

Die vorstehend mitgetheilten Kohlenanalysen wurden alle auf trockene wasserfreie Kohle umgerechnet, welches Verfahren ich für viel zweckentsprechender halte als eine Umrechnung auf wasser- und aschefreie Substanz.

## Die Sulfitlaugen der Cellulosefabriken.

Von

Felix B. Ahrens.

Nur wenigen Betrieben sind ihre Abwässer eine Quelle so grosser und berechtigter Sorgen wie den Cellulosefabriken, die, wenn sie nicht besonders günstig gelegen sind, jeden Augenblick gewärtig sein können, mit den Behörden in Conflict zu gerathen: so manche Fabrik ist ja schon genöthigt worden, ihre Thätigkeit einzustellen, weil sie den an die in die Flüsse laufenden Abwässer gestellten Forderungen nicht hat genügen können. Grund genug für die Cellulosefabriken, ihren Abwässern die volle Aufmerksamkeit zuzuwenden. Dazu kommt noch der hohe Gehalt der Sulfitlaugen an organischen Substanzen, der zur Nutzbarmachung derselben geradezu auffordert. Es weisen denn auch die Fachzeitschriften und Patentlisten die verschiedensten Vorschläge zur Beseitigung und Verwerthung der Sulfitlaugen auf; der Lösung harret die Frage indessen noch heute.

Ich hatte Veranlassung, mich ebenfalls mit den Sulfitlaugen zu beschäftigen und will in Folgendem die Resultate der Untersuchung, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn E. Klingenstein im landwirthschaftstechnolog. Institut der Universität Breslau ausgeführt habe, kurz mittheilen.

Die Sulfitlaugen stellten sich uns als rothbraune, trübe Flüssigkeit von stark saurer Reaction, eigenthümlichem Geruch und dem spec. Gewicht  $1,0465 = 6,5^{\circ}$  Bé. bei  $15,8^{\circ}$  vor; sie war optisch inactiv. Bei möglichst weit fortgesetztem Eindampfen lässt sie einen zähen, klebrigen Gummi zurück. Den Trockengehalt fanden wir zu 9,4 Proc., wovon 1,11 Proc. sich als Asche und 8,29 Proc. als organische Substanz erwiesen.

Diese letztere Bestimmung schliesst allerdings einen Fehler ein, den wir sowohl hier wie bei allen folgenden Bestimmungen vernachlässigt haben; die Asche besteht nämlich im Wesentlichen aus schwefelsaurem und schwefligsaurem Kalk, die bei der Veraschung theilweise zu Schwefelcalcium reducirt werden; letzteres wird gleichzeitig zerlegt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff (s. unten), und dieser verbrennt zu Schwefeldioxyd und

Wasser. Dieses Schwefeldioxyd, welches sich durch Geruch und Reaction deutlich verräth, geht für die Asche verloren und wird als organische Substanz in Rechnung gebracht.

Reinigung der Laugen durch Kalk. Die aus den Kochern kommenden Laugen zeigen stark saure Reaction und enthalten noch bemerkenswerthe Mengen von verwerthbarer schwefliger Säure; dieselbe wird — zum Theil wenigstens — durch Zusatz einer zum Neutralisiren nicht völlig ausreichenden Menge Kalk als schwefligsaurer Kalk gefällt und kehrt in den Betrieb zurück; durch Rieseln über Kalkstein werden die Laugen dann völlig neutralisirt.

Der auf Kalkzusatz in den Laugen entstehende Niederschlag enthält nun nicht nur anorganische, sondern auch organische Substanz; der Gehalt desselben an letzterer ist abhängig von der Kalkmenge und der Temperatur.

I. Versuchsreihe. Heisse Lauge wurde mit einem durch ein gemessenes Volum Wasser frisch gelöschten Kalkbrei versetzt, einmal aufgekocht, filtrirt und das Filtrat in der Hitze mit Kohlendioxyd neutralisirt. Es ergab

Laufende Nummer	Ca O Proc.	Trockengehalt Proc.	Asche Proc.	Organische Substanz Proc.
1	2	8,75	1,80	6,95
2	3	7,48	1,59	5,89
3	4	7,36	1,71	5,65
4	5	7,13	1,56	5,57
5	6	6,86	1,52	5,34
6	7	6,74	1,58	5,16
7	8	6,65	1,54	5,11
8	9	6,61	1,57	5,04
9	10	6,79	1,51	5,28*
10	11	6,54	1,55	4,99
11	12	6,52	1,49	5,03*
12	15	6,31	1,49	4,82
13	20	7,00	1,60	5,40*
14	30	4,99	1,01	3,98

Bei weiterem Zusatze von Kalk nahm die organische Substanz wieder zu. Ebenso ergab sich, dass längeres Kochen mit Kalk einen Theil der niedergerissenen organischen Verbindungen wieder in Lösung bringt, wodurch die mit einem \* bezeichneten Resultate ihre Erklärung finden.

