenen Vakuum nicht unverändert destilliert werden; es entstehen Destillate, deren Siedepunkt bei $+25^\circ$ beginnt und noch bis auf $+300^\circ$ steigt.

Durch Destillation kann man sie in zwei Fraktionen sondern: diejenigen, die bei $30-40^\circ$ sieden, und andere von $100-170^\circ$ C. In der ersten Fraktion hat O. Wallach die Gegenwart von Isopren nachgewiesen; von Dimethylallylen und Dihydroisopren; in der zweiten hat er das Dipenten oder Kautschin charakterisiert. Die Entstehung von Dipenten darf sehr wahrscheinlich einer Polymerisation des Isoprens unter dem Einfluß der Wärme zugeschrieben werden.

Die Konstitution des Isoprens ist durch die Synthese von H. Euler und Ipatieff bestimmt worden. Das Isopren findet sich nur in kleinen Mengen in den Produkten der

trockenen Destillation des Kautschuks (35 g auf 1500 g destillierten Kautschuk). Trotzdem ist schon lange klar ausgesprochen worden, daß das Isopren in engerer Beziehung zum Kautschuk steht als alle andern Stoffe, die bei seiner trockenen Destillation gewonnen werden. Man hat es sich sonach angelegen sein lassen, das Isopren zu polymerisieren, um den synthetischen Kautschuk zu erhalten.

Schon C. O. Weber war es gelungen, das Isopren durch längere Einwirkung des elektrischen Stromes zu einer durchsichtigen, elastischen Masse zu verfestigen; Tilden beobachtete 1882 ebenfalls die Polymerisation des Isoprens; O. Wallach und Ipatieff fanden sie durch Lichtwirkung entstanden; später teilte Klages seine Arbeiten mit; endlich wurde A. Heinemann in England das folgende Verfahren patentiert:

„ Einwirkung der Wärme auf ein Gemisch von Azetylen, Aethylen und Chlormethyl“

Das erhaltene Produkt zeigt die Eigenschaften des natürlichen Kautschuks, und C. Harries identifizierte es als wirklichen synthetischen Kautschuk.

Zur selben Zeit (November 1909) wies Fritz Hofmann ebenfalls einen synthetischen Kautschuk vor, den jetzt die Farbenfabriken Friedr. Bayer & Co. herstellen.

C. Harries studierte dann die Kondensation des Isoprens und meldete im Januar 1910 ein Patent an auf ein „“ Verfahren, das auf der Umwandlung des unlöslichen (polymerisierten) Kautschuks α in löslichen Kautschuk β durch Erhitzen mit Eisessig beruht“

Es stellt sich ein instabiles Gleichgewicht her; der durch Eisessig depolymerisierte Kautschuk wandelt sich alsbald wieder in wirklichen Kautschuk um.

Erhitzt man das Isopren mit Essigsäure im geschlossenen Gefäß, so kann man beobachten, daß sich oberhalb 100° eine elastische Masse abscheidet, die wirklicher Kautschuk ist.

Der erhaltene synthetische Kautschuk ist ebenso elastisch und ebenso nervig wie das natürliche Produkt; seine Farbe variiert zwischen hellbraun und weiß, seine Reinheit ist größer.

Die ökonomische Frage richtet sich also auf die industrielle Herstellung des Isoprens; ebenso ist die Herstellung von Homologen des Kautschuks vorausbedacht worden, wenn von ökonomisch leicht zu erhaltenden homologen Isoprenen ausgegangen wird.

Die Polymerisation des Isoprens oder seiner Homologen muß, wenn synthetische Kautschuks erhalten werden sollen, sorgfältig geführt werden, andernfalls erhält man nur zähe Oele, Harze oder Lacke³⁾.

Von dem wirklichen Synthesekautschuk, den wir eben gekennzeichnet haben, abgesehen, existiert eine große Anzahl von Verfahren, um künstliche Kautschuks zu fabrizieren, die richtiger als Ersatzmittel für Kautschuk zu bezeichnen sind.

2. Plastische Abkömmlinge der Fettkörper, Gummi und Harze usw. mit verschiedenen Mischungen (Schwefel, tierischen und pflanzlichen Abfällen, Oelen, Gummi, Harzen usw.).

