

1. Die Leitfähigkeit ist in Ohm und cm auszudrücken; Einheit der Leitfähigkeit besitzt also ein Körper, der in der Form eines Cylinders von 1 qcm Grundfläche und 1 cm Höhe den Widerstand 1 Ohm besitzt.

2. Moleculare Leitfähigkeit ist die unter 1 festgesetzte Leitfähigkeit dividirt durch die Anzahl der im cc gelösten Grammolekeln.

3. Die zur Abscheidung eines Gramm-äquivalents erforderliche Elektrizitätsmenge, also 96 540 Coulombs, ist als Abkürzung mit F (in Erinnerung an Faraday) zu bezeichnen. Ferner wird beschlossen, von Seite des Congresses keine weiteren Schritte in dieser Angelegenheit zu thun, sondern die weiteren Beschlüsse der deutschen elektrochemischen Gesellschaft abzuwarten. Prof. Leblanc wird ersucht, diese Resultate dem nächsten Congress mitzutheilen, damit ein eventueller Anschluss berathen werden könne.

Ferner, das Organisationscomité für den nächsten Congress möge thunlichst alle Vorträge, welche die Anwendung der Elektricität in der technischen Chemie zum Gegenstand haben, in eine oder mehrere gemeinschaftliche Sitzungen vereinigen, damit die Zersplitterung derselben bei den einzelnen Sectionen vermieden werde. Rein elektrochemische Fragen, die auf kein anderes Gebiet der Industrie übergreifen, bleiben selbstverständlich nach wie vor der Section für Elektrochemie vorbehalten. —

Zu diesen Beschlüssen ist zu bemerken, dass sie nur von den betreffenden Sectionen gefasst sind, dass es daher ganz unzulässig ist, wenn es bei Sect. III, V und VIII heisst: „Der internationale Congress . . .“; dadurch wird diesen Thesen eine Bedeutung beigelegt, welche sie nicht haben. Überhaupt können die Arbeiten, Berathungen und Beschlüsse des Congresses sich nur dann internationale Anerkennung erwerben, wenn künftig

1. der Congress<sup>2)</sup> sich auf Fragen von internationaler Bedeutung beschränkt;

2. die zu fassenden Beschlüsse gründlich vorberathen und in spruchreifer Form vorgelegt werden. (Vgl. S. 140 u. 873 d. Z.)

1. Wie bereits S. 59, 116, 135, 154, 176, 244 u. 264 d. Z. gezeigt, waren die Verhandlungen des Pariser Congresses ziemlich planlos, gute und minderwerthige Vorträge folgten durcheinander. Nicht viel besser war es in Wien. Eine ganze Anzahl von Vor-

trägen bot, wie vorauszusehen (S. 400 d. Z.), überhaupt nichts Neues, andere hätten wohl in Fachvereine gepasst, aber nur verhältnissmässig wenige konnten den Anspruch erheben, von internationaler Bedeutung zu sein (vergl. S. 140 d. Z.). Hier ist künftig scharfe Auswahl nöthig, um die Zeit der Congresstheilnehmer nicht unnöthiger Weise mit langweiligen Vorträgen in Anspruch zu nehmen. Es trägt ferner nicht zur Erhöhung des Ansehens dieser Congresses bei, wenn einseitige Interessenpolitik getrieben wird. Wie kommt z. B. die Section III dazu, die Städtereinigungsfrage vom agrarischen Standpunkte aus international regeln zu wollen?

2. Übersieht man die Beschlüsse der Sectionen, so wird man zugeben müssen, dass — abgesehen von der Aichung (S. 774 d. Z.) — nicht sehr viel Positives geschaffen ist, weil eben die Fragen nicht gründlich genug vorbereitet waren. Niemand wird daraus dem Comité in Wien irgend welchen Vorwurf machen wollen, welches in der Kürze der Zeit (der Pariser Bericht erschien ja erst vor 6 Monaten!) recht Anerkennenswerthes geleistet hat (S. 773), vielmehr ist dieses ein Beweis dafür, dass es sehr wünschenswerth gewesen wäre, den nächsten Congress erst in 4 Jahren, dann aber sorgfältig vorbereitet, abzuhalten (vgl. S. 774).

Die vorgekommenen Verhandlungen von allgemeinem Interesse sollen demnächst ausführlich mitgetheilt werden. F.

## Die Verwerthung der Sulfitstoffabfalllauge.

Von

Docent Dr. August Harpf in Pribram.

Die Subsection IX D (Papier- und Celluloseindustrie) des III. internationalen Congresses für angewandte Chemie beschäftigte sich in ihren Sitzungen vom 1. und 2. August d. J. eingehend mit der im Titel gekennzeichneten höchst wichtigen technologischen Frage, und da die in diesen Sitzungen gehaltenen Vorträge sowie die daran geknüpften Besprechungen ein ziemlich vollständiges Bild über den gegenwärtigen Stand der ganzen Sache darboten, so sei hier ein ausführlicher Bericht über die betreffenden Verhandlungen erstattet.

