Kolloidteilchen eine Rolle spielen. Diese Frage hat bereits W. Ostwald aufgeworfen¹⁷⁾; er meinte, es sei eine Adsorption grobdisperser Teilchen unwahrscheinlicher, als eine Konzentrationsverschiebung in hochdispersen Systemen. Osmotische Versuche der letzten Zeit¹⁸⁾ haben für einige Fälle den Beweis erbracht, daß die Assoziation der Kolloidmoleküle mit wachsender Konzentration zunimmt, ebenso wie auch sonst die Polymerisation gelöster Stoffe. Eine Abnahme der Adsorption in stärkeren Kolloidlösungen wäre die Folge hiervon. Leider mußten Versuche, die eine Messung der Abhängigkeit von Teilchengröße und Adsorbierbarkeit zum Ziele hatten, vorläufig scheitern, da die fraglichen Lösungen gut definierter Teilchengröße, wie solche von Gold und Berliner Blau, entweder vollkommen oder gar nicht durch Adsorption entmischt zu werden pflegen, und die Konstanthaltung einer bestimmten Teilchengröße während der bei der Adsorption nötigen Operationen

eine schwierige Sache ist. Einen experimentellen Beleg dafür, daß die Teilchengrößen bei der Adsorption eine Rolle spielen, bieten die Goldzahlen, wenn man sie einmal mit „Formolgold“ und ein zweites Mal mit dem stärker dispersen „Phosphorgold“ bestimmt. Die folgenden Versuche lassen einen deutlichen Unterschied in der Wirkung beider Präparate erkennen und Herr R. Zsigmondy war so freundlich, uns diese Erfahrung aus seiner Erfahrung heraus zu bestätigen.

	22. Goldzahlen. mit Formolgold	mit Phosphorgold
Gummi arabicum	0,2	0,4
Colla piscium	0,0125	0,05
Gelatine	0,0075 — 0,0125	0,02 — 0,025

Phosphorgold braucht also mehr Schutzkolloid; da in dem System qualitativ gar nichts und quantitativ nur die Teilchengröße geändert ist, muß diese also von Einfluß auf die Adsorption des Goldes mit den Schutzkolloiden sein.

Chemisches Laboratorium der Bergakademie
Clausthal i. H.

¹⁷⁾ Grundriß der Kolloidchemie (Dresden 1909, Th. Steinkopff), 416

¹⁸⁾ Zeltschr. f. phys. Chem. 73, 481 (1910).

Fortschritte der Zellulose-Chemie und Zellulose-Industrien.

Von Carl G. Schwalbe-Darmstadt.

(Eingegangen am 28. Juli 1910)

Von den Kohlehydraten haben die Stärke und die Zuckergruppe eingehend Bearbeitung seit Jahrzehnten gefunden. Zahlreiche Forscher haben sich mit wissenschaftlichen und technischen Problemen aus den genannten Gebieten befaßt; in Sonderlaboratorien werden fortlaufend Studien über diese Materie angestellt. Im Gegensatz hierzu wird das Zellulosegebiet nur sehr wenig bearbeitet, obwohl bei der außerordentlichen Bedeutung der Zellulose als Gerüstmaterial der Pflanzenwelt für die Pflanzenchemie eine genauere Kenntnis dieses in der Natur so verbreiteten Stoffes eine Notwendigkeit ist, ganz zu schweigen von dem technologischen Wert der Zellulose als Fasermaterial. Die volkswirtschaftliche Bedeutung der Zellulose ist offenbar von weiteren Kreisen noch garnicht erfaßt worden. Es scheint nicht allgemein bekannt zu sein, daß die jährliche Wertsumme der Pflanzenfaserindustrien in Deutschland allein 1 Milliarde bei weitem überschreitet. Die Vorstellung der Bedeutung der deutschen Teerfarbenindustrie ist vielen geläufig; wir sind mit Recht stolz auf die Wertsumme von etwa 200 Millionen Mark, von denen fast dreiviertel

ins Ausland wandern. Und doch ist die Teerfarbenindustrie schließlich nur eine Hilfsindustrie der Textilindustrien, da ihre Produkte fast ausschließlich von dieser verbraucht werden. Von den Textilindustrien aber hat die Baumwollindustrie eine die Wollindustrie überragende Bedeutung angenommen. Außer der Baumwollindustrie umfassen die Zelluloseindustrien noch die Holzzellstoffindustrie und die Papierindustrie, neuerdings die Kunstseidenindustrie u. a. m., deren Wertsummen sich auf viele Hunderte von Millionen belaufen.

Die physikalischen Eigenschaften der Zellulose und ihrer Abkömmlinge, die Unmöglichkeit, sie in analysenreinem Zustand, etwa kristallisiert oder destilliert zu gewinnen, muß von der Bearbeitung des Gebietes abgeschreckt haben, eben so sehr wie die geringen Erfolge, die der Abbau der Zellulose zwecks Aufklärung ihres feineren Baues bisher gezeitigt hat, ganz zu schweigen von der Unmöglichkeit, auf synthetischem Wege das Zelluloseproblem zu ergründen. Die Zelluloseindustrien sind teilweise noch in völliger Empirie befangen. Erst in dem letzten Jahrzehnt zeigt sich das Be-

dürfnis nach einer wissenschaftlichen Grundlage mancher dieser Industrien, wie die Gründung von Papiermacherschulen und des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker zeigt.

