

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1900. Heft 52.

Ueber die Sulfitecelluloseablaage.

(Nachtrag.)

Von Dr. Heinrich Seidel, Wien.

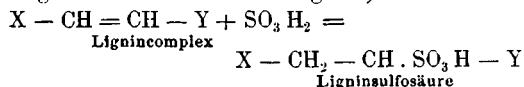
Ich habe in meiner letzten Abhandlung¹⁾ den Satz ausgesprochen und begründet, dass die Ligninsubstanz des Holzes aus

ca. 64 Proc. Kohlenstoff
- 6 - Wasserstoff und
- 30 - Sauerstoff

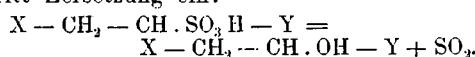
bestehe.

Diese Daten ergaben sich durch Berechnung aus verschiedenen Analysen von Ligninsulfosäuren mit von einander abweichendem Schwefelgehalte dadurch, dass ich calculirte, daraus nach Abzug des Werthes für SO₂, die Zusammensetzung des Lignins zu erhalten. Ich möchte diesen Satz heute weiter begründen und nochmals betonen, dass ich die erwähnte Zusammensetzung jenem Lignin zuschreibe, das aus Ablaugen regenerirbar ist. Dieses Lignin muss sich von dem originären Lignin des Holzes mindestens durch den Mehrgehalt einer Hydroxylgruppe unterscheiden.

Ich nehme an, dass die Lösung des Lignins im Holze durch schweflige Säure in folgender Weise vor sich geht²⁾:



Beim Erhitzen unter höherem Druck tritt Zersetzung ein:



Diese Zersetzung ist, nebenbei gesagt, der Grund, weshalb man Calcium-Sulfiteablaage nicht, wie dies mit den Ablaugen der Sulfatstofffabrikation angängig ist, im Dampfkessel bei höherem Druck eindampfen darf. Man erhält sonst die Hälfte des organisch gebundenen Schwefels als schweflige Säure; ein alkalisches Eindampfen unter höherem Druck ist aus dem Grunde unzuständig, weil sich in diesem Falle unlösliches Calciummonosulfat ausscheidet. Kalkbisulfit-

¹⁾ Diese Zeitschrift 1900, Heft 38.

²⁾ P. Klason publicirt soeben in „E. Kirchner, Das Papier“, III. B. und C. Zellstoff S. 138 ff. eine ähnliche Erklärung des Proesses. Bezuglich der Priorität verweise ich auf meine früher erschienenen Abhandlungen.

ablaugen lassen sich daher ohne Zersetzung des Ligninsulfonates nur bei verniedertem, oder bei Atmosphärendruck oder höchstens bei dem einer Temperatur von 100—115° C. entsprechenden Drucke verdampfen.

Die Regeneration des Lignins aus verdünnten Lösungen der Ligninsulfosäure findet übrigens langsam und in sehr geringen Mengen schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Wenn man Sulfitlauge schwach alkalisch macht und einige Tage stehen lässt, so beobachtet man stets eine Reversion der Reaction, welche dann neutral oder gar wieder schwach sauer ist. Die Vorsichtsmaassregeln, die daher beim Verdampfen von Sulfitlaugen anzuwenden sind, ergeben sich aus dem Gesagten von selbst.

Meine Ansicht von der Zusammensetzung des Lignins hat eine neue Stütze durch eine Publication Klason's erhalten³⁾. Nach diesem Forscher hat die Hauptsubstanz der Sulfitablaage, der ligninsulfosaure Kalk, die Zusammensetzung C₁₈H₁₉O₈S Ca_{1/2}. Dies entspricht folgender prozentischer Zusammensetzung der Ligninsulfosäure:

C	54,54	Proc.
H	5,55	-
O	32,32	-
S	8,08	-

Nach Abzug des Werthes für SO₂ hat das regenerirte Lignin folgende Zusammensetzung:

C	65,06	Proc.
H	6,02	-
O	28,91	-

Diese Zahlen stimmen sehr genau überein mit jenen, die aus den Analysen der Ligninsulfosäuren von Lindsey & Tollen⁴⁾, Seidel und Seidel & Hanak von mir⁵⁾ berechnet wurden.

Im Mittel berechnet sich demnach, wenn ich die stark differirenden Zahlen von Streeb⁵⁾ vernachlässige, für die Zusammensetzung des Lignins:

C	64,54	Proc.
H	6,41	-
O	29,06	-

Auch aus den Heizwerthbestimmungen ergiebt sich, dass die Zusammensetzung des Lignins, oder genauer gesagt, des cellulose-

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Diese Zeitschrift 1900, Heft 38.