1. Ersatzmittel für Kautschuk.

Ich habe diese verschiedenen Kautschukersatzmittel, die meist aus den warm mit Oel und Schwefel zu einer homogenen Masse vereinigten Kautschukabfällen hergestellt werden, schon durchgesprochen⁴⁾. Es bilden sich plastische Massen, die das Aussehen des Kautschuks, aber nicht seine wertvollen Eigenschaften besitzen.

Die mit monohydratischer Salpetersäure behandelten und mit Chlorschwefel und Schwefel vermischten Trockenöle geben eine elastische plastische Masse vom Aussehen des Kautschuks.

Es existieren zwei Arten von künstlichem Kautschuk (sog Faktis): weiße und braune. Die ersten, von besserer Qualität, werden mit Rüböl und Chlorschwefel hergestellt; die zweite Art wird beim Erwärmen der vorher oxydierten Oele mit Schwefelblumen erhalten.

Ebenso sind den künstlichen Kautschuks Mineralöle, Vaseline, Paraffine, Ozokerit, Harzöl, Teere, Schiffsteere, Asphalt usw. beigemischt worden. Alle diese Gemische ergeben das Aussehen des Kautschuks, können aber weder mit ihm, noch mit dem synthetischen Kautschuk rivalisieren.

2. Künstliche Leder.

Wie die künstlichen Kautschuks werden auch die künstlichen Leder aus Gemischen verschiedener Textilabfälle gewonnen, die mit Hilfe von Trockenölen, Gummi, Harzen oder in Lösung befindlichen Zelluloseverbindungen verfilzt und zusammengeballt werden. Die Abfälle des natürlichen Leders werden auch

zu dieser Verarbeitung verwendet, ebenso wie Kautschukabfälle.

Die zahlreichen patentierten Gemenge können nicht alle aufgezählt werden; die mechanische Wirkung der Verfilzung und Zusammenpressung spielt eine vorwiegende Rolle bei dieser Fabrikation.

Ich will nur, wie ich es in meiner im Mon. Scient. 1908, 533—535, erschienenen Studie getan habe, die Haupttypen der künstlichen Leder des Handels namhaft machen:

1. Das Pegamoid, das von dem mit Oelen vermischten Zelluloid als Grundstoff ausgeht.

2. Das Ruberoid, das aus einem mit öligem Schiffsteer (brai huileux) getränkten Wollfilz fabriziert wird.

3. Die Autignea, die aus einer mit Trockenöl überstrichenen Asbestleinwand besteht.

4. Das Instar corii, dem Pegamoid und dem Coreid ähnlich entstanden, usw. Man ist jetzt dazu gelangt, Leder aller Sorten vollkommen zu imitieren, von den Lederkartons und Lederpapieren bis zu den starken Lederarten⁵⁾.

3. Plastische Abkömmlinge der Zellulose oder der Zelluloseverbindungen. (Künstliche Textil; künstliche Seiden; Zelluloid; Viskoid usw.)

Einleitung. Die Zellulose oder die Zellulosen sind Gattungsbegriffe, die den Lesern hinreichend zweckmäßig die Stoffe angeben, mit denen wir uns in diesem Kapitel beschäftigen wollen; leider müssen wir uns eingestehen, daß es trotz unseres lebhaften Wunsches bis jetzt unmöglich gewesen ist, den Zellulosetypus oder den Vertreter, auf den man alle die verschiedenen Zellulosen beziehen sollte, denen man in der Natur begegnet, oder die aus Zelluloselösungen regeneriert werden, wissenschaftlich zu definieren.

Wir können jedoch einen reinen Typus oder eine Zelluloseeinheit empirisch auswählen, die wir mit dem Namen „reine normale Zellulose“ bezeichnen, und auf die wir die andern Zellulosen durch Vergleich beziehen, indem wir verschiedene Reaktionen wählen, die es erlauben, sie mit diesem definierten Typus zu identifizieren.

In der Baumwolle ist der normale Zellulosetypus gefunden worden, der diese Einheit definiert.

Die reife Baumwolle von Amerika oder „Louisianabaumwolle“, die durch Waschen und

³⁾ Siehe auch: Chem.-Ztg. 1910, 482; Oesterr. Chem.-Ztg. 1910.

⁴⁾ Francis J. G. Beltzer, Mon. Scient. 1908, 529—535.

⁵⁾ F. J. G. Beltzer, Die künstlichen Leder.