Eingeleitet wurden dieselben durch folgenden Vortrag Dr. Seidel's (Wien):

Nach kurzer Einleitung, in welcher richtig betont wird, dass die Geschichte der Ab-

<sup>2)</sup> Abgesehen von der Pflege persönlicher Beziehungen, welche in Wien zu wünschen übrig liess, wie die Resolution der Sect. VII S. 873 andeutet.

fallsproducte zugleich eine Geschichte der chemischen Industrie sei, geht der Vortragende zunächst auf die Eigenschaften der Sulfitablaue über. Dieselbe ist eine honiggelbe bis dunkelbraune Flüssigkeit; sie ist um so dunkler, je höher Druck und Temperatur im Kocher während der Kochung waren<sup>1)</sup>. Der Trockenrückstand ist darnach verschieden, 10 bis 12 Proc. der Abblauge. Die Asche beträgt 9 bis 11 Proc., das Calciumoxyd durchschnittlich 6 Proc. des Trockenrückstandes. Da schon wiederholt vorgeschlagen wurde, die Lauge (wegen des Kaligehaltes der Holzasche) als Kalidungemittel zu verwerthen, bestimmte der Vortragende den Kaligehalt und fand nur sehr geringe Mengen: in 52 l Lauge 1 g Kaliumoxyd neben etwa 6 k anderer Substanzen! Ferner wurden insbesondere von Lindsey und Tollen s nachgewiesen: Dextrose, aber so wenig, dass keine Aussicht besteht, Alkohol daraus zu machen; es würde Alkohol gewonnen, derselbe käme aber viel zu theuer, wenn man die Lauge im Grossen zu einer Verwerthung in dieser Richtung heranziehen wollte. Lindsey fand ausserdem Mannose, Pentose, Holzgummi, dann Furfurol, von welchem er glaubt, dass es aus der Pentosane durch Zersetzung während der chemischen Untersuchung erst entstanden sei. Seidel hat nun freies Furfurol in der Lauge selbst nachgewiesen, welches wohl aus der Pentose des Holzes durch den sauren Kochprocess direct entstanden ist.

Wenn man Sulfitlauge mit Anilinöl schüttelt, bekomme man eine Emulsion von gelblicher Farbe, welche später lachrosa, endlich tief purpurroth gefärbt erscheine. Setzt man nun etwas Säure zu, so scheidet sich ein rother Körper ab, welcher isolirt werden kann. Derselbe sei sehr schön und Seidel dachte daran, ihn vielleicht als Farbstoff zu verwenden; er erwies sich jedoch nicht als lichtecht und verblich schon nach  $\frac{1}{2}$  Stunde.

Ferner wurde schon von älteren Chemikern Vanillin nachgewiesen, dessen Entstehung aus dem Coniferin des Holzes ja leicht erklärlich ist. Seidel speciell beobachtete beim Erhitzen mit Alkalien einen starken Vanillingeruch<sup>2)</sup>; die Flüssigkeit wurde

ausgeäthert und die Bisulfitverbindung des Vanillins dargestellt. Man zersetzte mit Schwefelsäure und erhielt Vanillin als weisses Pulver, aber in so geringen Mengen, dass an eine Verwerthung der Lauge nicht zu denken sei. Ausserdem ist der Preis des Vanillins (früher 600 M., jetzt 120 M.) sehr gesunken.

Schwefelsäure ist in der Lauge als Calciumsulfat enthalten und bildet sich durch Oxydation. Ferner findet sich darin schweflige Säure, aber lange nicht so viel, wie man allgemein annehme<sup>3)</sup>; manchmal finden

einer Fabrik in Siebenbürgen beim Abgasen eines Kochers einen auffallend starken Vanillingeruch; sonst ist dieser Geruch in der Cellulosefabrik sehr selten und es scheint also, dass hie und da in Folge unaufgeklärter Umstände sich beim Kochprocess auch grössere Mengen Vanillin bilden können.

<sup>3)</sup> Wie ich schon früher gezeigt habe, ist der Cellulosekochprocess nicht als ein Oxydations-, sondern als ein Reduktionsvorgang und zwar als eine theilweise Reduction der schwefligen Säure durch die organischen Substanzen des Holzes aufzufassen. Die Sulfitlauge ist vor wie nach dem Kochprocess eine gesättigte Gypslösung, sie bringt diesen Gyps aus den Laugenbereitungsapparaten, in welchen derselbe aus dem Schwefeltrioxyd der Gase entsteht, fertig gebildet mit. Wenn die schweflige Säure im Kocher sich zu Schwefelsäure oxydirt, so kann dies nur in geringen Mengen von dem Sauerstoff der mit eingeschlossenen Luft herkommen. Da dadurch die Gypsmenge in der Lauge sich vermehrt, bemerkt man hie und da auf den gekochten Holzstückchen wenige, übrigens unschädliche, ganz kleine feine Krystallflimmer, welche ich für Gyps halte, welche aber nicht eine sog. „Ver-gyp-sung“ im technischen Sinne des Wortes sind, worunter der Cellulosetechniker bekanntlich eine starke Ausscheidung von Calciummonosulfit-Körnern in Folge schlechter Kochung versteht.