II. Versuchsreihe. Mit bestimmtem Volumen Wasser frisch gelöschter Kalk wird zur kalten Lauge gebracht, der Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit Kohlendioxyd neutralisirt.

Laufende Nummer	Ca O Proc.	Trockengehalt Proc.	Asche Proc.	Organische Substanz Proc.
1	2	6,21	1,11	5,10
2	3	6,19	1,33	4,96
3	4	5,26	1,00	4,26
4	6	5,08	1,04	4,04
5	8	4,96	1,10	3,86
6	10	5,67	1,22	4,45
7	12	5,76	1,23	4,53
8	14	6,26	1,29	4,97

Bei dieser Versuchsanordnung wird das Minimum an organischer Substanz von 3,86 Proc. bereits bei einem Zusatz von 8 Proc. Kalk erreicht, um dann wieder regelmässig zu steigen.

Durch die Behandlung der Lauge mit Kalk geht ihre hellbraune Farbe in dunkelrothbraun über; unmittelbar nach der Fällung durch viel Kalk hellgelbe Laugen werden an der Luft schnell roth bis braun. Die Färbung schlägt beim Ansäuern in gelb um.

Behandlung der Laugen mit Thonerde. Die vorstehend beschriebenen Versuche hatten ergeben, dass der grösste Theil der in den Sulfitaugen enthaltenen organischen Substanzen durch Kalk gefällt werden kann; man durfte ohne Weiteres annehmen, dass eine beträchtliche Menge derselben rein mechanisch niedergedrückt wurde, und so versuchten wir, ob diese Menge nicht noch vergrössert werden würde durch Anwendung eines voluminösen Fällungsmittels. Wir verwandten dazu gelatinöse Thonerde, welche wir aus technischem Thonerde-Natron durch Kohlendioxyd abschieden. Die kalten Laugen wurden mit Quantitäten Thonerde-Natron versetzt, welche 1, 2, 4 etc. Proc.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entsprachen und bei gewöhnlicher Temperatur mit Kohlendioxyd saturirt. So wurde gefunden bei

Lau- fende Nummer	$\text{Al}_2\text{O}_3$ Proc.	Trocken- substanz Proc.	Asche Proc.	Organisches Proc.
1	1	9,58	2,06	7,53
2	2	9,22	2,18	7,04
3	4	9,38	2,11	7,27
4	5	8,53	2,13	6,40
5	6	8,2	3,10	5,10
		8,02	3,15	4,87
		10,84	3,96	6,88
		10,89	3,87	7,02

Die unbefriedigenden Resultate, welche von Herrn Dr. Paul Schubert gefunden wurden, luden nicht zur Fortsetzung dieser Versuche ein.

Trockne Destillation des Abdampfrückstandes. Es wurde bereits erwähnt, dass die Laugen beim Eindampfen einen halbfesten, zähen, gummösen Rückstand hinterlassen; im Gegensatz dazu lassen sie sich nach der Behandlung mit Kalk zu einer festen, spröden, zerreiblichen Masse eintrocknen. Von derselben wurde der Gehalt an Asche und an Gesamtschwefel bestimmt. Da der letztere theilweise in organischer Verbindung sein konnte, so wurde zu seiner Bestimmung die Substanz mit rauchender Salpetersäure längere Zeit im Einschmelzrohr auf 200° erhitzt. Dabei wurde stets die Bildung sehr erheblicher Mengen von flüssigem

Stickstofftrioxyd beobachtet, welches in tiefblauen Tropfen in dem Reactionsproducte schwamm. Der schon dadurch angezeigte hohe Druck im Innern der Rohre machte eine besondere Vorsicht beim Öffnen erforderlich. Eine in die Augen springende Mahnung zur Vorsicht erhielten wir durch einen Versuch, bei welchem das Rohr im Schiessofen explodirte; dabei wurde das schwere eiserne Umhüllungsrohr aus dem Ofen geschleudert, durchschlug eine dicke Schutzscheibe, flog noch etwa 2 m und schlug mit solcher Gewalt in den Boden, dass derselbe die augenfälligsten Spuren davon zeigte.