Sicherlich ist es der Kolloidchemie beschieden bei den wissenschaftlichen Bestrebungen auf dem Zellulosegebiet eine hervorragende Rolle zu spielen. Die Zellulose ist eine typische Kolloids substanz, nur hat sie bisher eingehende Bearbeitung vom Standpunkt des Kolloidchemikers nicht gefunden; auch fehlt es an geeigneten Arbeitsmethoden. Es ist ein Verdienst von C. F. Cross und E. J. Bevan, der bekannten englischen Zelluloseforscher, schon vor Jahren darauf hingewiesen zu haben, daß man bei Zellulosestudien die Auffassung der Zellulose als ein Kolloid in den Vordergrund stellen müsse. Im folgenden soll versucht werden, die neuesten Forschungen auf den Gebieten der Zellulosechemie und -Industrie zu skizzieren.

Die Baumwollzellulose als die reinste und widerstandsfähigste Form der Zellulose, die wir kennen, war und ist das üblichste Ausgangsmaterial für die Zelluloseforschung. Diese verkörpert als Typ das Material, welches gerade die Chemiker wegen der hervorragenden Widerstandsfähigkeit gegen chemische Reagentien schätzen. Dennoch ist die Unempfindlichkeit der Zellulose garnicht so groß, nur entziehen sich viele Veränderungen, die sie erleidet, der oberflächlichen Beobachtung zum mindesten solange, als sie als Faser erhalten bleibt.

Die Zellulose ist sehr beständig gegen Wasser, aber doch verändert sie sich, wenn sie in Gegenwart von Wasser mechanische Zerkleinerung erfährt. Sie geht beim Totmahlen in dem Mahlapparat des Papiermachers im Holländer in eine Art Schleim über, der nach dem Trocknen körnige, durchscheinende Massen ergibt. Diesen Zellstoffschleim hat man eine Zeitlang als chemisch veränderte hydratisierte Zellulose angesehen, bis für den der Baumwollzellulose jedenfalls nahe verwandten Sulfitzellstoff der Nachweis erbracht wurde, daß eine chemische Aufnahme von Wasser sich weder durch gesteigerte Hydrolysierfähigkeit (H. Hofmann¹⁾ noch, sowohl bei Sulfitzellstoff wie bei Baumwollzellulose, durch die sehr charakteristische Chlorzinkjodreaktion (C. G. Schwalbe²⁾ nachweisen läßt. J. F. Briggs³⁾ hat jüngst

darauf hingewiesen, daß man eine Hydratisierung dennoch annehmen muß, da die Erscheinung des „Schmierigmahlens“ nicht bei Zellulose mit Alkohol oder Petroleum, sondern nur bei Zellulose und Wasser auftritt. Es bezeichnet das System: Zellulose und Wasser als ein Hydrogel. Die feste Phase des Zellstoffbreies ist Zellulose plus Wasser, die flüssige Phase Wasser allein. Die Zerkleinerung führt bei gewöhnlicher Temperatur nur zur Hydratisierung, bei erhöhter Temperatur wird zwar feine Zerkümmerung der Faser (Fibrillisierung) erreicht, nicht aber entstehen hornige durchscheinende Massen. Der Grad der Hydratisierung läßt sich aus der hygroskopischen Feuchtigkeit erschließen, die bei totgemahlener Zellulose, nach Versuchen von R. W. S i n d a l l, etwas höher ist als bei gewöhnlicher Zellulose. Die hydratisierten, durch Mahlung hydratisierten Zellulosen geben übrigens auch weniger zähflüssige Viskoselösungen als die normale Zellulose. Erst bei stärker hydratisierten Zellulosen zeigt sich dann die oben erwähnte Chlorzinkjodreaktion, so bei den später zu besprechenden eigentlichen Hydratzellulosen.

Wird Zellulose höheren Wärmegraden bis 150° ausgesetzt, so bleibt sie scheinbar unverändert. In der Fabrikation der Verbandswatten weiß man freilich sehr wohl, daß eine bei hoher Temperatur und rasch getrocknete Baumwolle sich nicht so gut netzt, wie eine bei niedriger Temperatur getrocknete Baumwolle. Wärmegrade von 100° und mehr im indifferenten Gasstrom rufen nach E. Berl⁴⁾, eine Depolymerisation der Baumwolle hervor, die sich durch verändertes Verhalten der nitrierten Abkömmlinge zu erkennen gibt. Nitrozellulosen aus längere Zeit erhitztem Zellulosematerial sollen weniger viskose Äther-Alkohol-Lösungen ergeben, Beobachtungen, die C. Piest⁵⁾ bei Nacharbeit im fabrikatorischen Maßstabe nicht in vollem Umfange hat bestätigen können.

