

viel flotter. Aus den zur Orientierung ausgeführten Untersuchungen über den Gehalt an Pektinstoffen ist noch nicht viel zu entnehmen, sie sollen daher fortgesetzt werden. Nach den bei der praktischen Gelee- und Marmeladenfabrikation gemachten Erfahrungen soll der Gehalt der Obstsorten an gelatinierenden Stoffen (Pektinstoffen) bei der Reife abnehmen. Die Prüfung auf Weinsäure ergab, daß diese für die Weintrauben charakteristische Säure sich mit Sicherheit nur in roten Johannisbeeren, Stachelbeeren und Preiselbeeren nachweisen ließ. Ihre Menge war sehr gering und betrug 0,041—0,056 g in 100 ccm Most. Die Weinsäure scheint mithin nur in den Weintrauben eine wichtige Rolle zu spielen. Saccharose wurde in Äpfeln und Birnen stets gefunden; bei den Pfirsichen scheint die Saccharose sogar den Invertzucker zu überwiegen. Auch in schwarzen Johannisbeeren, Sauerkirschen, Maulbeeren, Morellen, Schlehen wurde Saccharose gefunden. — Bezüglich der Schädlichkeit unreifen Obstes gelangten R. Otto und W. Kinzel<sup>40)</sup> auf Grund eingehender physiologischer und chemischer Untersuchungen zu folgenden Ergebnissen: 1. Obwohl ein reichlicher, hastiger Genuß unreifen rohen Obstes bei manchen Personen, besonders Kindern, bisweilen schädlich gewirkt hat, ist diese Schädlichkeit im allgemeinen keine so große, wie gewöhnlich angenommen wird. Die Widerstandsfähigkeit des menschlichen Organismus gegen eine etwaige schädliche Einwirkung ist sehr verschieden und individuell. Unreifes Obst in gekochtem Zustande kann durchgängig als so gut wie unschädlich gelten. 2. Die Schädlichkeit des unreifen rohen Obstes beruht nicht auf einem oder mehreren an und für sich schädlich wirkenden chemischen Bestandteilen der Früchte. 3. Eine der Hauptursachen für die zuweilen hervorgerufenen Verdauungsstörungen ist wohl darin zu suchen, daß im Verein mit dem noch festen und schwer angreifbaren Zellengerüst das Mengenverhältnis der einzelnen chemischen Bestandteile ein anderes und dem Magen ungewohntes ist. 4. Für die Schädlichkeit kommen jedoch noch andere Faktoren in Betracht. Namentlich ist durch weitere Untersuchungen zu ermitteln, inwieweit bakteriologische Vorgänge bei den bisher beobachteten Verdauungsstörungen mitgewirkt haben. 5. Nach

den bisherigen Untersuchungen scheint es nicht gerechtfertigt zu sein, unreifes Obst vom Markte auszuschließen. (Schluß folgt.)

## Die Gewinnung von Strohzellstoff nach dem Sulfitverfahren.

Von Dr. R. DIETZ-Dresden.\*)

(Eingeg. d. 27./3. 1905.)

Der Strohstoff ist nächst den Hadern der wertvollste Rohstoff zur Papierfabrikation, da die Faser des Strohes wegen ihrer größeren Feinheit und ihrer hervorragenden Weichheit ein viel besseres Papier liefert wie der Sulfitstoff aus Holz. Hofmann schreibt darüber in seinem Handbuch der Papierfabrikation: „Dem Strohstoff kommt zustatten, daß er Eigenschaften besitzt, die den anderen Zellfasern abgehen, daß er vermöge seiner feinen Fasern die Poren oder Zwischenräume des Papiers füllt, dasselbe geschlossener, dichter und feiner macht und ihm einen rasselnden Klang und harten Griff gibt. Da er außerdem zu hoher Weiße gebracht werden kann, so findet er seine Hauptverwendung als Zusatz für feine und feinste Papiere“.

Diese Tatsache, daß der Strohstoff noch heute ein sehr geschätztes Rohprodukt liefert, worauf die Papierindustrie nicht verzichten kann, war die Veranlassung, zweckmäßigere Gewinnungsmethoden ausfindig zu machen, als die heute übliche Methode des Kochens mittels Natronlauge. Schreibt doch Hofmann: „In dem Wettbewerb mit den aus Holz dargestellten Zellstoffen kann sich Strohstoff nur behaupten, wo bei seiner Herstellung alle Verbesserungen eingeführt und dadurch die Kosten vermindert werden“.