Bleichen nach stets genau denselben Methoden (ähnlich der Methode, die wir später angeben werden) gereinigt und bei 100 – 105° getrocknet wird, soll als Normalzellulose dienen. Nach diesem so durch seine physikalischen Konstanten und seine genauen Reaktionen definierten Bezugsmuster kann man die reine normale Zellulose empirisch definieren, doch müssen wir noch ergänzen, daß diese Zellulose dem Baumwolltypus angehört. Sie wird unser Ausgangspunkt sein für den Vergleich mit anderen natürlichen oder aus ihren verschiedenen Lösungen regenerierten Zellulosen.

Obwohl die technischen und technologischen Entdeckungen dieser letzten Jahre einen Fortschritt in der Chemie der Zellulose gezeigt haben, hat sie dennoch noch nicht den Grad der Chemie der Kohlehydrate (Glukosen) trotz großer Analogie erreicht.

Vorläufig sind verschiedene Hypothesen aufgestellt worden; C. F. Cross und E. J. Bevan, A. G. Green, C. G. Schwalbe von der Technischen Hochschule Darmstadt, W. P. Dreaper, L. Lederer, H. Ost, E. Grandmougin und mehrere andere Forscher haben sich lebhaft mit der Zellulose und ihrer Chemie beschäftigt, aber die wissenschaftlichen organischen Hypothesen haben noch nicht allen Bedingungen Genüge geleistet, die der normalen Zellulose eine Konstitutionsformel anweisen könnten.

Im Laufe dieser Studie sollen die Hauptarbeiten dieser Autoren bekanntgegeben werden, indem wir sie mit den technischen Fortschritten vergleichen wollen, die in diesen letzten Jahren in der Industrie der künstlichen Seiden und Zellulosefasern erreicht worden sind.

Die Industrien, die von der Zellulose ausgehen, sind in diesen letzten Jahren sehr rasch vorwärts geschritten. Die künstlichen Textilien haben von den Zelluloseindustrien einen mächtigen Antrieb erfahren und ihnen wiederum erteilt. Im Hinblick auf die Fabrikation künstlicher Seiden und plastischer Massen haben Baumwollen und Holzstoffe zubereitet werden müssen⁶⁾.

Schon die Zellulosefasern wie die Baumwolle, der Flachs, der Hanf, die Jutefaser, die Ramie, das Phormium, der Kapok usw. sind Gegenstand der wichtigsten Märkte, die wir kennen. Der Holzstoff und das Papier sind

ebenfalls Zellulosestoffe, die in sehr großen Mengen verbraucht werden.

Die „plastischen“ Massen, die die Zellulose zur Grundlage haben: „Nitrozellulosen“ für Sprengstoffe, „Nitrozellulosen“ für Kollodium, „Nitrozellulosen“ für Kunstseide nach de Charbonnet, für photographische und kinematographische Filme, „Nitrozellulosen“ für Zelluloid, Oyonnith und verschiedene plastische Massen werden jetzt laufend fabriziert. Die spinnbaren und formbaren Massen aus Kupferammoniakzellulose, Xanthozellulose und Zelluloseestern sind ebenfalls in die ständige Industrie aufgenommen.

Alle diese fabrikmäßig hergestellten Zelluloseprodukte verbrauchen beträchtliche Mengen natürlicher Zellulosen.

In den folgenden Zeilen wollen wir die hauptsächlichsten Abkömmlinge der natürlichen Zellulosestoffe kennen lernen.

Zur Uebersichtlichkeit teilen wir unsere Studie wie folgt ein:

1. Allgemeines über die Zellulosen
2. Industrien des Holzstoffs und der Papiermasse.
3. Industrien der natürlichen Faserzellulosen oder natürlichen Gespinnstoffe.
4. Industrien der künstlichen spinnbaren und formbaren Stoffe.

1. Allgemeines über die Zellulosen.

Der Zellstoff stellt vom chemischen Gesichtspunkte aus keinen einheitlichen und wohldefinierten Körper dar. Je nach seiner Herkunft besitzt er sehr verschiedene Eigenschaften.

Die Zellulosen des Tierreichs und des Pflanzenreichs sind unter sich so verschieden, wie die aus jedem der beiden Naturreiche im besonderen.

Allgemeine Eigenschaften der Zellulosen. Die Zellulosen besitzen eine wichtige allgemeine Eigenschaft, die wir zunächst angeben müssen, und auf die man die Aufmerksamkeit nicht genug lenken kann, das ist die Fähigkeit, das Wasser zu absorbieren und mit großer Energie zurückzuhalten, die derjenigen der Albuminoide und ganz allgemein aller kolloiden Stoffe vergleichbar ist⁷⁾.