10 l Lauge wurden mit 138 g  $\text{CaO}$  gekocht und filtrirt; an trockenem Eindampfrückstand wurden 835 g erhalten. Die Analyse desselben ergab

22,37 Proc. Asche; 6,45 Proc. Gesamtschwefel.

14,4 Proc. Schwefel, davon 13,4 Proc. als  $\text{SO}_3$ , und 58,5 Proc.  $\text{CaO}$ .

Dieser eingetrocknete Rückstand wurde der trocknen Destillation unterworfen; dabei entwichen grosse Mengen Gas, welches zum sehr beträchtlichen Theile aus Schwefelwasserstoff bestand, dessen Bildung durch Reduction der schweflig- und schwefelsauren Salze durch die sich zersetzende organische Substanz leicht erklärlich ist. Es destillirte eine wässrige, penetrant riechende Flüssigkeit, aus welcher sich beim Stehen Schwefel ausschied, und es hinterblieb in der Retorte eine schwarze Kohle. Das Destillat war sauer; es wurden in demselben aufgefunden: Essigsäure, Aceton, Mercaptan und ein widerlich riechendes schwefelhaltiges Öl — die beiden letzteren wohl als Product secundärer Reaction zwischen Schwefelwasserstoff u. s. w. und Methylalkohol — und geringe Mengen stickstoffhaltiger Basen.

Die rückständige Kohle enthielt 33,6 Proc. Asche und 4,37 Proc. Gesamtschwefel; die Asche enthielt 71,6 Proc.  $\text{CaO}$  und 13,7 Proc. Schwefel, wovon 12,5 Proc. als  $\text{SO}_3$ . Ganz ähnliche Resultate ergab die trockne Destillation des Kalkniederschlags.

Osmotische Versuche. Die folgenden Diffusionsversuche wurden in gewöhnlicher Weise ausgeführt. In der Zelle befanden sich 10 l Lauge, ausserhalb derselben 10 l Wasser; anfänglich wurde nach jeder Stunde Probe genommen, doch erwies sich das schnell als überflüssig. Das umgebende Wasser nahm eine immer tiefer werdende gelbe Farbe und einen sauren und bitteren Geschmack an; es war ohne Einwirkung auf den polarisirten Lichtstrahl. Herr Dr. Paul Schubert fand:

Nach Tagen	Trockengehalt Proc.	Asche Proc.	Organisches Proc.
1	1,95	0,33	1,62
2	2,46	0,49	1,97
3	2,98	0,52	2,46
5	3,95	0,63	3,32
7	4,10	0,67	3,43
8	4,38	0,70	3,68
10	4,44	0,71	3,71

Die diffundirte Lauge hatte nach 10 Tagen das spec. Gew. 1,020.

Versuche, welche mit den Laugen im Osmose-Wendeapparate gemacht wurden, blieben trotz der verschiedensten Variationen der Arbeitsbedingungen ohne jeden nennenswerthen Erfolg.

Elektrolytische Versuche. In einem Vorversuche wurde eine mit Kalk gefällte und mit Kohlendioxyd neutralisirte Lauge der Elektrolyse unterworfen; als Elektroden dienten Bleiplatten. Nach etwa zweistündiger Einwirkung des Stromes dreier grosser Bunsen-Elemente auf die auf 80° gehaltene Lauge hatte sich ein bedeutender, schlammiger Niederschlag abgeschieden; Hand in Hand damit hatte sich eine Aufhellung der Lauge in hellgelb vollzogen; in der Lösung befand sich Blei in erheblicher Menge.

Ein quantitativ durchgeführter Versuch ergab folgendes Resultat: Zur Elektrolyse gelangte eine Lauge, welche mit 3 Proc. Kalk in der Kälte gefällt und heiss mit Kohlendioxyd neutralisirt war; sie war dunkelrothbraun gefärbt und enthielt 6,19 Proc. Trockensubstanz, 1,33 Proc. Asche und 4,86 Proc. Organisches. Die Bleiplatten hatten 15 qcm wirksame Oberfläche und waren von einander 3 cm entfernt. Als Stromquelle dienten 2 auf Spannung geschaltete Accumulatoren von 5 Amp. Entladungsstärke. Die Einwirkung des Stromes währte 110 Minuten. Nach Ausfällung des Bleies durch Schwefelwasserstoff zeigte die Flüssigkeit, die selbstverständlich auf das ursprüngliche Volum gebracht war, 4,42 Proc. Trockensubstanz, 1,07 Proc. Asche und 3,35 Proc. Organisches. Der Versuch ergab zweifellos eine starke Abnahme der organischen Substanz. Er liess aber unentschieden, welcher Antheil dem elektrischen Strom als solchem und welcher dem durch denselben aufgelösten Blei zukam. Es wurde daher ein neuer Versuch mit Platinelektroden ausgeführt. Die Bedingungen (Plattengrösse, Stromstärke, Spannung u. dgl.) waren dieselben wie vorher. Zur Elektrolyse gelangte eine mit 5 Proc. Kalk heiss gefällte und mit Kohlendioxyd neutralisirte Lauge, welche 7,13 Proc. Trockensubstanz und davon 1,56 Proc. Asche und 5,57 Proc. Organisches enthielt. Die Versuchsdauer