⁵⁾ loc. cit.

freien Restes der Holzsubstanz, eher meinen Angaben entspricht als der Zusammensetzung, die für das Lignin bisher angenommen wurde. Wenn man im Fichtenholze einen Cellulosegehalt von 48 Proc. annimmt, so ist der Heizwerth des Lignins (Cellulose = 4188 W.E.) 5904 W.E. Aus meinen Angaben berechnet sich aber unter Zugrundelegung der Dulong'schen Formel ein Heizwerth von 6173 W.E. für das aus ligninsulfosaurem Kalk regenerierte Lignin.

Ich kann mir nicht verhehlen, dass die Berechnungen aus dem Heizwerth des Holzes wenig beweisen, da die Angaben über Cellulosegehalt der Hölzer variieren und auch die Dulong'sche Formel von der Praxis abweichende Resultate ergibt, möchte aber doch auch auf diese Möglichkeit, Licht in die Zusammensetzung des „Lignins“ zu bringen, hingewiesen haben.

Um auch den technologischen Theil meiner letzten Abhandlung zu ergänzen, theile ich mit, dass das Dorenfeldt'sche Verfahren zur Ausnutzung des Heizwerthes der Sulfitablaage unter gleichzeitiger Regeneration des Schwefels tatsächlich seit kurzer Zeit in der Cellulosefabrik Wolfach ausgeübt wird und, soweit mir berichtet ist, gut funktionirt.

Vom Standpunkte der Theorie ist die Combination des Dorenfeldt'schen Verfahrens eine sehr glückliche, und es ist zu erwarten, dass bei technisch höchst vollkommener Apparatur die Frage der kostengünstigen Vernichtung der Sulfitablaage nicht mehr lange als ungelöst betrachtet werden darf.

Apparat zur Entwicklung von trockenem Salzsäuregas. Von A. Gwiggnner.

Ein Apparat zur Erzeugung von Chlorwasserstoffgas aus Chlorammon und concentrirter Schwefelsäure wurde zuerst von L. L. de Koningk angegeben. Eine Modification dieses Apparates beschrieb R. Wollny. Bei Anwendung desselben stellten sich aber verschiedene Übelstände ein, welche zur Construction des nebenstehend abgebildeten Apparates führten. Der etwa 200 ccm fassende, absichtlich schlank gehaltene Scheidetrichter enthält concentrirte, chemisch reine Schwefelsäure und endet im Entwicklungsgefäss in eine 2 mm starke, seitlich gebogene Ausflussspitze; durch Drehen des Trichters kann der Ausfluss der Säure auf immer neue Partien des Chlorammons bewirkt werden. Das 10 cm weite cylindrische Entwicklungsgefäss hat

in der 7 cm weiten Öffnung eine Glaskappe mit Tubus für den eingeschliffenen Säuretrichter und seitlichem Gasableitungsrohr mit Hahn. Unten endet der Entwicklungscylinder konisch zulaufend in eine etwa 15 mm weite und 12 cm lange Röhre. Im konischen Theile befinden sich Stücke von Glasröhren, auf welche der Salmiak in möglichst grossen Stücken eingebracht wird. Der Chlorammonbehälter ist in das Abfallsäuregefäß eingeschliffen und ragt mit seinem Röhrenende ungefähr 10 cm in ein 25 mm weites, am Boden aufgeschmolzenes Glaszyllinderchen, welches, gefüllt mit der abfallenden Ammoniumsulfatlösung, gleichzeitig den Druck des entwickelten Chlorwasserstoffgases regulirt.



Fig. 1.

Die seitlich angeschmolzene Glasröhre des Untersatzgefäßes wird behufs Absorption des Chlorwasserstoffgases aus der Sulfatlösung mit einer mit Wasser beschickten Waschflasche verbunden.

Der Apparat hat sich bei einer nunmehr zweijährigen Verwendung im Hüttlaboratorium sowohl bei zahlreichen Arsenbestimmungen nach dem Destillationsverfahren wie bei anderen analytischen Operationen ausserordentlich bewährt. Die Vortheile dieses nach bekannten Prinzipien zusammengestellten Apparates sind die Möglichkeit einer raschen und reinlichen Füllung, einer vorzüglichen Ausnützung der Säure und regelmässiger Gang