Diese Eigenschaft verschwindet um so mehr, je mehr man die Zellulose verestert und je höher der Grad der Veresterung weiterhin mit

⁶⁾ Siehe: Mon. Scient., März 1910 und April 1910; F. Beltzer: Ueberblick über die Industrien der plastischen Stoffe und künstlichen Textilien.

⁷⁾ Siehe: Mon. Scient. 1908. F. J. G. Beltzer, Der gegenwärtige Stand der Industrie plastischer Massen.

dem Ersatz von Hydroxylgruppen (OH) durch Säuregruppen steigt.

Die Zellulose-Azetale und -Formale sind ebenfalls aus dem gleichen Grunde undurchdringlicher für Wasser⁸⁾.

Die salpetersauren, essigsäuren, ameisen-sauren, buttersauren Zellulosen usw. absorbieren um so weniger Hydrationswasser (hygroskopisches Wasser) oder halten es zurück, je stärker die Zahl der Säuregruppen im Molekül wächst.

Die Zusammensetzung Zellulose—Wasser. Man kann sagen, daß, je mehr Hydroxylgruppen eine Zellulose enthält, sie um so mehr hygrometrisch ist.

Wasser zieht Wasser an. Das Konstitutionswasser der Zellulosen zieht hygroskopisches Wasser an, dann Hydrationswasser, dann Hydrolysewasser usw. Diese Tatsache ist schon durch den Versuch des Mercerisierens belegt.

Man weiß, daß die Zellulose der Baumwolle sehr hygroskopisch ist, aber das Zellulosehydrat der mercerisierten Baumwolle ist es noch mehr. Diese Haupteigenschaft der Zellulosematerie kann durch eine typische experimentelle Tatsache leicht ins rechte Licht gerückt werden.

Die Viskoseseide ist stärker hygrometrisch als die mercerisierte Baumwolle. Die Fäden absorbieren Wasser so sehr, daß sie sich beinahe auflösen; ihre Haltbarkeit wird null, und sie zerreißen bei dem geringsten Versuch. Die Hydrolyse der Zellulose ist in diesem letzten Falle (Viskose) aufs äußerste getrieben. Man kann sie unbegrenzte Mengen Wasser absorbieren lassen. Sie schwillt so sehr an, daß sie mit alkalischem Wasser mischbar wird, indem sie zähe Lösungen in allen Verhältnissen bildet. Ganz allgemein, je mehr Hydroxylgruppen in das Zellulosemolekül eingeführt werden (mit einem Worte, je weiter die Hydrolyse getrieben wird), um so mehr ist dieses Molekül fähig, Wasser zu absorbieren und sich schließlich aufzulösen oder mit dieser Flüssigkeit mischbar zu werden.

Wenn man umgekehrt die Zellulose verestert, hebt man ihre hygrometrischen Eigenschaften auf, denn man nimmt Konstitutionswasser weg. Die künstlichen Seidenfäden von Zelluloseazetat (Zelluloseacriazetat) sind für Wasser fast undurchlässig. Wir stehen hier einer aufs äußerste getriebenen Veresterung

gegenüber, die wohl beweist, was wir oben gesagt haben.

Diese Tatsache ist ebenso bei den nitrierten Zellulosen beobachtet worden. Gemäß dem Nitrierungsgrade wurde die Menge hygroskopischen Wassers um so geringer, je weiter man in der Nitrierung gegangen war.

Das Vorhergehende zeigt uns den Ausdruck „Zellulose“ in seinem ganzen Umfang und in seiner vollkommenen Kontinuität.

Gehen wir von einer hydrolysierten Zellulose aus bis zu ihren letzten Grenzen (löslich in Wasser), so sehen wir das Zellulosemolekül auf seinen einfachsten Ausdruck gebracht; das ist mit einem Worte der erste Grenzstein der Reihe, das ist die im höchsten Grad aufgeteilte Zellulose.

Dehydratation der Zellulosen. Je mehr Hydrationswasser man fortnimmt, um so mehr polymerisieren sich die ursprünglichen Moleküle, verbinden sich fest untereinander, um eine mehr kondensierte und folglich konsistentere Zellulose zu geben. Diese Zellulose materialisiert sich gewissermaßen durch Vereinigung der einfachen Moleküle, bis die weit genug getriebene Dehydratation ihr einen festeren Bestand gibt. Jetzt hat man eine normale Zellulose vor sich, einen der natürlichen Zellulose analogen Typus.