betrug 120 Minuten. Es hatte sich nur ein geringer Niederschlag abgeschieden, während die Flüssigkeit fast schwarz geworden war. Dieselbe ergab bei der Analyse 6,35 Proc. Trockensubstanz, wovon 1,5 Proc. Asche und 4,85 Proc. Organisches war.

Dadurch war festgestellt, dass bei Anwendung von Bleielektroden der reinigende Effect z. Th. dem Blei zuzuschreiben ist, dass aber auch der elektrische Strom als solcher unter den beschriebenen Versuchsbedingungen eine Herabsetzung der organischen Substanz bewirkt.

Noch wünschten wir zu erfahren, ob stärkere und hoch gespannte Ströme in dieser Beziehung wirksamer sein würden. Es kamen zur Verwendung der Strom einer Dynamomaschine von 70 Volt und 10 Amp. und von 106 Volt und 19 Amp. Als Elektroden dienten Blei- bez. Zinkplatten. Zur Elektrolyse gelangten Laugen, welche in der Kälte mit 3 Proc. Kalk versetzt, filtrirt und mit Kohlendioxyd neutralisirt waren, welche daher nach früheren Versuchen (s. o.) 4,96 Proc. Organisches enthielten.

Es schied sich während des Versuches kein nennenswerther Niederschlag aus; die Flüssigkeit erwärmte sich sehr stark.

Die Analyse ergab Proc.:

Trockensubstanz	Blei	Asche	Organisches
6,50	0,23	1,27	5,00
Trockensubstanz	Zink	Asche	Organisches
6,51	0,15	1,48	4,98

Ströme von hoher Spannung erwiesen sich demnach als gänzlich effectlos.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass bei der Gewinnung der Cellulose aus Holz sich der Kochprocess mitunter anormal in die Länge zieht; der Grund dafür ist nicht bekannt. Wir waren der Ansicht, dass vielleicht der aus den Laugen durch Kalkfällung gewonnene, in den Betrieb zurückkehrende schweflige Kalk den Kochprocess ungünstig beeinflussen könnte und suchten eine experimentelle Bestätigung dafür zu erlangen.

Der Process der Einwirkung des Calciumbisulfits auf das Holz ist, mindestens zum Theil, ein Reductionsprocess, wie die Bildung von Schwefelsäure in den Kochern beweist; es fragt sich nun, ob die Reduction bis zu Endproducten geführt wird, auf welche schweflige Säure keinen Einfluss mehr übt. Ist das der Fall, so würde die bei der Kalkfällung mit niedergerissene organische Substanz, die also auch wieder mit der regenerirten Bisulfitlauge in die Kocher gelangt, nur einen indifferenten Ballast darstellen. Im entgegengesetzten Falle aber würde dieselbe

sich von Neuem an der Reaction betheiligen und zwar, da sie sich bereits in Lösung, also in den Holzbestandtheilen gegenüber sehr vortheilhaftem Zustande befindet, zuerst, so dass die Bisulfidlauge bereits verdünnt wäre, bevor sie recht auf das Holz einwirkte. Darin könnte man dann wohl eine Erklärung für eine übermässig lange Kochdauer finden.

Wir führten den Versuch so aus, dass wir den durch Fällung der Laugen mit 3 Proc. Kalk gewonnenen und abgepressten Niederschlag mit Wasser anrührten und so lange Schwefeldioxyd einleiteten, bis die Lösung stark danach roch. In Einschröhrchen wurde dann einige Stunden auf 125 bis 130° erhitzt. In allen Fällen konnten wir eine beträchtliche Neubildung von Schwefelsäure constatiren, deren Menge je nach der Sättigung mit  $\text{SO}_2$  und der Dauer des Erhitzens erheblich variirte. Als Minimum fanden wir auf 100 g trockenen Niederschlag eine Zunahme an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 2,6 g, als Maximum eine solche von 5,9 g.