Ferner habe ich ebenfalls bereits früher meine Ansicht über den Schwefel in der Abblauge dahin ausgesprochen, dass

1. ein geringer Theil des Schwefels als Schwefelsäure (als Calciumsulfat) in der Abblauge gelöst ist,
2. ein anderer geringer Theil als schweflige Säure, welche durch Kochen aus der Flüssigkeit entfernt werden kann;
3. ein weiterer grösserer Theil des Schwefels ist als „organisch saures schwefelhaltiges Kalksalz“ in der Lauge. Diesen oder einen Theil desselben kann man (wie auch Dr. Frank gezeigt hat) durch Destilliren mit stärkeren Säuren austreiben, und
4. ist ein Theil des Schwefels als solcher oder wahrscheinlich in mercaptanartiger Bindung in der Flüssigkeit. Besonders auf das Vorhandensein des Schwefels in letzterer Form gründete ich meine Ansicht, dass der Cellulosekochprocess zum Theil wenigstens als ein Reduktionsprocess (Reduction von  $\text{SO}_2$  durch die in Lösung gehenden organischen Substanzen des Holzes) zu betrachten sei.

Ausserdem erklärte ich schon damals (1890 bis 92), ohne dass der ligninsulfosane Kalk bereits bekannt gewesen wäre, dass ich als das Wesentliche des Kochprocesses die Bildung des unter No. 3 erwähnten „organisch sauren schwefelhaltigen Kalksalzes“ betrachtete und dass also nicht bloss, wie frühere Autoren (Tilghmann, Mitscherlich, Frank) geglaubt, die schweflige Säure allein das aufschliessende Agens in der Lauge sei und das

<sup>1)</sup> Gute Abblauge von gelungener Kochung ist meistens dunkelgelb bis bierroth; sie darf höchstens hellbraun und muss klar sein. Ist sie dunkelbraun, oder gar schon trübe, so ist die Kochung übergar, also unabsichtlich (oder absichtlich) zu weit getrieben, was auch ohne höheren Druck und höhere Temperatur vielmehr meist durch zu lange Kochdauer erzielt wird. Der Ref.

<sup>2)</sup> Im Winter 1890 bis 91 bemerkte der Referent gelegentlich seiner praktischen Thätigkeit in

sich nur minimale Mengen von schwefliger Säure, während doch verhältnissmässig grosse Mengen von Schwefel beim Kochprocess in der Lauge bleiben. Daraus folgert der Vortragende, dass es sich nicht rentirt, die schweflige Säure, welche in der Ablauge noch vorhanden ist, regeneriren zu wollen. Nach Seidel übersteigt die Menge des Schwefels, welcher als schweflige Säure in der Ablauge enthalten ist, nicht den 10. bis 20. Theil des Gesamtschwefels. Die Hauptmenge des Schwefels ist vielmehr organisch gebunden und findet sich in der Trockensubstanz als ligninsulfosaure Kalk.

Nach den neueren Ansichten von Cross und Bevan bestehe nämlich das Holz aus einer chemischen Verbindung von Cellulose mit Lignin, während die ältere Anschauung von incrustirenden Substanzen sprach, welche das Holz durchsetzen. Durch die Fabrikation werde nun obige chemische Verbindung in unlösliche Cellulose und ein lösliches Ligninderivat gespalten, welches Ligninderivat durch Verbindung der schwefligen Säure mit dem Lignin entstünde. Die schweflige Säure lagert sich nun entweder an eine Carbonylverbindung an, wogegen jedoch die schwere Abspaltbarkeit derselben spreche, oder sie lagert sich in doppelten Bindungen an und bildet Sulfosäuren. Diese Ansicht, nach welcher sich ligninsulfosaure Kalk bildet, wurde in schwedischen Zeitschriften sowie von Dr. Streeb (und Tollens) vertreten<sup>4)</sup> und der Vortragende schliesst sich derselben an. Das Moleculargewicht dieses ligninsulfosauren Kalkes dürfte etwa 1000 betragen. In demselben seien vorhanden: eine Carbonylgruppe und eine Methoxylgruppe; erstere würde mit Phenylhydrazin, letztere durch Jodsilber nach der Methode von Zeisel nachgewiesen.

Der ligninsulfosaure Kalk (jedenfalls das

Calciumsulfid nur die Rolle eines  $\text{SO}_2$ -Reservoirs spiele, welches immer wieder  $\text{SO}_2$  abzugeben habe und sich dabei in Calciumsulfat umwandle, sondern dass vielmehr der Kalk in der Lauge ebenfalls eine wesentliche Rolle spiele, indem sich bei der Kochung das schon erwähnte organische wasserlösliche Kalksalz bildet. Die in früheren Zeiten allgemein angenommene Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure und Bildung von Gyps ( $\text{CaSO}_4$ ) erklärte ich auf Grund meiner Untersuchungen, wie der einfachen Überlegung, dass ungeheure Massen von Calciumsulfat entstehen und sich ausscheiden müssten und folglich jede Kochung wirklich „vergypst“ sein müsste, für absolut unrichtig. Näheres darüber siehe in meiner Dissertation: „Beiträge zur Kenntniss der chemischen Vorgänge beim Sulfidverfahren“, Bern 1892, sowie auch in den Jahrgängen 1890, 1891 u. 1892 der Berliner „Papier-Zeitung“. Der Ref.

<sup>4)</sup> Ligninsulfosaure Kalk wurde zuerst von Tollens und Streeb in der Ablauge aufgefunden.

Hauptproduct des Kochprocesses in der Ablauge) kann gewonnen werden:

1. unrein durch blosses Eindampfen,
2. durch Fälln mit Alkohol,
3. durch Aussalzen mit Chlornatrium (auch Chlorkalium oder Chlormagnesium).