Eine ganze Reihe Patente sind auf neue Verfahren erteilt, von denen nur diejenigen von Admanson, Böhm, Bühler und Schacht genannt sein sollen.

Admanson behandelt Stroh mit Benzin, Erdöl usw. unter Druck.

Böhm kocht mit Essigsäure und darauf mit Natronlauge.

Bühler verwendet aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenol, Teeröl usw., und Schacht behandelt Stroh mit so viel Natronlauge um die Silikate aufzuschließen, und kocht dann mit Natriumsulfit und Thiosulfat.

Von einer technischen Anwendung der genannten Verfahren ist nichts bekannt geworden.

<sup>40)</sup> Landwirtsch. Versuchsstationen 59, 217 bis 251. Chem. Centralbl. 1904, I, 204.

\*) Auszug aus der Habilitationsschrift des Verfassers.

Eine aussichtsvolle Verbilligung der Gewinnung von Strohzellulose würde wohl nur darin bestehen, das bewährte Mitscherlich'sche Verfahren auf Stroh zu übertragen.

In nachstehender Arbeit will ich meine Versuche nach dieser Richtung hin mitteilen und hoffe zu zeigen, daß es wohl möglich ist, nach dem Sulfitverfahren einen Strohzellstoff zu gewinnen, der dem mittels des Natronverfahrens hergestellten völlig ebenbürtig ist.

Um einen Anhaltspunkt zu haben, welche Ausbeuten an Zellulose bei meinen späteren Versuchen gewonnen wurden, mußte erst mein Material einer analytischen Untersuchung unterworfen werden, da die vorhandenen Angaben über den Gehalt des Strohes an reiner Faser weit auseinander gehen.

Die Bestimmung wurde nach verschiedenen Methoden ausgeführt, wobei sich die Weendersche Methode nach der Vorschrift der Vereinbarungen zur Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel am besten bewährte. Der Gehalt an reiner Faser betrug 43,8%.

Eine Anwendung von schwefliger Säure bezüglich Calciumbisulfit zur analytischen Bestimmung der Zellulose ist öfter in Vorschlag gebracht worden. Counceler<sup>1)</sup> erhitzte Holz, bei dem Versuche die Müllersche Methode zu verbessern, mit Calciumbisulfitlauge von 8° Bé. 4—8 Stunden auf 110—140° im Rohr und ließ darauf die Behandlung mit Brom folgen. Er kam zwar schneller zum Ziel der vollständigen Aufschließung, erhielt aber zu niedrige Zahlen, eine Tatsache, die ich bei den später zu beschreibenden Versuchen bestätigt fand.

Klason gibt in seinem auf dem V. internationalen Kongreß für angew. Chemie gehaltenen Vortrage an, daß er als Zellulose das verstanden haben wolle, was bei einer Behandlung des Holzes von einer Calcium- oder Magnesiumbisulfitlösung bestimmter Stärke beim Erhitzen auf 108° während 24 Stunden nicht in Lösung gegangen ist.

Auch Frank spricht in einem auf der 59. Versammlung der Naturforscher und Ärzte gehaltenen Vortrage über die Verwendung der schwefligen Säure zur Bestimmung der Zellulose und gibt an, daß Kellner mit dieser Methode Erfolge erzielt hat zur Darstellung von Zellulose aus Stroh.

Ich habe keine weiteren Angaben darüber in der Literatur gefunden, und auf eine persönliche Anfrage teilte mir Herr Prof. Frank