Umfangreiche Studien über die Verkohlung der Baumwollzellulose hat P. Klason mit seinen Mitarbeitern⁶⁾ angestellt, die Destillation mit überhitztem Wasserdampf ist auch von

zugängliche Fach-Literatur der Papier- und Zellstoffindustrien findet sich zusammengestellt in den „Literaturauszügen“ des genannten Vereins.

⁴⁾ E. Berl, Zeitschr. f. Schieß- und Sprengwesen 4, 81–83 (1909).

⁵⁾ C. Piest, Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 1215 bis 1224 (1909).

⁶⁾ P. Klason u. Mitarbeiter, Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 1205–1214 (1909).

¹⁾ Man vergleiche die Jahresberichte des Vereins der Papier- und Zellstoffchemiker.

²⁾ Desgleichen.

³⁾ Papierfabrikant „Festheft“ 1910, 46–49. Die den Lesern der Koll.-Zeitschr. wohl vielfach nicht

H. Wislicenus und G. Büttner⁷⁾ bearbeitet worden. Uebereinstimmend hat sich ergeben, daß Methylalkohol aus reiner Zellulose nicht erhalten werden kann, sondern nur aus Lignin; Essigsäure entsteht dagegen aus Zellulose, wie aus Lignin. Ein sorgfältiges Studium des Verkohlungsvorganges nach der thermischen Seite hin, hat P. Klason zu dem Ergebnis geführt, daß es sich um eine exotherme Reaktion handelt.

Sehr eingehende Bearbeitung haben die Einwirkungsprodukte kalter Alkalien auf Zellulose, die „Hydratzellulosen“, gefunden. W. Vieweg⁸⁾ hatte die Aufnahme von Aetznatron durch Baumwollzellulose gemessen und war zur Annahme einer chemischen Verbindung bei der Konzentration von 16–25 Proz. NaOH infolge eines Kurvenknicks bei graphischer Darstellung gekommen. O. Lindemann (Dissertation Dresden 1909) gibt ähnliche Zahlen. Zum Teil gestützt auf das gleiche Versuchsmaterial ist dagegen von O. Miller⁹⁾ der Vorgang als bloße Adsorption gedeutet worden. W. Vieweg glaubte in seinen Zahlen eine Bestätigung der alten Versuche von Gladstone sehen zu dürfen, bis J. Hübner und F. Teltscher¹⁰⁾ nachwiesen, daß der von Gladstone angenommene Verbindung $C_6H_{10}O_5 + NaOH$ sichere Existenz garnicht zukommt. Chemisch gebundenes Wasser haben übrigens weder C. G. Schwalbe¹¹⁾ durch Destillation mit Toluol oder Petroleum, noch H. Ost und F. Westhoff¹²⁾ durch Verbrennungsanalyse in der mit Natronlauge von 16–24 Proz. NaOH-Gehalt hergestellten Hydratzellulose nachweisen können.

Die Einwirkung der Natronlauge auf Baumwollzellulose ist auch bei Salzzusatz studiert worden. Auch hier stehen sich Beobachtungen von W. Vieweg und O. Miller schroff gegenüber, J. Hübner und andere englische Forscher zeigten, daß jedenfalls bei der technischen Merzerisation ein teilweiser Ersatz des Natrons durch Kochsalz untunlich ist.

Von W. Vieweg¹³⁾ wurde die Aufnahme von Natron zur Bestimmung des Merzerisationsgrades benutzt, da es sich gezeigt hatte, daß eine mit Natronlauge schon vorbehandelte (merzerisierte) Zellulose weniger Aetznatron aufnimmt, als eine normale Zellulose. Ueberschreitet die Natronlaugekonzentration bei der Vorbehandlung 16 Proz. — wie es bei der technischen Merzerisation der Fall — so schwinden allerdings alle Unterschiede. J. F. Briggs¹⁴⁾ hat versucht durch Anwendung von alkoholischer Natronlauge die sehr geringen Unterschiede der Titerziffern etwas zu vergrößern.

C. G. Schwalbe¹⁵⁾ erschließt den Grad der Hydratation aus der Hydratkupferzahl und aus der Hydrolysierzahl. Wird eine Hydratzellulose in kalte — bei heißer Lösung tritt Reduktion von Kupfersalz ein — Fehling-Lösung eingelegt, so saugt sie eine je nach ihrem Hydratationsgrade verschiedene Menge Kupferlösung auf und hält sie in Gestalt der blauen Normann'schen Kupferalkalizellulose fest. Werden andererseits zwei verschiedene Hydratzellulosen mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so gibt die stärker hydratisierte in gleichem Zeitraum mehr reduzierende Substanz, die durch Kochen aus Fehling-Lösung bestimmt werden kann. Bestimmungen sind an Baumwollen, die mit verschieden starker Natronlauge merzerisiert waren, sowie an Kunstseiden durchgeführt worden.