Dieser Vorgang muß sich ähnlich in der Natur vollziehen und zur Bildung der Zellulosegewebe beitragen.

Die Mutterzellulose, die zum Beispiel in den Pflanzen mit dem Saft zirkuliert, befindet sich in gallertartigem Zustand; unter wasserentziehenden Einflüssen schlägt sie sich nach und nach nieder, um so Gestalt zu gewinnen und zur Entwicklung der Pflanze beizutragen.

Die Einwirkung der Luft (Austrocknung) genügt, um diese natürliche Dehydratation hervorzurufen. Man hat auf künstlichem Wege zeigen können, daß gewisse ebenso oder durch Eintauchen in Alkohol entwässerte Pflanzen bei der Analyse eine größere Menge Zellulose ergaben.

Außerdem weiß man, daß gewisse in trockenem Zustande befindliche, das heißt in einem Luftstrom getrocknete oder durch Einspritzung chemischer Flüssigkeiten entwässerte Pflanzen widerstandsfähiger als in grünem Zustande sind.

Pflanzenstengel, die in grünem Zustande weich und biegsam sind, werden in trockenem Zustande sehr steif. Die Zellulose wird also widerstandsfähiger durch Wasserentziehung in-

⁸⁾ Robert Ernst und Louis Blümer, D. R. P. 179590, 1904, Verfahren, die Stärke und Zellulose mit Formaldehyd zu verbinden, und Bereitung der Formale von Zellulose und Stärke.

folge der Polymerisierung, der sie sicher unterliegt.

Jetzt ist sie infolge ihrer chemischen Trägheit geeignet, den praktischen Zweck zu erfüllen, zu welchem sie für den Hausgebrauch bestimmt wird.

Die Baumwolle z. B., der Flachs, der Hanf, die Ramie usw. werden wegen dieser chemischen Trägheit angewendet, die die Gewebe allen gebräuchlichen Behandlungen zu unterwerfen gestattet, ohne sie zu verderben (Auslaugen, Waschen, Einseifen, Chloren, Bleichen usw.).

Das Austrocknen, das Wasserentziehen oder das Verestern sind nicht die einzigen Mittel, durch die die Zellulosekörper oder die Albuminoide der Einwirkung des Wassers gegenüber gefestigt werden können.

Behandelt man z. B. die künstlichen Seiden nach dem Verfahren von Eschaliere dem sogenannten „Sthenosieren“ (mit Hilfe von Formol in Gegenwart von Kondensationsagenzien), so werden die Fäden im erweichten Zustande fester, und die sthenosierte Seide verliert die Fähigkeit, sich — wenigstens mit derselben Intensität als vorher — durch die kaustischen Laugen zu hydratisieren. Der folgende Versuch zeigt die Wirkung des Sthenosierens: behandelt man zusammen sthenosierte und nichtsthenosierte Seidenfäden mit einer kaustischen Lauge von 15 oder 18 Grad Baumé, so lösen sich die nichtsthenosierten Fäden, während die sthenosierten dieser Behandlung widerstehen.

Besondere Eigenschaften bei jeder Gattung der natürlichen Zellulose.

Diese Eigenschaften beruhen vor allem auf der komplexen Struktur und der Anordnung der natürlichen Zellen.

Die tierische Zellulose z. B. (das Tunicin), die der pflanzlichen Zellulose sonst ganz gleich zu setzen ist, hält in ihrem Molekül Spuren fremder Körper zurück, die abzuscheiden fast unmöglich ist, und die gänzlich verschieden von den Kieselstoffen sind, die die pflanzliche Zellulose festhält.

Außerdem ist im Tier die Anordnung der Zellen verschieden von der in der Pflanze.

Wenn sich in der Pflanze die Zellen in Längsrichtung entwickeln und aneinanderfügen, um Fäden oder Fasern zu bilden, ordnen sich die Zellen im Tier zumeist so, daß sie dickere Anhäufungen bilden.

Nun, bei jeder Struktur (kurze oder lange Fasern) scheint sich die natürliche Festigkeit

oder Haltbarkeit der Anhäufungen oder Fasern durch die kolloiden Lösungen hindurch oder bei denjenigen Operationen erhalten zu müssen, die die Zellulose in Hydrozellulose verwandeln und löslich machen.