mit, daß er eine kieselsäurehaltige Zellulose erhalten habe. Auch Tollens gibt in seinem kurzen Lehrbuch der Kohlehydrate bei Darstellung reiner Zellulose an, daß die gewonnene Rohzellulose meist kieselsäurehaltig und einer nachträglichen Behandlung mit Flußsäure zu unterwerfen sei, um zu reiner Substanz zu gelangen. Es ist klar, daß die Kieselsäure durch eine Behandlung mit sauren Lösungsmitteln außer Fluorwasserstoff nicht entfernt werden kann. Die in den Zellen fein verteilte Kieselsäure, nach Witt wahrscheinlich in organischer Verbindung vorhanden, die dem Halm seine Starrheit verleiht, bleibt auch nach der Isolation der Zellfaser in derselben, wodurch sie ihre Steifheit behält. Diese Rohfaser bildet also keineswegs ein zur Papierfabrikation geeignetes Material. Es wäre vielleicht möglich gewesen, die erhaltene Rohzellulose nach Tollens mit Flußsäure auszuziehen. Aber die mit Sulfitlauge aus Stroh erhaltene Rohfaser ist nach meinen Erfahrungen nicht nur kieselsäurehaltig, sondern nie vollkommen aufgeschlossen. Die Kieselsäure verhindert offenbar das Eindringen in die Faser und beeinträchtigt die Wirksamkeit der Lauge. Eine vollständige Lösung der inkrustierenden Substanzen ist nicht eingetreten.

In dem Patent von Tilgmann 1867 (Darstellung von Zellulose mit Sulfitlauge) ist zwar auch neben Holz auch Stroh genannt, es ist aber von einer fabrikmäßigen Herstellung von Strohzellulose zur Papierfabrikation nichts bekannt geworden. So schreibt Ost noch in seinem 1898 erschienenen Lehrbuch der techn. Chemie: „Das Sulfitverfahren ist für Stroh wegen seines hohen Kieselsäuregehalts überhaupt nicht anwendbar“. Es ist daher bis jetzt nur möglich, Stroh nach dem Natronverfahren zu einer für die Papierfabrikation geeigneten Rohfaser zu verarbeiten, da dabei die Kieselsäure in Lösung geht.

Um nun zu einer brauchbaren Methode zur Gewinnung von Zellulose aus Stroh mittels des Sulfitverfahrens zu gelangen, habe ich den Gedanken verfolgt, Stroh einer Vorbehandlung mit Flußsäure zu unterwerfen, und darauf den Aufschluß mittels Sulfitlauge folgen zu lassen.

Um die Wirkung der Flußsäure zu verfolgen, war es nötig, mein Ausgangsmaterial auf den Gehalt an Kieselsäure zu untersuchen. Die Bestimmung derselben in den verschiedenen Strohsorten wurde so ausgeführt, daß 20 g des zu Häcksel geschnittenen Strohes verascht und aus der Asche nach der gewöhnlichen Methode durch Auf-

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 24, 368.

schließen mit Soda und Abdampfen mit Salzsäure die Kieselsäure abgeschieden wurde

Es ergaben:

Gerste 6,2% Asche und 3,7% Kieselsäure;  
Hafer 4,1% Asche und 1,5% Kieselsäure;  
Roggen 3,6% Asche und 1,5% Kieselsäure;  
Weizen 4,5% Asche und 2,7% Kieselsäure.

Zur Feststellung, welche Mengen Flußsäure nötig sind, um dem Stroh die Kieselsäure zu entziehen, wurde eine Reihe Versuche angestellt, bei welchen das Stroh der Einwirkung von Flußsäure verschiedener Konzentration während eines wechselnden Zeitraums ausgesetzt blieb.

Zum Aufschluß wurde Roggenstroh in Häckselform mit der Flußsäure durchtränkt bei Zimmertemperatur, eine bestimmte Zeit stehen gelassen, dann gut ausgewaschen, abgepreßt und getrocknet. Zur Bestimmung der nun noch vorhandenen  $\text{SiO}_2$  wurden 20 g des ausgelaugten Strohes angewandt.

Folgende Tabelle zeigt die gefundenen Werte:

Konzentration der Flußsäure in %	Dauer der Einwirkung in Stunden	Gehalt an Asche in %	Gehalt an $\text{SiO}_2$ in %
—	—	3,6	1,57
5	24	0,53	0,027
2,5	60	0,45	0,015
0,5	48	0,41	0,042
0,5	24	0,43	0,033
0,5	12	0,43	0,033
0,5	6	0,46	0,058
0,5	3	0,47	0,045
0,5	1	0,90	0,086

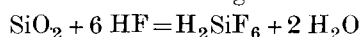
Aus diesen Versuchen geht hervor, daß eine dreistündige Behandlung des Häckselfs mit  $1\frac{1}{2}\%$ iger Flußsäure bei gewöhnlicher Temperatur vollauf genügt, um das Stroh so gut wie kieselsäurefrei zu machen. Eine vollständige Entkieselung scheint aber nicht möglich zu sein, denn selbst bei Anwendung  $5\%$ iger Säure verbleibt immer noch ein Rest darin.