Die bekannte Bildung von Hydrozellulosen bei der Behandlung der Baumwollzellulose mit Mineralsäuren haben G. Büttner und J. Neumann¹⁶⁾ studiert mit der Absicht, die Produkte durch Elementaranalyse genauer zu charakterisieren, als es durch das von C. G. Schwalbe nachgewiesene Reduktionsvermögen möglich ist. Es gelang jedoch nicht, bei verschiedenen Darstellungen nach genauer Vorschrift, identische Produkte zu erlangen. C. G. Schwalbe¹⁷⁾ wies darauf hin, daß unter diesen Umständen die Elementaranalyse versagt und nicht einmal den Unterschied zwischen Hydro- und Hydratzellulosen festzulegen gestattet, da nämlich der Wassergehalt bei einem Molekül von nur $10 C_6H_{10}O_5$ schon unter die Fehlergrenze der Analyse sinkt.

⁷⁾ H. Wislicenus, Journ. f. prakt. Chem. 79, 177–234 (1909).

⁸⁾ W. Vieweg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 3876–3883 (1907); 41, 3269–3275 (1908).

⁹⁾ O. Miller, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 41, 4297–4304 (1909).

¹⁰⁾ J. Hübner und F. Teltscher, Journ. Soc. Chem. Ind. 28, 641–644 (1909).

¹¹⁾ C. G. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 2172 (1907).

¹²⁾ H. Ost und F. Westhoff, Chem.-Zeitg. 33, 197–198 (1909). J. Hübner, Journ. Soc. Chem. Ind. 28, 228 (1909).

¹³⁾ W. Vieweg, a. a. O.

¹⁴⁾ J. F. Briggs, Chem.-Zeitg. 34, 455 (1910).

¹⁵⁾ C. G. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 1321 (1908); 22, 197 (1909).

¹⁶⁾ G. Büttner und J. Neumann, Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 2609–2611 (1908); 22, 585 (1908).

¹⁷⁾ C. G. Schwalbe, daselbst, 22, 155, 929 (1909).

Die bei Einwirkung starker Schwefelsäure auf Baumwollzellulose entstehenden Produkte haben C. G. Schwalbe und W. Schulz¹⁸⁾ genauer charakterisiert und Unterscheidungsmerkmale für Flechsig's Amyloid, für Pergament (eigentliches Amyloid), Ekström's Azidzellulose und Guignet's lösliche Zellulose angegeben. Besonders der letztgenannte Stoff ist kolloidchemisch vom größtem Interesse. Das trockene Pulver kann jederzeit wieder in kolloide Lösungen gebracht werden und diese Lösung ist geradezu typisch kolloid in ihrem Verhalten gegen Salzlösungen usw.

Aus Ekström'sche Azidzellulose ließen sich durch Hydrolyse 44 Proz. mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck kristallisierbarer, bzw. durch das Glukosazon einwandfrei nachweisbarer Zucker darstellen. Zu ähnlichen Ergebnissen sind auch H. Ost und L. Wilkening¹⁹⁾ gekommen.

Ueber die Einwirkung von Salzlösungen auf Zellulose ist nur wenig gearbeitet worden, trotz der besonders für Färbereiprobeme äußerst wichtigen Materie. Interessant ist die große Empfänglichkeit der Baumwolle für Blei, wie solche gelegentlich einer Diskussion über Bleiflecke festgestellt wurde. Die Beizsalze hat Larguier des Bancel's²⁰⁾ kontakt elektrisch aufgefaßt. Das experimentelle Material reicht allerdings noch bei weitem nicht aus zur Erhärtung der Theorie. — Faßt man die Farbstofflösungen als Salzlösungen auf, so ist an dieser Stelle auch der Untersuchungen von L. Pelet-Jolivet zu gedenken, die ausführlich im Jahresbericht über Färberei Besprechung finden werden. Vgl. auch Theorie des Färbeprozesses (Dresden 1910).

Das Verhalten der Zellulose gegen Oxydationsmittel ist insofern studiert worden, als eine ganze Reihe von Versuchen über Bleiche mit Hypochloriten und Persalzen veröffentlicht worden ist. Zu erwähnen ist hier die Feststellung C. G. Schwalbe's²¹⁾, daß alkalische Bleichlösungen bei hoher Temperatur die Zellulose nicht angreifen, daß aber saure Bleichflüssigkeiten Oxyzellulose entstehen lassen. Durch höhere Temperatur kann die verzögernde Wirkung des Alkali in der Bleichflüssigkeit wieder