Es scheint, daß bei der Zellulose-regeneration die Baumwoll-Zellulose z. B. festere und regelmäßigere Fäden gibt als die Holzstoff-Zellulose.

(Die Holzstoff-Zellulose tritt in kurzen und dicken Fasern auf; so entsteht viel eher eine sehr leicht zu zerstückelnde Masse als ein Knäuel von Zellulosefasern.)

Bei den hydrolytischen Operationen bleibt diese Struktur sozusagen erhalten und die aus Holzstoff gewonnene Zelluloselösung gibt beim Ausfällen wieder eine Zellulose von derselben pappigen Struktur, ohne Festigkeit und ohne Bindung.

Dagegen wird aus einer mit Baumwollfasern hergestellten Zelluloselösung eine faserige, sehr haltbare und sehr holzige (ligneuse) Zellulose regeneriert.

Die physikalische Anordnung der Zellen scheint in der kolloiden Zelluloselösung im Zustande faseriger Mizellen erhalten zu bleiben, um sich in demselben Zustande zu regenerieren.

Nach diesen Beobachtungen, wie auch in der Industrie der künstlichen Seide, würde es also vom Gesichtspunkt der Festigkeit, der Elastizität und der Haltbarkeit der Fasern vorteilhafter sein, lieber mit den Baumwollfasern als Ausgangsmaterial als mit dem Holzstoff zu operieren (um die zur Fabrikation erforderlichen Zelluloselösungen zu bekommen).

Solche durch Regeneration der Baumwollzellulose erhaltenen Seiden sind faseriger, fester und elastischer, als die durch Regeneration der Holzstoffzellulose erhaltenen^{*)}.

Die Chardonnetseide wird im besonderen aus Baumwolle als Ausgangsstoff hergestellt, wogegen die Viskoseseide im allgemeinen mit Hilfe von Holzstoff fabriziert wird^{*)}.

2. Industrien der Holzstoffe und Papiermassen.

Die Papierindustrie bietet wie die der künstlichen Seiden interessante Einzelheiten in den letzten Phasen ihrer Entwicklung dar. Die Einführung des Holzstoffs ist ein Ereignis von hoher Wichtigkeit.

^{*)} Siehe: Mon. Scient. 1909, Der gegenwärtige Stand der Industrie künstlicher plastischer Massen.

^{*)} Vgl. A. Herzog, Die Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seiden (Dresden 1910).

Schon in der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts suchte man dem wachsenden Mangel an altem Leinwand- und Baumwollzeug durch die Anwendung von Ersatzmitteln entgegenzutreten. 1765 hat C. Schaeffer in Regensburg versucht, Papier aus Torf, Stroh, Heu und auch aus Holz zu machen. Gegen die Mitte des neunzehnten Jahrhunderts gaben die Versuche von G. Keller, Lumpen durch Holz zu ersetzen, ein günstiges Resultat. Hierher gehören auch Versuche von Mellier und anderen, die zu dem gleichen Zwecke mit Stroh vorgenommen wurden. Es gelang, den Prozeß der Zersetzung von Stroh durch Alkalien und alkalische Erden auf das Holz anzuwenden. Bald aber begann das Verfahren von Houghton, das von Amerika gekommen war, sich auf dem Kontinent auszubreiten¹⁰⁾. Das Bisulfitverfahren, nach welchem der größte Teil des Holzstoffs bereitet wird, ist von wesentlich wissenschaftlicher Konzeption, denn es beruht auf dem Angriff der Holzbestandteile, die nicht Zellulose sind, und die es zu entfernen gilt. Es ist völlig verschieden von dem Natronverfahren, das sehr verwickelt ist vom Gesichtspunkt der dabei ins Spiel kommenden Reaktionen. Diese beiden Verfahren sind zunächst noch empirisch¹¹⁾.

Die Namen von Tilghman und Ekman sind mit der Anwendung von Kalzium- oder Magnesiumbisulfit verknüpft. Dieses Verfahren wurde lange geheim betrieben. Dann in Vergessenheit geraten, kam es in Deutschland wieder auf. Dank der Energie und Beharrlichkeit von E. Mitscherlich wurde es praktisch ausgebaut. Mit dem analogen Verfahren von Rittner-Kellner ist es in 25 oder 30 Jahren die Grundlage einer mächtigen Industrie geworden.