Ein Versuch, noch schneller zum Ziel zu gelangen, ließ erkennen, daß selbst eine einstündige Einwirkung genügt, wenn man sie bei  $100^\circ$  vornimmt. Es betrug dabei der Aschegehalt 0,43%, der Kieselsäuregehalt 0,047%.

Immerhin dürfte eine Auslaugung bei gewöhnlicher Temperatur in den meisten Fällen vorzuziehen sein aus Gründen der Sparsamkeit. Der Bedarf an Fluorwasserstoff entspricht etwa der theoretischen Menge. Man muß ungefähr die sechsfache Menge Flüssigkeit anwenden vom Gewichte des Strohes, um es vollständig durchtränken zu können, d. h. also bei Verwendung einer Säure mit einem Gehalt von 0,5% HF

3 Teile Fluorwasserstoff auf 100 Teile Stroh.

Da nach der Gleichung



auf 60 g Kieselsäure 120 g Flußsäure kommen, und der Gehalt des Strohes  $1\frac{1}{2}\%$  beträgt, so entspricht dies der Theorie. Es hat sich bei den Versuchen, Gerste, Hafer und Weizen zu entkieseln, tatsächlich herausgestellt, daß für Gerste und Weizen mit ihrem höheren Gehalt an  $\text{SiO}_2$  eine größere Menge Flußsäure vonnöten ist, um sie kieselsäurefrei zu machen. Immer aber genügte die berechnete Menge HF, entweder durch Anwendung stärkerer Säure, bei Weizen einer  $1\%$ igen, bei Gerste einer  $1,25\%$ igen Lösung, oder durch entsprechend vermehrte Menge Flüssigkeit der  $\frac{1}{2}\%$ igen Säure.

Über die Schädlichkeit der beim Behandeln des Strohes mit Flußsäure entstehenden Ablauge für die Fische sind einige Versuche gemacht worden, um festzustellen, welchen Verdünnungsgrad die Lauge haben mußte, damit Fische noch darin leben blieben. Es hat sich ergeben, daß eine Verdünnung von 1 : 70 erforderlich war, d. i. also 100 kg Stroh, welche 6 hl Lauge geben, benötigen 420 hl Wasser.

Danach kann die Lauge selbst von kleinen Flüssen ohne Schaden für ihren Fischbestand aufgenommen werden.

Ganz ohne Bedenken läßt sich selbst die konzentrierte Lauge auch noch kleineren Wasserläufen zuleiten, wenn sie mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und geklärt worden ist.

Das zu den folgenden Versuchen, dem Kochen mit Sulfitlauge, verwendete Stroh war so weit ausgelaugt, daß der Gehalt 0,05% Kieselsäure nicht überstieg. Die Herstellung der Sulfitlauge geschah in einfachster Weise durch Einleiten von schwefeliger Säure in so verdünnte Kalkmilch, daß vollständige Lösung eintrat, und der Gehalt an freier schwefeliger Säure den gewünschten Grad erreicht hatte. Die Menge an schwefeliger Säure wurde nach dem Verfahren von Höhn durch Titration mit Jod und Natronlauge bestimmt.

Ausgehend von dem Gedanken, daß die Inkrustationen des Strohes von gleicher Art wie diejenigen des Holzes sind, fand eine Lauge zum Kochen Verwendung, welche dieselbe Zusammensetzung hatte, wie die, welche von Mitscherlich als die geeignetste angegeben wird. Die gleiche Lauge wird von vielen Praktikern empfohlen, und wird mit nur geringen Schwankungen im Gehalt an schwefeliger Säure und in dem Verhältnis von

gebundener und freier Säure, je nach dem zu verkochenden Material, allgemein in der Technik angewandt.

Es ist dies eine Lösung, welche 3,6% gesamtschweflige Säure, 2,4% freie und 1,2% gebundene Säure enthält.