Seidel machte damit verschiedene sehr interessante Versuche; er löste ligninsulfosauren Kalk in Wasser und versetzte mit Chlorbaryum, er erhielt eine Fällung, welche besonders Baryum in der Asche enthielt. Dieses Baryumsalz wurde wiederholt gelöst und wieder gefällt und schliesslich ein Körper erhalten, welcher Baryumoxyd in jenen Mengen enthielt, welche dem vorher vorhandenen Calciumoxyd entsprachen. In ähnlicher Weise wurde das Zinksalz hergestellt. Die Darstellung verschiedener anderer Salze wurde zwar versucht, ist jedoch insofern vollkommen missglückt, als beim Reinigen des Präparates nicht genug zurückblieb, um dasselbe einer weiteren Untersuchung zu unterziehen. Das Baryumsalz wie das Calciumsalz haben beide die merkwürdige Eigenschaft, dass ihre Basen ( $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ) sich mit den üblichen Fällungsmitteln nicht entfernen lassen. Seidel versuchte das Baryum mit Schwefelsäure auszufällen; die Probe musste drei Wochen mit Schwefelsäure versetzt auf dem Wasserbade stehen, bis alles Baryum gefällt war und eine nahezu aschenfreie Substanz erhalten worden war. Diese letztere konnte als freie Säure bezeichnet werden und die elementar-analytische Untersuchung ergab dieselbe Formel, welche Lindsey<sup>5)</sup> angegeben.

Mit Alkohol zeigte sich die freie Ligninsulfosäure nicht fällbar, wohl aber mit Äther aus der alkoholischen Lösung.

Oben wurde erwähnt, dass man den ligninsulfosauren Kalk auf dreierlei Weise aus der Ablauge erhalten könne; dass alle diese Wege zum selben Ziele führen, ergibt sich daraus, dass die dabei sich ergebenden Producte identisch sind. Wenn man Sulfidablage mit Alkohol fällt, bekommt man einen Niederschlag, welcher so viel Schwefel enthält, wie die ganze Trockensubstanz. Dampf man die Mutterlauge von der Alkoholfällung weiter ein und concentrirt sie, so erhält man wieder eine Fällung mit Alkohol. Man kann dies öfters fortsetzen und kann schliesslich sagen, dass die Gesamtmenge der Trockensubstanz durch Alkohol fällbar sei. Nur geringe Mengen derselben sind nicht fällbar, besonders Mannose. Dampf man die Lauge

<sup>5)</sup> Doch wohl Streeb, denn Lindsey spricht in seiner Dissertation noch nicht von ligninsulfosaurem Kalk oder von der Ligninsulfosäure.

ein, löst den Trockenrückstand wieder in Wasser auf und versetzt mit Alkohol, so erhält man wieder eine Fällung. Sowohl beim Aussalzen der Lauge als auch der wässerigen Lösung des Trockenrückstandes ergibt sich dasselbe Product.

Der ligninsulfosaure Kalk wurde nun näher untersucht. Zuerst wurde versucht, den Schwefel abzuspalten; dies gelang nur durch Schmelzen mit Ätzkali, wobei die ganze Menge des Schwefels als schweflige Säure abgetrennt, die organische Substanz aber total zersetzt wurde.

Durch Erhitzen mit Alkohol unter Druck im Einschmelzrohre lassen sich 2 Proc. des Schwefels als  $\text{SO}_2$  abspalten, der übrige Schwefel bleibt gebunden. Salpetersäure oxydirt den ligninsulfosauren Kalk vollständig zu Kohlensäure, Oxalsäure und Wasser, den Schwefel zu Schwefelsäure. Auch mit Salzsäure vermag man den Schwefel nicht abzuspalten. Mit Zink und Salzsäure erhält man  $\frac{1}{2}$  Proc. des Schwefels, und zwar in Form eines unangenehm riechenden Gases von wahrscheinlich mercaptanähnlicher Zusammensetzung. Die Versuche mit Natriumamalgam führten zu keinem befriedigenden Ergebniss. Nach dem heutigen Stande unserer Kenntniss muss man folglich annehmen, dass der Schwefel in der Verbindung in Form von Sulfogruppen gebunden sei.

Der Vortragende berichtet ferner über folgende Versuche: Lässt man Salpetersäure auf den Trockenrückstand der Lauge wirken, so erhält man einen gelben Körper, welcher nicht krystallisationsfähig ist. Derselbe enthält Stickstoff chemisch gebunden, hat jedoch nicht die Eigenschaften eines Sprengstoffes. Daraus ergibt sich, dass die Trockensubstanz keine (oder fast keine) Kohlehydrate enthält und dass auch Lignin kein wirkliches Kohlehydrat sei. Man kann mit obigem gelben Körper Wolle gelb färben, aber die Färbung sei nicht schön.

Salpetersäure greift wie alle anderen Oxydationsmittel auch die Sulfitlauge rasch an und die Einwirkung ist besonders anfangs energisch. Die vollständige Oxydation, z. B. mit Chlorkalk, sei jedoch schwierig und man könne die Lauge damit nicht unschädlich machen.