wettgemacht werden, indem der Bleichvorgang rascher abläuft als die Chloratbildung. Der Bleichgrad kann nach C. G. Schwalbe²²⁾ durch Bestimmung des Reduktionsvermögens der Zellulose der Kupferzahl festgestellt werden. Dies hat auch C. Piest²³⁾ bestätigt. W. Vieweg²⁴⁾ will den Bleichgrad durch Kochen der Zellulose mit Alkali und titrimetrische Ermittlung des Alkaliverbrauchs bestimmen. C. G. Schwalbe²⁵⁾ hat jedoch nachgewiesen, daß nicht nur Hydro- und Oxyzellulose mit der Lauge reagieren, sondern auch fortdauernd von der Zellulose gewisse Mengen Alkali in Anspruch genommen werden. — Ein sehr interessanter Körper ist von H. Ditz²⁶⁾ bei Behandlung von Zellulose mit Ammonpersulfat erhalten worden. Neben aktiviertem Sauerstoff entsteht ein Zelluloseperoxyd, ein auf Jodkaliumstärkepapiere reagierender Stoff. Seine Entstehung glaubten C. F. Cross und E. J. Bevan²⁷⁾ schon früher bei überbleichten Baumwollgeweben beobachtet zu haben; es stellte sich aber später heraus, daß hier gechlorte Proteine, wie sie besonders in Bleichbrühen von Flachs zu finden sind, Ursache der charakteristischen Reaktion waren.

Von neueren Arbeiten über Nitrozellulosen ist E. Berl's²⁸⁾ Versuchen über vergleichende Nitrierung von Zellulosen, Hydrozellulosen und Oxyzellulosen zu gedenken, die zu dem Schluß führten, daß die Salpetersäureester sich von der Zellulose nicht, wie L. Vignon annahm, von der Oxyzellulose ableiten. Völlig beweiskräftig erscheinen allerdings bei diesem sehr verwickelten Problem die Versuche nicht. Ebenso wenig interessante Versuche in dieser Richtung von C. Piest.²⁹⁾ C. Piest hat den Einfluß der vorherigen Bleiche und der Merzerisation auf den Nitrivorgang eingehend studiert und gefunden, daß die Beständigkeit der Nitrirprodukte durch solche Vorbehandlung zurückgeht. Auf den Versuch E. Justin-Müller's,

¹⁸⁾ C. G. Schwalbe, *Zeitchr. f. angew. Chem.* 31, 203, 1356, 1842 (1908).

¹⁹⁾ C. Piest, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 22, 1223 (1909).

²⁰⁾ W. Vieweg, *Papier-Zeitg.* 34, 149—153 (1909).

²¹⁾ C. G. Schwalbe, a. a. O.

²²⁾ H. Ditz, *Journ. f. prakt. Chem.* 78, 343—364, (1908).

²³⁾ C. E. Cross und E. J. Bevan, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 20, 570—571 (1907); *Journ. Soc. Chem. Ind.* 27, 260 (1908).

²⁴⁾ Berl u. Klaye, *Zeitschr. f. Schieß- und Sprengwesen* 2, 38 (1907).

²⁵⁾ C. Piest, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 22, 1215 (1909). a. a. O. 23, 1009 (1910).

¹⁸⁾ C. G. Schwalbe und W. Schulz, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 43, 913 bis 917 (1910).

¹⁹⁾ H. Ost und L. Wilkening, *Chem.-Zeitg.* 34, 461—462 (1910).

²⁰⁾ Larguier des Bancel, *Revue générale des matières colorantes* 13, 193—200 (1908).

²¹⁾ C. G. Schwalbe, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 21, 302 (1908).

die Nitrozellulosen nicht als Ester, sondern bloße Adsorptionsverbindungen zu deuten, braucht hier nicht eingegangen zu werden. Müller hat in dieser Zeitschrift schon diese Anschauung als unbegründet zurückgewiesen.

Bei der Azetylierung der Zellulose durch Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure kann der Schwefelsäure entweder nur die Rolle des Katalysators zukommen oder sie kann hydrolysierend wirken. Für letztere Anschauung sprechen Versuche von C. G. Schwalbe⁸⁰⁾, der nachweisen konnte, daß die Azetylprodukten nach der Verseifung Stoffe liefern, die in Rücksicht auf ihr hohes Reduktionsvermögen als Hydrozellulosen zu deuten sind; ferner, daß bei der Azetylierung mit Phenolsulfosäure z. B. während der Reaktion Schwefelsäure abgespalten wird. Auch bei der Azetylierung mit Neutralsalzen (E. Knoevenagel bzw. E. Knoll & Co.) findet Hydrolyse statt.

Auf dem Gebiete der Baumwollindustrie haben sich Neuerungen umwälzender Art nicht zugetragen. Interessant sind Studien von S. R. Trotman und S. J. Pentecost⁸¹⁾ und von S. I. Pentecost⁸²⁾ über die Baumwollbäuche. Ersterer zeigt, wie sehr unzureichende Kochungen sich im hohen Fett- und Stickstoffgehalt zu erkennen geben. Letzterer weist nach, wie selbst ganz geringe Neutralsalzmengen den Bäuchvorgang ungünstig beeinflussen. Ueber die Baumwollbleiche im allgemeinen bringt Oesterreichs Wollen- und Leinen-Industrie⁸³⁾ eine sehr lesenswerte Artikelserie. Aus dem Inhalt sei hier die Gegenüberstellung der Laboratoriumsbäuche und der Fabrikbäuche mitgeteilt. Während man im Laboratorium in zwei bis drei Stunden die Bäuche durchführen kann, sind im Großbetrieb acht Stunden erforderlich. Die Ursache liegt darin, daß die großen Posten Ware (10 000 kg) von der Bäuchlauge nur unvollkommen durchdrungen werden, so daß längere Dauer des Bleichvorganges erforderlich ist, um alle Anteile der Ware völlig durchzukochen.