Das Kochen geschah in einem Autoklaven. Um einer Verunreinigung des Strohmaterials vorzubeugen, war ein Porzellengefäß eingesetzt. Dasselbe war mit einem Deckel geschlossen, welcher mittels eines Gummistopfens durch die Haube des Autoklaven aufgedreht wurde. Eine besondere Sorgfalt des Verschlusses brauchte nicht angestrebt werden, da in dem Autoklaven selbst Lauge derselben Konzentration wie die zum Aufschluß benutzte, erhitzt wurde, ein Entweichen von  $\text{SO}_2$  aus dem Reaktionsgefäß also nicht zu befürchten war.

Hinsichtlich der Prüfung des gewonnenen Stoffes auf seine Brauchbarkeit mußte ich mich auf zwei Methoden beschränken. Da es bei einem Rohstoff für die Papierfabrikation weniger auf absolute Reinheit der Zellulose ankommt, als hauptsächlich auf die Länge, Biegsamkeit, Erhaltung und möglichste Isolation der Zellfaser, so ist die maßgebendste Art der Untersuchung für die Güte der Rohfaser die, aus derselben Papier herzustellen und dieses dann den bekannten Prüfungsmethoden zu unterwerfen. Es mußte aber hiervon abgesehen werden, einesteiis wegen der geringen Mengen des erhaltenen Rohmaterials, andernteils weil es anzunehmen war, daß ein ohne maschinellen Betrieb in kleinerem Maßstabe hergestelltes Papier nie einem den wirklichen Verhältnissen entsprechend bereiteten gleichkommen konnte.

Die Prüfung geschah daher durch die mikroskopische Prüfung über den Erhaltungszustand der Faser und durch Färbung der mikroskopischen Präparate zur Feststellung des Gehalts an Lignin. Zu diesem Zwecke wurden die bekannten Reagenzien: Phloroglucin, Chlorzinkjod, Malachitgrün und Rosanilin angewandt. Bei beiden Arten der Prüfung lagen zwei Vergleichsobjekte vor, erstens eine von mir selbst aus meinem Strohmaterial nach dem Natronverfahren hergestellte Faser, zweitens ein aus einer Fabrik bezogenes Produkt.

Die Kochzeit für Holz beträgt nach der Mitscherlichschen Vorschrift bei langsamem Steigen bis auf 4 Atmosphären gewöhnlich bis zu 30 Stunden. Die Temperatur steigt dabei von 108 auf 118°. Bei meinem ersten Versuch wählte ich ähnliche Verhältnisse.

40 g Stroh mit 350 g Lauge wurden innerhalb 24 Stunden langsam auf 4 $\frac{1}{2}$  Atmosphären gebracht, die Lauge roch nach dem Öffnen noch stark nach schwefliger Säure, und das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt war schleimig, infolgedessen kaum auswaschbar und nur mit großen Mengen Chlor einigermaßen zu entfärben. Offenbar war eine tiefgehende Zersetzung eingetreten.

Es wurde daher bei dem zweiten Versuche die Kochzeit auf 6 Stunden bei 4 Atmosphären beschränkt. Auch hier waren noch große Mengen überschüssiger schwefliger Säure vorhanden, das Produkt dunkelbraun und nach dem Auslaugen mit Wasser schwer zu bleichen.

Bei einer weiteren Kochung wurde die Zeit auf 4 Stunden bei 4 Atmosphären verkürzt. Die Lauge enthielt noch viel schweflige Säure. Das Produkt war hellbraun, gut auswaschbar und leicht zu entfärben. Unter dem Mikroskop war eine Zersetzung der Faser nicht wahrnehmbar. Die Färbungen mit oben genannten Reagenzien ließen erkennen, daß nur geringe Mengen Lignin darin zurückgeblieben waren.