Zur Frage, ob Gerbstoff in der Lauge enthalten sei, bemerkt der Vortragende, dass er nicht glaube, dass ein wirklicher Gerbstoff darin vorhanden sei. Die Versuche, Sulfitlauge zu Gerbereizwecken zu verwenden, sind nicht als aussichtsvoll zu bezeichnen. Der ligninsulfosaure Kalk wird bekanntlich durch Leim gefällt; ob diese Fällung als eine chemische Verbindung zu betrachten

oder die Folge einer aussalzenden Wirkung (?) der Leimlösung sei, müsse dahingestellt bleiben. Auch durch Hautpulver kann man einen Theil (28 Proc. desselben) des Trockenrückstandes aufnehmen lassen, aber Haut nimmt auch sehr viele andere Körper auf. Nach Meinung des Vortragenden wird die Haut in der Lauge nicht gegerbt, sondern nur angefüllt; man erhält damit kein Leder, sondern eine Haut, deren Poren gefüllt sind. Die Frage, was der gewöhnliche Gerbeprocess ist, ob ein chemischer oder mechanischer Process, sei zwar heute überhaupt noch nicht entschieden, aber so viel könne man heute schon sagen, in der Form der Lohgerberei könne diese Lauge nicht verwerthet werden.

Der Vortragende gelangt nun zur Besprechung der Vorschläge zur Verwerthung der Ablauge und theilt dieselben in drei Categorien:

1. Das Bestreben, die Lauge unschädlich zu machen, ohne eine Verwerthung der Producte, die darin enthalten sind, zu versuchen.

2. Versuche, den Schwefel ganz oder theilweise wiederzugewinnen.

3. Bemühungen, die organischen Bestandtheile der Ablauge zu verwerthen.

1. Das einfachste Verfahren, die Lauge unschädlich zu machen, sei das Versickernlassen derselben; dies können jedoch nur wenige thun. Andere Fabriken müssen dieselbe eindampfen, wozu patentirte Verfahren vorgeschlagen wurden, da das Eindampfen nicht so einfach sei. Man nimmt in der Regel Vacuumkocher dazu und erhält als Product einen dicken Syrup von  $35^\circ \text{B.}$ , welcher schliesslich mit Sägespänen vermischt, verfeuert wird. Bezüglich des Heizwerthes, welchen die Trockensubstanz besitzen soll, wurden (so besonders von Dornfeld) verschiedene günstige Berechnungen aufgestellt; dieselben erweisen sich jedoch bei näherer Prüfung als nicht stichhaltig. Schon nach dem einfachsten Grundsatz der Erhaltung der Energie kann der Trockenrückstand nicht so viel Energie liefern, als zum Eindampfen der Lauge gebraucht wurde. 10 hl Lauge geben 1 hk Trockenrückstand. Zum Verdampfen von 9 hk Lauge braucht man nun (bei 9facher Verdampfung) 1 hk Kohle und erhält 1 hk Trockenrückstand, welcher keinesfalls so viel Heizwerth besitzt wie 1 hk Kohle. Hieraus ergibt sich, dass das Verfahren nur mit Verlust Anwendung finden kann<sup>6)</sup>.

<sup>6)</sup> Hierzu ist ferner zu bemerken, dass der Trockenrückstand, jedenfalls in Folge seines Aschengehaltes, gar nicht allein brennt, sondern fortwährender Erhitzung von aussen bedarf, um endlich verascht zu werden.

2. Eine Reihe von Verfahren und Vorschlägen bezweckt die Schwefelwiedergewinnung. Mitscherlich, Frank, Beuten und Drewsen, Dürr, Kumpfmiller und Schultgen u. A. haben sich damit beschäftigt. Aber alle diese Verfahren gehen von der falschen Voraussetzung aus, dass die Ablauge erhebliche Mengen leicht abzuscheidender schwefliger Säure enthalte. Der Schwefel ist jedoch grösstentheils organisch gebunden und so schwer abzuspalten, dass an eine einfache und leichte Regeneration desselben nicht zu denken ist. Im besten Falle sind die betreffenden Vorschläge als Entsäuerungsverfahren, nicht aber als Schwefelwiedergewinnungsverfahren zu bezeichnen. Mit Kalkmilch lassen sich bei gewöhnlichem Atmosphärendruck nur geringe Mengen Schwefeldioxyd gewinnen<sup>7)</sup>.

Dr. Vigo Beuten und Drewsen in Bonsdal haben beobachtet, dass, wenn man Trockensubstanz oder Lauge mit Alkalien oder Kalkmilch unter Überdruck erhitzt, die organische Substanz zersetzt und Calciummonosulfit ausgeschieden wird. Sie bekommen dabei eine Lösung von Calciumsulfit<sup>8)</sup> und humusähnliche Substanzen. Man filtrirt ab; in den Humussubstanzen ist jedoch noch Calciumsulfit enthalten, welches mittels wässriger schwefliger Säure ausgelaugt werden kann. Man bekommt dabei jedoch eine so dunkle Flüssigkeit, dass dieselbe für den weiteren Cellulosekochprocess unverwerthbar sei.