Die löslichen Nebenprodukte wirken auf die Gelatine nach Art der Gerbstoffe ein, und man kann die erhaltene Verbindung zur Leimung des Papiers anwenden. Man kann sich auch der flüssigen Rückstände zum Gerben der Häute bedienen, doch sind diese Anwendungen durch gewisse unangenehme Eigenschaften dieser Produkte begrenzt, und sind ein chemisches Studium für sich.

Mechanischer Holzstoff. Angesichts der neuen Phase, in die diese Industrie eintritt

¹⁰⁾ M. C. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 2401.

¹¹⁾ F. J. G. Beltzer, Die Zellulose-Industrien und die Fabrikation künstlicher Seiden. — „La Technique moderne“ 1909, 232—233.

(das von Amerika herübergekommene Verfahren des Raspeins [râpage] in der Wärme), bietet sich ein chemisches Problem dar: „Wie kann die kombinierte Wirkung eines höheren Druckes und einer wenigstens der des siedenden Wassers gleichen Temperatur die Produktion der im Holz enthaltenen Zellulosefasern verbessern?“ Durch Kochen mit Wasser scheint ein Teil des Holzes gelöst zu werden, so daß man eine größere Menge langer Fasern und weniger Abfall an zerrissenen erhält.

Diese chemische Zersetzung ist noch beträchtlicher, wenn das Wasser länger einwirkt und der Druck des Dampfes höher ist. Beim Ausdämpfen des Holzes, wie es beim braunen Holzstoff geschieht, kann das Herauslösen gewisser Elemente eine sehr feste und für die Fabrikation der Lederpappen ausgezeichnete Masse ergeben. Leider bringt dieses Verfahren den Beginn einer Verkohlung mit sich. Gemäß der Temperatur und dem Druck (4 Atmosphären im Mittel) färbt sich das Holz mehr oder weniger. Wird etwa Humus dabei gebildet? Da die Flüssigkeit Vanillin, Essig-, Ameisen- und Oxalsäure enthält, so ist wohl ein Oxydationsphänomen wahrscheinlich. Man hat versucht, diese braune Farbe durch Bleichverfahren zum Verschwinden zu bringen, und scheint soweit gekommen zu sein, die Färbung zu vermeiden. Schließt man die Luft aus, d. h. arbeitet man im Vakuum und tränkt man das Holz mit einem reduzierenden Mittel (z. B. Schwefelnatrium) so kann man die Färbung verhindern.

Bestimmung des Holzstoffs. Wie kann die Holzstoffmenge in einem Gemisch mit andern Fasern bestimmt werden? C. F. Cross und E. J. Bevan haben hierfür eine Lösung zur angenäherten Bestimmung gefunden. — Das Phloroglucin erzeugt auf dem Holz eine schöne Purpurfarbe, die lange zur kolorimetrischen Schätzung des Holzstoffs angewandt worden ist. Sie haben gefunden, daß der Holzstoff, abgesehen von der Farbreaktion, eine beträchtliche Menge Phloroglucin absorbiert, die in bestimmter Beziehung zur Menge des vorhandenen Holzstoffs steht. Taucht man die Versuchsmasse in eine Lösung von Phloroglucin und läßt sie eine bestimmte Zeit darin, so kann alsbald die Endkonzentration der Lösung ermittelt und der Gehalt an Holzstoff daraus berechnet werden. Die Absorption mäßiger Mengen von Phloroglucin (6 bis 7 Proz.) durch chloriertes Lignin ist daraus zu entnehmen, daß die reagierenden Gruppen Keton- und nicht