Wenn auch bei dem letzten Versuche der erhaltene Stoff schon die gewünschten Eigenschaften besaß, so war doch leicht zu erkennen, daß wie bei den ersten beiden Proben, die Menge schwefliger Säure eine viel zu große war, wodurch einesteiis die Gefahr der Kohlung bei nicht genau eingehaltener Kochzeit eine hohe war, andernteils ein unnützer Verbrauch an Materialien stattfand. Es wurde daher eine verdünntere Lauge hergestellt mit einem Gesamtgehalt von 2,5% schwefliger Säure und mit dieser eine Reihe Kochungen ausgeführt. Es stellte sich dabei heraus, daß man sowohl bei länger anhaltender Kochzeit als bei erhöhtem Druck nie eine vollständige Isolierung der Faser erreichte. Es gelangte daher wieder Lauge der früheren Konzentration zur Verwendung und es wurde durch Verminderung des Volumens Flüssigkeit gegenüber dem Stroh und durch Kochungen bei wechselnd hohen Drucken während verschiedenen Zeiten die erforderliche Menge schwefliger Säure ermittelt, die einen vollständigen Aufschluß der inkrustierenden Substanzen bewirkte, ohne die Faser selbst anzugreifen. Aus diesen Versuchen hat sich ergeben, daß zur Erzielung eines guten, den gestellten Anforderungen vollkommen entsprechenden Stoffes das Verhältnis von ca. 4 $\frac{1}{2}$  Teilen Lauge von 3,5 bis 3,6% gesamtschwefliger Säure wie oben angegeben auf ein Teil Stroh am zweckmäßigsten und geeignetsten ist. Es ist hierbei nur nötig, das Stroh durch Einpressen

auf ein kleineres Volumen zu bringen, um es ganz mit Lauge bedecken zu können.

Man erhält gleichwertige Produkte, wenn man entweder bei niedrigerem Druck längere Zeit oder bei höherem kürzere kocht. So wurde bei einer Kochung von 40 g Stroh, die mit 170 g Lauge innerhalb einer Stunde auf  $3\frac{1}{2}$  Atm. gebracht und hierbei 3 Stunden gehalten wurden, ein ebenso guter Stoff erhalten, wie bei einer Kochung von 40 g Stroh, die mit 170 g Lauge in derselben Zeit auf  $4\frac{1}{2}$  Atm. gebracht und 2 Stunden dabei gehalten wurden. Das Thermometer zeigte im ersten Falle 128°, im zweiten 136°.

Die auf diese Weise erhaltene Rohfaser zeigte unter dem Mikroskop vollständig das gleiche Bild wie die Vergleichsobjekte, die Fasern waren als gut isolierte Zellen zu erkennen und erschienen vollkommen erhalten. Die Färbungen deuteten kaum noch Spuren von Lignin an.

Die so gegebenen Verhältnisse, Menge der Lauge zum Gewicht Stroh, Kochzeit und Druck könnten als Norm dienen zur Fabrikation der Faser im Großen. Es wird sich aber empfehlen, ebenso zu verfahren, wie Mitscherlich für den Holzkochprozeß angegeben, d. h. die Kochung bis zu einem gewissen Punkt auszudehnen, welcher dadurch festgelegt ist, daß nur noch eine bestimmte Menge freier schwefliger Säure vorhanden ist. Es wird deshalb während der Kochung die Lauge auf ihren Gehalt geprüft, und wenn der gewünschte Punkt erreicht ist, diese unterbrochen.

Um auch für die Strohkochung einen gleichen Anhaltspunkt zu geben, wurde die bei den letzten Versuchen erhaltene Lauge nach beendeter Kochung untersucht und die Menge noch vorhandener, unverbrauchter schwefliger Säure festgestellt. Dies geschah durch Titration mit Jod. Bei einigermaßen schnellem Arbeiten läßt sich leicht erkennen, wann die Reaktion der noch nicht in organische Verbindungen übergegangenen schwefligen Säure beendet ist. Der Endgehalt der Lauge betrug im Mittel bei mehreren Versuche 0,15%  $\text{SO}_2$ .

Die Ausbeute an erhaltener Zellulose betrug annähernd 42%, d. i. ca. 2% weniger, als durch die analytischen Methoden festgestellt worden ist. Wie erwähnt, hat C o u n c l e r schon nachgewiesen, daß er bei der Vorbehandlung von Holz mit Sulfitlauge niedrige Zahlen für den Gehalt an Zellulose erhielt.