3. Die Vorschläge zur eigentlichen Verwerthung der organischen Bestandtheile der Ablauge sind nach Dr. Seidel oft recht merkwürdig. — Dr. Frank schlug vor, die Trockensubstanz der Lauge nach der Neutralisirung als Viehkraftfutter zu verwenden, und behauptete, dass dieselbe von den Thieren gerne gefressen werde; er bezeichnete die Ablauge gewissermaassen als „Holzbouillon“. Eine derartige Verwendung sei schon des-

<sup>7)</sup> Man kann damit nämlich nur die noch in der Ablauge vorhandene freie  $\text{SO}_2$ , sowie den in der freien  $\text{SO}_2$  gelösten unveränderten schwefligeren Kalk, aber nicht den in organische Bindung eingetretenen Schwefel abscheiden.

<sup>8)</sup> Dies ist unmöglich, denn beim Erhitzen von Ablauge mit Kalkmilch wird die ganze Flüssigkeit alkalisch und das Calciumsulfit scheidet sich, da es nur in Säuren löslich ist, aus. Man hat also richtig einen Niederschlag von  $\text{CaSO}_3$  + Humussubstanzen bekommen, aus welchem das  $\text{CaSO}_3$  durch Auslaugen mit wässriger  $\text{SO}_2$  entfernt und gewonnen werden kann. Da die Humussubstanzen auch in sauren Flüssigkeiten nicht ganz unlöslich sind, so wird die erhaltene Flüssigkeit dunkelgefärbt erscheinen; ob dieselbe aber für weitere Kochprocesse so absolut unbrauchbar sein sollte, müsste erst durch Versuche festgestellt werden.

Ref.

halb höchst unwahrscheinlich, da das betreffende Futter, der Trockenrückstand, an 8 Proc. organisch gebundenen Schwefel enthalte. — Dr. Goldschmidt behandelte die Lauge mit Benzoylchlorid, wobei sich eine Benzoylverbindung des ligninsulfosauren Kalkes bildet, welche ziemlich weiss ist und mit welcher Vögel gefüttert wurden. Die Verwendung derselben als Viehfutter wurde ebenfalls vorgeschlagen, komme aber, abgesehen von anderen Einwüfen, viel zu theuer, indem man auf 100 k Ablauge 1 k Benzoylchlorid benöthige. Goldschmidt hat übrigens auch darauf aufmerksam gemacht, dass die Trockensubstanz mit Formaldehyd Verbindungen eingeht. Formaldehyd condensirt sich bekanntlich mit Kohlehydraten und liefert dabei Körper, die ihrer antiseptischen Eigenschaften wegen als Streupulver Verwendung finden sollten. (Formaldehyd wird bekanntlich seit neuester Zeit als Antisepticum verwendet und als sehr wirksam vielfach empfohlen.) Mit obigen Condensationsproducten hat man jedoch sehr ungünstige Erfahrungen gemacht, da dieselben die Wunden verschmieren. Bei Verwendung von Ablaugentrockensubstanz bekommt man jedoch, wie Seidel mittheilt, überhaupt keinen pulverförmigen Körper, sondern sogleich schmierige Producte.

Nach anderen Vorschlägen wollte man die Lauge trocken destilliren. Die dabei erhaltenen Producte müssen jedoch als werthlos bezeichnet werden. Sowohl der Theer als auch die wässrigen Producte seien unverwendbar und ebensowenig sei mit den Gasen etwas anzufangen. Dieselben enthalten ausserdem organische Schwefelverbindungen, welche einen furchtbar starken unangenehmen Geruch entwickeln. (Jedenfalls Mercaptane.)

Dr. Nettl wollte aus der Trockensubstanz durch Schmelzen mit Ätzkali Oxalsäure gewinnen. Dass Oxalsäure entstehe, wird als richtig bezeichnet, aber unser bis jetzt verwendetes Rohmaterial (Sägespähne) ist viel billiger und ausgiebiger.

Mitscherlich hat verschiedene Patente auf eine Verwerthung der Ablaugenstoffe als Gerbematerial genommen. Das damit erzielte Leder sei jedoch nicht zu gebrauchen. Ferenczy habe zwar gelegentlich behauptet, in Berlin sei ein angeblich mit Ablauge bereitetes Kalbleder gezeigt und als brauchbar bezeichnet worden. Thatsache jedoch sei, dass die Lederfabrikanten die Verwendung der Ablauge direct ablehnen.

Andere neuere Patente Mitscherlich's beziehen sich auf die Darstellung eines Klebestoffes aus der Flüssigkeit zwecks Verwendung desselben zur Papierleimung. Dieser

Klebstoff sei jedoch sehr dunkel gefärbt und werde daher von den Papierfabrikanten nicht gerne genommen; für feine Papiere sei er zu dunkel und für ordinäres Papier wegen des Verbrauches an leimgebenden Stoffen wieder zu theuer. Mitscherlich führte verschiedene Verbesserungen in dieser Hinsicht ein, kochte die Lauge mit Horn, Klauen und anderen thierischen Abfällen und erhielt dabei ein Product, welches er Keratingerbstoff nannte und ebenfalls zur Papierleimung verwendet wissen wollte. Nach Seidel sind die Resultate, welche damit erzielt wurden, bis jetzt nicht bekannt gemacht worden. Nach seinen neuesten Patenten setzt Mitscherlich seinem Keratingerbstoff übrigens auch noch Harz zu, um die Papiere leimfester zu machen. Übrigens haben nach Erklärung des Vortragenden auch Cross und Bevan thierischen Leim mit der Lauge behandelt und das Product für Leimungszwecke verwendet.