Aldehydgruppen sind. Diese letzteren werden tatsächlich durch die Wirkung des Chlors oxydiert. Man ist geneigt, in dem Lignin die Gegenwart eines aromatischen Komplexes anzunehmen; durch Erhitzen des Holzmehls mit Wasser unter Druck ist ein unter dem Namen Hydromal bekannter Körper erhalten worden, den E. Graefe später als eine Mischung von Vanillin, Methylfurfurol und Pyrokatechin erkannt hat. Aus dem Gehalt an Methoxyl im Holze berechnete er die Menge des Vanillins. Die neueren Untersuchungen von P. Klason zeigen, daß der Coniferylalkohol und der Oxyconiferylalkohol das Lignin zusammensetzen infolge einer Vereinigung von vier Kernen dieser Art unter Austritt von Wasser. Eine gleiche Zusammensetzung muß sich wieder an die Kohlehydrate anschließen und Glukosecharakter haben. Man kann aus dem Holze 10 bis 12 Proz. Holzgummi und Kohlehydrate mit Wasser ausziehen. Der Gehalt an Lignin schwankt zwischen 26 und 30 Proz. Dagegen sind in der Sulfit-Zelluloselauge nur 1,4 Proz. Kohlehydrate gefunden worden; also muß eine Zersetzung unter der Einwirkung von Temperatur, Druck und Reaktiven angenommen werden. Will man wissen, ob man dem Wasser des braunen Holzes und den Zelluloselaugen das Vanillin entziehen sollte, so muß man Bedacht darauf haben, daß dieses Produkt zu einem geringeren Preise als 50 Franken pro Kilo, einem sehr wenig lohnenden Preise, erhalten werden müßte.

Rückstände. Wenn die im Wasser gelösten ungeheuren Mengen organischer Stoffe die Flüsse verunreinigen würden, so würde sich daraus für die Industrie ein Gesetz über die Wasserläufe ergeben, das dieser Verunreinigung entgegentritt. Eine Produktion von 564 000 Tonnen Zellulose läßt auf einen nahezu gleichen Verlust an organischen Stoffen schließen, die im Wasser gelöst sind. In Langen (Hessen) hat man versucht, die Laugen mit Säuren und Formaldehyd zu erwärmen und eine formbare Masse aus den Sulfit-Zellulose-Laugen zu fällen. In Walsum werden die Laugen bis fast zur Trockne eingedampft, doch lassen die Kosten der Verdampfung jeden Nutzen verschwinden.

Die Anwendung des Verfahrens der Zellulosereinigung mit Natron bietet nicht den gleichen Nachteil. Die organischen Stoffe werden zur Wiedergewinnung des Alkalis verbrannt; dabei dienen die organischen Substanzen der Lauge gewissermaßen als Kohle für die Regenerierung. Die Herstellung der Zellulose mit Natron hat trotzdem den schweren Nachteil, bei der Regeneration der Laugen schädliche Gase entweichen zu lassen. Dieser Nachteil, verbunden mit der geringeren Ausbeute an Zellulose hat dazu geführt, die Anwendung dieses Verfahrens zu verwerfen. In den skandinavischen Ländern hat das Gesetz den Austritt von Gasen bei dieser Fabrikation gänzlich verboten.

(Fortsetzung folgt.)

Ueber die Darstellung kolloider Schwefellösungen von verschiedenem Dispersitätsgrad durch fraktionierte Koagulation.

Von Sven Odén, Upsala.

(Eingegangen am 13. Januar 1911)

Wenn eine durchsichtige, gelbe, kolloide Schwefellösung, wie sie durch Zersetzen von Natriumthiosulfat mit einer Säure leicht zu erhalten ist¹⁾, tropfenweise mit einer Lösung von Chlornatrium versetzt wird, so verschwindet zunächst die Trübung, welche sich um den NaCl-Tropfen bildet und die Flüssigkeit wird völlig klar. Sobald aber die Salzkonzentration einen gewissen Wert erreicht hat, verschwindet die Trübung

nicht mehr, und die ganze Flüssigkeit nimmt ein milchartiges Aussehen an²⁾. Läßt man sie nun ungestört stehen, so scheidet sich allmählich ein Koagulum aus, wobei die mit dem Koagulum im Gleichgewicht stehende Flüssigkeit sich völlig klärt und ihr früheres durchsichtiges Aussehen annimmt³⁾. Steigert man allmählich die Salzkonzentration, so vermehrt sich das Koagulum und die Schwefelkonzentration der kolloiden Lösung nimmt ab. Der

¹⁾ Diese Methode scheint zuerst von R. Engel, Compt. rend. 112, 866 (1891), angegeben zu sein, später wurde sie von M. Raffo, Koll.-Zeitschr. 2, 358 (1908), beschrieben. Vgl. auch The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 4, 50 (1909), sowie The Svedberg, Herstellung kolloider Lösungen (Dresden 1909), 249 u. folg.

²⁾ Vgl. M. Raffo, loc. cit.

³⁾ Der Einfluß der Temperatur auf dieses Gleichgewichtssystem ist von The Svedberg, Koll.-Zeitschrift 4, 49 – 55, untersucht worden.