Die Mercerisation der Baumwollgewebe und -garne ist insofern verbessert worden, als es jetzt brauchbare Apparatsysteme⁸⁴⁾ zur Abscheidung und Eindampfung der gebrauchten

Lauge gibt. Das Prinzip ist, durch Dampf die Ware zu entlaugen. Die Unreinheiten der Lauge werden durch Kalk ausgefällt.

Man kann den Mercerisationseffekt durch Kalandrieren mit geprägten Kalandrierwalzen nachahmen und erhöhen. Bisher war aber dieser Seidenfinish nicht wasser- und seifenecht. Durch sehr hohes aber kurzes Erhitzen der Gewebe auf 180° soll jetzt völlige, auch wasser-echte Fixierung des Glanzes möglich sein⁸⁵⁾.

Von neuen Textilfasern haben die Ablagerungen einer Sumpfpflanze (*Posidonia australis*) an der Südküste Australiens die Fachblätter einige Zeit beschäftigt. In den Handel scheinen Gewebe aus solchen Fasern noch nicht gelangt zu sein. Dagegen wird erfolgreiche Lösung eines alten Problems gemeldet. Es soll mit wirtschaftlichem Erfolg möglich sein, aus der gemeinen Brennessel eine glänzende sehr feste Faser abzuschneiden. Bei einer Faserausbeute von nur 13 Proz. ein bemerkenswertes Resultat. Die Aufschließung soll sich im wesentlichen durch sehr kurze, aber sehr hohe Druck-erhitzung (15 Atmosphären), vollziehen⁸⁶⁾.

Die Holzzellstofffabrikation, die in Deutschland eine Produktionsziffer von 600 000 t im Werte von 120 Millionen Mark überschritten haben dürfte, steht im Zeichen der Holznot. Trotzdem in Deutschland 25 Proz. des Areals an Wald besteht, reichen die verfügbaren Holz-mengen bei weitem nicht aus. Es ist allerdings zu bemerken, daß sehr große Kiefernbestände existieren, die nach dem Sulfitkoch-verfahren (Kalziumbisulfit) nicht verarbeitet werden können. Das Natron- oder Sulfatver-fahren (Aetznatron, Schwefelnatrium) aber ist in Deutschland auf wenige Fabriken beschränkt, da die Konzession der furchtbaren Geruchent-wicklung wegen, schwer zu behaupten und noch schwieriger neu zu erhalten ist. Die großen Zellstoff-Werke Deutschlands verarbeiten meist russisches Holz.

Besonderes Interesse haben darum die viel-fältigen Versuche gefunden, das Holz als Roh-material durch andere Faserpflanzen zu ersetzen. An der geringen Faserausbeute, den Schwierig-keiten des Sammelns und Stapelns scheitern anscheinend die Versuche, Maisstengel, Baum-wollstauden und Reisstroh zu verwenden. Die Bagasse, das ausgepresste Zuckerrohr, liefert nur grobe Papiere und ist meist als Brenn-material nicht zu entbehren. Die kurzen Fasern

⁸⁰⁾ C. G. Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chem. 32, 433—441 (1910).

⁸¹⁾ S. R. Trotman und S. J. Pentecost, Journ. Soc. Chem. Ind. 29, 4—6 (1910).

⁸²⁾ S. J. Pentecost, Journ. Soc. Chem. Ind. 29, 249—250 (1910).

⁸³⁾ Jahrgang 1910, 428 usw.

⁸⁴⁾ System Kraiss, System Matter.

⁸⁵⁾ C. Rumpf, D.R.P. 220 349.

⁸⁶⁾ Pfiel und Siebert, D.R.P. 223 177.

der Baumwollsamenschalen (bei uns Virgofaser genannt) sind vorzüglich, lassen sich jedoch noch nicht in genügenden Mengen beschaffen. Erfolgreich scheint dagegen die Verwendung von Schilf (Braila in Rumänien) und vor allem von Bambus zu sein. Letzterer wird als die Papierpflanze der Zukunft betrachtet.