Ekman stellt aus der Flüssigkeit durch Aussalzen einen festen Körper dar, welchen er „Dextron“ nennt. Sein Patent wäre, wenn jemand ein Interesse daran hätte, wenn es also von praktischem Werthe wäre, leicht zu werfen, da schon vorher Lindsey und Tollens diesen Körper durch Aussalzen gewonnen und ihre Entdeckung veröffentlicht haben. Der Name „Dextron“ deutet darauf hin, wozu Ekman das Product verwenden will: als Dextrin-Ersatz. Seidel untersuchte dasselbe und erkannte es als verunreinigten ligninsulfosauren Kalk.

Zum Aussalzen verwendet Ekman Magnesiumsulfat; sein Dextron soll zu Appreturzwecken in der Zeugdruckerei und Zeugfärberei Verwendung finden, und zwar insbesondere für Stoffe, welche einen überseeischen Transport erfahren sollen. Praktiker haben dasselbe aber als unbrauchbar bezeichnet, und zwar insbesondere aus dem Grunde, weil die Farben durch das Dextron vollkommen verändert werden. Dasselbe reducirt nämlich die Farbstoffe, so insbesondere Methylenblau, Indulin, Safranöl u. a. Da die Praktiker eine Verdickung der Appretur wünschen, welche die Gewebe wohl beschwert, aber die Farben darauf nicht zerstört, so hat das Dextron selbstverständlich wenig oder keine Aussicht auf praktische Verwendung. Seidel untersuchte den Trockenrückstand eingehender und fand als dessen wichtigste Eigenschaft, dass er sehr stark reducirend wirke; derselbe sei geradezu ein ausgezeichnetes Reductionsmittel. Unwillkürlich hält man zuerst die schweflige Säure für das in solcher Weise wirkende Agens, aber erstens ist, wie bereits früher

betont wurde, der Gehalt der Lauge an schwefliger Säure sehr gering, und zweitens zeigt sich die starke Reductionswirkung auch dann noch, wenn man die Lauge durch Kochen mit verdünnten Säuren und Eindampfen frei von schwefliger Säure gemacht hat. Die stark reducirende Wirkung der Ablauge ist also der organischen Substanz in derselben zuzuschreiben. Die von schwefliger Säure freie Flüssigkeit reducirt Fehling'sche Lösung sofort, reducirt  $\text{Pb O}_2$ ,  $\text{Mn O}_2$ ,  $\text{K Mn O}_4$  und  $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$ . Von Chlorkalk, Chlor selbst und unterchlorigsauren Salzen werden die organischen Substanzen der Lauge oxydirt. Nitrokörper werden durch dieselben reducirt. Traubenzucker kann durch den Trockenrückstand in verschiedenen Processen ersetzt werden. Aus Dinitronaphtalin 1,5 wurde mit dem Trockenrückstand ganz ebenso wie mit Traubenzucker ein brauner Farbstoff erhalten. Seidel hat diesen Farbstoff versuchsweise zum Färben und Drucken verwendet. Dinitrophenylpropionsäure wird durch Sulfitablauge glatt in Indigo übergeführt, es sei jedoch keine Aussicht vorhanden, dadurch andere Körper zu verdrängen. Methylenblau wird durch Sulfitlauge farblos gemacht und erscheint nach darauffolgender Oxydation wieder blau.

Durch ein Gemisch von Sulfitlauge mit Natronlauge wird Indigo in Indigoweiss übergeführt. Seidel gründete auf diese Thatsache ein Verfahren, welchem er jedoch selbst keine technische Bedeutung zuerkennt; es wurde folgender Versuch im Grossen gemacht: Man reducirt in der Zeugdruckerei Marienthal Indigo mittels Sulfitlauge, Soda und Ätzkalk in grossen Mengen, dieses gelang jedoch nur in der Wärme, nicht in der Kälte. Man erwärmte die Flüssigkeit mittels Dampf auf  $72^\circ$  und es trat mit einem Schlag die Farbumwandlung (Indigoblau in Indigoweiss) ein. Die Küpe zeigte nun dieselbe goldgelbe Farbe wie andere Küpen und konnte ganz ebenso wie diese zu den gebräuchlichen Küpenfärbungen benutzt werden. Die Mängel dieses Verfahrens sind, dass man erwärmen müsse, dass man grosse Mengen von Lauge brauche und dass die Sulfitlaugeküpe nicht so lange haltbar sei, wie diejenige mit Zinkstaub.

Auch ein Indigodruckverfahren mittels Ablauge wurde versucht. Dasselbe gab ganz gute Töne und dunkle Drucke, hat jedoch ebenfalls keine Aussicht auf praktische Verwendung, da in den meisten Zeugdruckereien heute eine grosse Antipathie gegen Indigodruckverfahren herrsche, indem die modernen Kattunwaaren theure Druckverfahren nicht vertragen.