Die hieraus sich von selbst aufdrängenden Schlüsse bedürfen keiner Erörterung.

### Versuche über die Selbsterwärmung von fetten Ölen, die in faserigen oder porösen Stoffen vertheilt sind.

Von

Dr. Richard Kissling.

Die im Nachstehenden mitgetheilten Versuche sind veranlasst worden durch zwei mir zur Begutachtung überwiesene Brandfälle, welche sich in dem Magazinegebäude einer grösseren Fabrik ereignet hatten. Die Ursache des ersten, erhebliche Ausdehnung gewinnenden Brandes hat sich nicht mit Sicherheit ermitteln lassen, doch musste als solche die Selbstentzündung von Faserstoffen (Putzlappen u. dgl.), die mit fetten Ölen imprägnirt waren, mit hoher Wahrscheinlichkeit bezeichnet werden.

Im zweiten Falle war man so glücklich, das Feuer im Entstehungszustande zu entdecken, und hier konnte mit fast völliger Gewissheit der Schluss gezogen werden, dass mit Leinöl getränkte Sägespähne sich freiwillig entzündet hatten. Der Hergang war kurz folgender: Als der Nachtwächter auf seiner Runde kurz nach Mitternacht in den betr. Raum des Magazinegebäudes trat, bemerkte er sofort einen brenzlichen Geruch und fand bei näherem Nachsehen einen eiser-

nen Eimer, welchem leichter Rauch entstieg. Als der Eimer dann in's Freie getragen wurde, zeigte sich in Folge des vermehrten Sauerstoffzutritts alsbald Flammenbildung, doch gelang es, das Feuer schnell zu löschen, so dass eine allzu grosse Veränderung des Eimerinhaltes vermieden wurde. Die Untersuchung des letzteren ergab nun ausser belanglosen Abfällen verschiedener Art das Vorhandensein beträchtlicher Mengen verkohlter, mit verharztem Leinöl getränkter Sägespähne. Ausser den Sägespähnen war nur ein Putzlappen etwas angebrannt. Der sonstige unter den Sägespähnen befindliche Inhalt des Eimers war völlig unversehrt geblieben. Es konnte demnach mit Sicherheit gefolgert werden, dass die ölhaltigen Sägespähne zuerst in Brand gerathen waren, und es konnte ferner der Schluss gezogen werden, dass diese Entzündung eine freiwillige gewesen sei, da in dem mit elektrischer Beleuchtung versehenen Magazinegebäude niemals feuerübertragende Gegenstände (Streichhölzer u. dgl.) benutzt wurden. Das mit dem Magazinverwalter und seinen Gehülfen angestellte Verhör führte zu dem Ergebniss, dass am Tage vor der fraglichen Nacht Leinölfirnis (gekochtes Leinöl), der aus einem Fasse auf den Fussboden geleckt war, mit Sägespähnen aufgenommen war. Entgegen der bestehenden, dem Magazinverwalter wiederholt strengstens eingeschärften Vorschrift waren diese mit Leinöl getränkten Sägespähne in den für Abfälle ungefährlicher Art bestimmten Eimer geschüttet, und ferner hatte man — abermals im Widerspruch mit der Vorschrift — den gefüllten Eimer während der Nacht im Magazinegebäude stehen lassen.

Exact durchgeführte Versuche über die Temperaturerhöhungen, welche die mit gewissen fetten Ölen durchtränkten Faserstoffe bei längerer Lagerung erfahren, sind anscheinend bis jetzt kaum angestellt worden. Man hat sich wohl mehr darauf beschränkt, überhaupt den Nachweis zu erbringen, dass unter solchen Bedingungen Temperaturerhöhungen eintreten und dass unter besonders günstigen Umständen die Selbsterhitzung bis zur Feuererscheinung steigen kann.

In der von Dr. L. Häpke verfassten Monographie über „die Selbstentzündung von Schiffsladungen, Baumwolle und andern Faserstoffen, Steinkohlen, Heuhaufen, Tabak u. dgl.“ findet sich eine anscheinend ziemlich vollständige Zusammenstellung der die Selbstentzündung von fetthaltigen Faserstoffen behandelnden Veröffentlichungen. Es werden dort zahlreiche Brandfälle beschrieben, welche auf die Selbstentzündung von Stroh und Moos,