Der Kochprozeß des zur Zeit noch wichtigsten Rohmaterials, des Holzes, wird fast noch ganz empirisch betrieben. Von der Chemie des Holzes ist wenig bekannt. Bemerkenswert sind die Versuche von H. Wislicenus über kolloidchemische Vorgänge bei der Holzbildung, die in dieser Zeitschrift⁸⁷⁾ veröffentlicht worden sind, und Klason's⁸⁸⁾ Lignintheorie. P. Klason faßt das Lignin als einen aromatischen Komplex auf, der vielleicht aus Oxyconiferinmolekülen hervorgegangen ist. Er zeigt, daß die Verhältnisse der Praxis mit dieser Vorstellung ziemlich übereinstimmen und benutzt seine Vorstellungen für Gewinnung einer Arbeitshypothese, einer Kochtheorie, die hier nicht im einzelnen entwickelt werden kann, aber sicherlich sehr anregend wirken wird. Besondere Erwähnung verdienen Klason's Untersuchungen über die katalytische Wirkung äußerst geringer Selenmengen, wie sie in manchen zur Gewinnung von Schwefeldioxyd verwendeten Schwefelkiesen vorkommen. Sind nur 0,6 mg im Liter Kochlauge, so bildet sich Schwefelsäure und damit ist der Kochprozeß in falsche Bahnen geleitet.

Für den Sulfitkochprozeß ist das Vorkommen von Methylalkohol und Ammoniak nachgewiesen. Die bei der Sulfatkochung entstehenden Gase sind von P. Klason und von H. Bergström und O. Fagerlind genau untersucht, neben Azeton und Methylalkohol sind Methylmerkaptan und Methylsulfid nachgewiesen. Den kleinen Mengen dieser furchtbar riechenden Stoffe sind die Belästigungen zuzuschreiben, welche die Nachbarschaft einer Sulfatzellstofffabrik zu erdulden hat. Freilich direkt gesundheitsschädlich sind die Gase in der großen Verdünnung nicht, aber so belästigend, daß man in den nordischen Ländern insbesondere in Schweden und Finnland, den jetzigen Heimstätten des Sulfatverfahrens, gesetzgeberisch gegen diese Luftverpestung vorgeht. Allerdings ist dabei zu bedenken, daß man eine Industrie von hoher volkswirtschaftlicher Bedeutung nicht einfach erdrosseln darf. Glücklicherweise scheinen

jetzt Mittel und Wege zur Geruchsvernichtung auf dem Wege der Oxydation vorhanden zu sein, so daß man hoffen darf, daß nicht nur der Besitzstand dieser Industrie erhalten bleibt, sondern sie neue Ausdehnung erfährt; ist sie doch weit mehr als das Sulfitverfahren anpassungsfähig an jedes Rohmaterial, gestattet sie doch z. B. anstandslos die Verarbeitung von Kiefern- und Laubholz.

Bei der Kochung des Holzes entfallen Ablaugen, die beider Natronzellstofffabrikation zur Gewinnung der wertvollen Natronsalze eingedickt und verbrannt werden, während sie bei der Sulfitzellstofffabrikation meist in die Gewässer geleitet werden. Sind diese Flußläufe zu klein, so ist schon jetzt teilweise Beseitigung der Ablaugen durch Eindicken und Verbrennen vorgeschrieben. Es hat sich trotz manigfaltiger Bemühungen, bisher fast keinerlei nutzbringende Verwertung der Ablaugen auffinden lassen. Um nur die in den letzten Jahren empfohlenen Verfahren aufzuzählen: Leimung mit Sulfitablauge. Wegbefestigung, Herstellung von Gerbextrakt, Viehfutter⁸⁹⁾, sie alle werden kaum die Ablaugenfrage lösen. Der Gerbextrakt soll das Leder zwar füllen, aber nicht eigentlich gerben. Vom Viehfutter nehmen die Versuchstiere nur kleine Mengen auf, so daß von den kolossalen Mengen Ab-lauge, etwa 15 Millionen Liter im Tage, in Deutschland nicht nennenswerte Mengen beseitigt werden könnten. Erfolgreich sind dagegen in Schweden die Versuche gewesen, Alkohol aus der Ab-lauge zu gewinnen. Auf die Tonne Zellstoff 60 Liter Sprit, eine Menge, die man früher auch schon in Deutschland erhalten hat, ohne daß dieses Ergebnis zu technischer Ausbeutung verlockt hätte. Daran sind wahrscheinlich die Steuerverhältnisse Schuld, die eine gewerbliche Herstellung von Spiritus mit Rücksicht auf die kleinbäuerliche Landwirtschaft mit hohen Steuern belegen.

Im Abwasser sind schädlich auch noch die suspendierten Fasern, für deren Entfernung mannigfaltige Filtriervorrichtungen existieren. Auch chemische Fällung wird immer wieder vorgeschlagen, scheitert aber an den großen Schlammengen. Ein Ausnützen der kolloiden Eigenschaften mancher Tone wäre der Vor-

⁸⁷⁾ Koll.-Zeitschr. 6, 17—23, 87—94 (1910).

⁸⁸⁾ Jahresbericht 1909 des Vereins der Papier- und Zellstoffchemiker.