Seidel hat ausserdem ein Verfahren ausgearbeitet, die Ablauge zum Beizen von Schafwolle zu verwenden. Wie bereits bemerkt, enthält dieselbe vorzugsweise ligninsulfosauren Kalk, d. h. ein Salz einer organischen Säure, welche starke Reductionswirkungen zeigt. Diese Säure ist im Stande, die bisher gebräuchlichen Beizmittel, Milchsäure und Weinsteinsäure, zu ersetzen, indem hier dieselben Verhältnisse obwalten, wie z. B. bei Anwendung der Weinsäure. Unsere gebräuchlichen Beizmittel sind in erster Linie organisch-saure Salze und ausserdem Reductionsmittel. Unsere Ablauge, concentrirte Lauge, der Trockenrückstand, die Alkoholfällung, die Aussalzproducte und endlich der ligninsulfosaure Kalk beizen sämmtlich, der letztere als Hauptbestandtheil der genannten Producte erfüllt eben die oben genannten Bedingungen, er ist ein organisch-saures Salz und zugleich ein kräftiges Reductionsmittel.

Die in der Ablauge enthaltene schweflige Säure ist beim Beizen nicht, wie mancher glauben könnte, von Bedeutung, was sich daraus ergibt, dass die durch Eindampfen mit Salzsäure von der schwefligen Säure befreite Lauge ebenfalls sehr gut beizt, und dass ferner nicht alle Laugen gleich günstig wirken und gerade jene sich als schlecht erweisen, welche viel schweflige Säure enthalten. Chromsäure z. B. wird bei Anwesenheit von viel schwefliger Säure zu rasch reducirt und fällt ungleichmässig auf die Faser, wodurch die Färbung unegal wird.

Es zeigte sich, dass verschiedene Laugen verschieden beizen, eine Erscheinung, deren Ursache bisher noch nicht erforscht werden konnte. Am besten eigne sich daher nicht die ursprüngliche Ablauge, sondern ein Product, welches daraus nach einem bestimmten (vom Vortragenden nicht näher beschriebenen) Reinigungsverfahren hergestellt werde und unter dem Namen „Lignorosin“ jetzt bereits in den Handel kommt. Das betreffende Verfahren sei in einigen Staaten bereits patentirt,

Die Färbungen auf Wolle, welche mit Lignorosin gebeizt wurde, haben sich den übrigen Färbungen als gleichwerthig erwiesen. Die erwähnten Grundbedingungen sind ja dieselben. Ferner sei auch die Ausnutzung des Chromkalis eine viel bessere als bei Verwendung von Weinsteinsäure; während nämlich im letzteren Falle 40 Proc. des färbenden Materials verloren gehen, soll der Verlust bei Anwendung von Lignorosin fast Null sein. Milchsäure habe zwar auch sehr geringe Verluste, sie wirke aber zu rasch und lebhaft als Reductionsmittel, während die Lauge sehr langsam reducirt, wodurch

die Färbungen der Wolle sehr gleichmässig werden.

Vor Weinsteinsäure und vor der Milchsäure hat die Lauge ausser der grossen Billigkeit noch den Vortheil, dass die Farbnüancen bei gleicher Farbstoffmenge intensiver und lebhafter werden. Das Lebhafterwerden erklärt sich durch den Kalkgehalt des Präparates, indem eine Lackbildung eintritt, bei welcher bekanntlich der Kalk eine wesentliche Rolle spielt.

Die Praxis theilt ferner mit, dass die Echtheit der mit Lignorosin erzeugten Färbungen eine sehr grosse sei, weil die Reduction sehr langsam stattfindet. Auch die Walkechtheit sei sehr gross, Hutstumpen haben eine dreistündige saure Walke sehr gut ausgehalten.

Durch dieses Verfahren sei die Ablaugenfrage allerdings noch nicht gelöst. Der Vortragende wollte nur eine möglichst erschöpfende Übersicht geben über die verschiedenen Vorschläge und Versuche, wie man bisher getrachtet habe, die Ablauge unschädlich zu machen oder, wenn möglich, zu verwerthen. Insbesondere sei es nothwendig, die chemischen Eigenschaften unserer Lauge genau zu studiren, um auf Grund dieses Studiums dann neue Verwerthungsmethoden ausfindig machen zu können. Heute wäre es allerdings schon als ein Erfolg zu bezeichnen, wenn es gelänge, die Lauge ohne Kosten verschwinden zu machen, der technische Chemiker aber müsse sich bestreben, möglichst alle Abfallproducte wieder zu verwerthen, und so hofft denn der Vortragende, dass auch für die Sulfitablauge endlich eine praktische Verwerthung gefunden werden wird.

[Schluss folgt.]

### Elektrochemie.

Elektrischer Ofen für den ununterbrochenen Betrieb. Ch. S. Bradley (D.R.P. No. 98 708) verwendet ein um seine Achse 2 (Fig. 201 u. 202) drehbares Rad 1. Der Umfang des Rades hat eine ausgehöhlte halbrunde Form und ist in bestimmten Abständen mit auf einem Zapfen drehbaren Klappen 3, 3<sup>a</sup> versehen, deren vordere Enden eine Bohrung tragen zur Aufnahme der Eisenstifte 4, 4<sup>a</sup> der Platten 5, wodurch diese Platten an dem Umfang des Rades befestigt werden. Die Verbindungsstellen der einzelnen Abschnitte können mit dünnem Eisenblech bedeckt werden, um hierdurch ein Herausfallen des gepulverten Materials zu verhindern. Zweckmässig erhält das Rad einen Durchmesser