⁸⁹⁾ A. Stutzer, Königsberg. Der Autor hat sehr interessante Studien an der Sulfitablauge gemacht. Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 1999—2005 (1909). Auf gleichem Gebiet sind auch W. Kerp und P. Wöhler tätig gewesen. Arbeiten d. Kaiserl. Gesundheitsamtes 32, 120—143 (1909).

schlag P. Rohland's Ton zur Abwasserklärung zu benutzen; jedenfalls ist die Klärung des Abwassers aus Zellstoff- und Papierfabriken ein kolloidchemisches Problem von hoher wissenschaftlicher und technischer Bedeutung. Die Fasern sind zum Teil von äußerster Feinheit und scheinen der Fischzucht nicht durch Verkleben der Kiemen, sondern durch Beeinträchtigung der Fischnahrung (Plankton) und der Fischeientwicklung schädlich zu sein.

Den Zellstoffindustrien nahe verwandt sind die chemischen Zelluloseindustrien, wie man alle diejenigen Industrien nennen könnte, deren Produkte durch tief eingreifende chemische Prozesse aus der Zellulose hervorgehen. Unter diesem stehen die Kunstseidenindustrien obenan. Sie sollen nach einer Lesart 3,5 Millionen kg im Werte von 56 Millionen Mark, nach einer anderen 5 Millionen kg im Werte von 100 Millionen Mark produzieren. Welches der Verfahren im Wettstreit den Sieg erringen wird, ist zur Zeit schwer zu sagen. In Bezug auf Materialkosten steht die Nitrozellulose-Seide am ungünstigsten da. Da sie aber die älteste und am sorgfältigsten durchgearbeitet ist, neuerdings auch die Wiedergewinnung der Lösungsmittel Aether und Alkohol sehr verbessert ist, behauptet sie sich neben dem Kupferoxydammoniakverfahren und Viskose-Verfahren. Für das Kupferoxydammoniakverfahren sind zahlreiche Verbesserungen in den letzten Jahren bekannt gegeben worden. Sehr interessant ist, daß der kolloide Anteil der Kupferammoniaklösungen die eigentliche Zellulose lösende Kraft besitzen soll. Für die Fällprobleme von Interesse ist die Beeinflussung durch Kohlehydrate u. a. m. Hier liegt sicherlich eine Fülle von kolloidchemischen Problemen vor. Gleiches gilt von der Viskose-Fabrikation. Die Rohmaterialien, Holzzellstoff, Aetznatron, Schwefelkohlenstoff, sind eigentlich die billigsten und doch hat es fast 15 Jahre, die Dauer der Grundpatente, gewährt, bis man mit Nutzen die Viskose-Seide hat fabrizieren können. Eine bemerkenswerte Veränderung des fertigen Fadens hat X. Eschallier durch eine Formaldehydbehandlung erreicht. Der Kunstseidenfaden wird weit beständiger gegen Feuchtigkeit. Die mangelnde Festigkeit im feuchten Zustande ist bekanntlich einer der

größten Nachteile sämtlicher Kunstseiden. Ob die Azetatseide mit ihrer weit größeren Wasserfestigkeit den vorhandenen Kunstseiden den Rang ablaufen wird, ist noch nicht abzusehen. Man scheint in erster Linie die gute Films bildenden Eigenschaften für schwer brennbare Kinematographenfilms ausnützen zu wollen.

Als weitere Zelluloseindustrie ist zu nennen die des Zelluloids. Hier ist das große und unermüdlich bearbeitete Problem der Ersatz des Kamphers durch billigere Mittel. Aber auch die Gewinnung der geeigneten Nitrozellulose ist ein noch der Verbesserung fähiges Problem.

Zelluloseprobleme von großer volkswirtschaftlicher Bedeutung sind endlich die Verwertung von Sägemehl und von Torf. Das Sägemehl häuft sich in allen walдреichen Ländern in ungeheuren Mengen an und muß durch Verbrennen beseitigt werden. Unablässig hat man die Verwertung in Brikettform und die Verzuckerung versucht. Die Verarbeitung auf Oxalsäure kann niemals große Dimensionen annehmen, weil die Aufnahmefähigkeit des Marktes für Oxalsäure eine sehr beschränkte ist. Die Verzuckerung scheint im Ekström'schen Verfahren gute Erfolge gegeben zu haben. G. Ekström verwandelt mit Hilfe einer starken Schwefelsäure die Zellulose in eine „Azidzellulose“, die sich dann mit guter Zucker- bzw. Alkoholausbeute, wie oben schon erwähnt wurde, hydrolysieren läßt. Der Erfinder hat sich allerdings neuestens der Gewinnung von Sprit aus Sulfitlauge zugewendet, ein Verfahren, das also doch wohl noch aussichtsvoller ist. In Amerika will man unter Benutzung Classen'scher Ideen von Ewen und Tomlinson mit schwefliger Säure unter Druck teilweise Verzuckerung von Sägemehl erreicht haben.

Auch die Verarbeitung des Torfes ist in der Richtung auf Zucker in Alkohol in Angriff genommen worden. Ob hier wirtschaftliche Erfolge zu erzielen sind, muß die Zukunft lehren, ebenso wie sich zur Zeit noch nicht übersehen läßt, ob die Frank-Caro'schen Versuche der Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak und Kraftgas aus Torf, eine Lösung des großen Problems der Verwertung unserer Torfmoore zeitigen werden.