Um aufzuklären, ob schweflige Säure die Zellulosefaser angreift oder in Lösung bringt, wurde getrocknete Verbandwolle, die all-

gemein wohl als reine Zellulose gilt, der Kochung mit Sulfitlauge in gleicher Weise wie das Stroh ausgesetzt. Es stellte sich dabei heraus, daß auch hierbei ein Verlust eintrat, der ca. 1,5% betrug. Die dabei resultierende Faser war unter dem Mikroskop nicht sichtbar angegriffen. Es war also etwas in Lösung gegangen, ohne daß ein Zerfall der Faser zu erkennen war. Der Versuch wurde nun sowohl mit der schon einmal behandelten Baumwolle als auch mit dem aus Stroh erhaltenen reinen Zellstoff wiederholt. Hierbei konnte eine merkliche Abnahme der angewendeten Substanz nicht nachgewiesen werden. Bei einer während 20 Stunden bei  $3\frac{1}{2}$  Atmosphären unterhaltenen Kochung von Stroh war die Ausbeute an Zellstoff nicht unter 41,6% gesunken, d. h. nur 0,4% weniger als bei dem in 5 Stunden beendigten Verfahren.

Es scheint danach, daß reine Zellulose durch schweflige Säure bei einem  $3\frac{1}{2}$  Atmosphären nicht übersteigenden Druck oder 128° nicht angegriffen wird, daß aber die Substanzen, welche allgemein als reine Zellulose angesehen werden, immer noch lösliche Körper enthalten, die bei der Analyse durch Verbrennung der Zellulose entsprechende Werte liefern, aber vielleicht doch noch anders zusammengesetzt sind.

Das Bleichen des erhaltenen Rohstoffs geschah nach der in der Technik üblichen Methode mittels Chlorkalks. Der nach dem Natronverfahren gewonnene Rohstoff wird mit 16–30% seines Gewichts Chlorkalk, mit einem Gehalt von 33% wirksamem Cl, der nach dem Sulfitprozeß erhaltene Holzstoff mit 12–22% seines Gewichts Chlorkalk gleicher Stärke gebleicht. Es hat sich eine zweimalige Behandlung mit schwächeren Lösungen besser bewährt, als eine einmalige kräftige Oxydation.

Im gleichen Sinne wurde hier verfahren, und zwar kamen auf 10 g Rohstoff bei der ersten Behandlung 300 ccm einer Chlorkalklösung, welche 0,3% wirksames Cl enthielt, zur Anwendung. Die Einwirkung wurde, wie gebräuchlich, durch Zufügen von Salzsäure verstärkt und während 15 Minuten unterhalten. Darauf folgte eine Nachbleiche mit 300 ccm einer Lösung mit einem Gehalt von 0,15% wirksamem Cl während 10 Minuten. Die hier angewandte Menge Cl auf 33%igen Chlorkalk umgerechnet, gibt  $0,45 \times 3 = 1,35$  g Cl, d. h. 13,5% vom verwendeten Rohstoff, eine Menge also, welche sich in den untersten Grenzen des in der Technik gebrauchten Chlorkalks hält.

Eine große Rolle bei der Holzzellulosefabrikation spielt die Ablauge. In Anbetracht

der analogen Zusammensetzung der Ablauge von Stroh mit derjenigen von Holz sind wohl alle Methoden der Vernichtung oder Verwertung der Holzzelluloseablauge ohne weiteres auch auf die Strohablauge zu übertragen. Von den vielen Verfahren, die bekannt geworden sind, haben sich nur dasjenige von Dorenfeldt und dasjenige von Frank bewährt. Die Methode von Dorenfeldt, die eingedickte Lauge zu verbrennen, zugrunde legend, wurde die Strohablauge auf ihren Heizwert hin untersucht.

Die Rohablauge hinterläßt beim Verdampfen einen Trockenrückstand von 13%, welcher 12% Asche gibt. Der Trockenrückstand im H e m p e l s c h e n Kalorimeter verbrannt, ergab einen Heizwert von rund 2700 Kalorien. Eine rohe Berechnung ergibt, daß zwar kein Gewinn erzielt wird, die Vernichtung aber mit wenig Kosten verknüpft ist.

Auf 100 kg Zellstoff erhält man rund 1000 kg Lauge mit 130 kg Trockensubstanz; es sind also 870 kg Wasser zu verdampfen.

Nimmt man die Temperatur der ausfließenden Lauge mit 50° an, so hat man 516 000 Kal. aufzubringen. Erhalten werden 351 000 Kal., so daß noch 165 000 Kal. nötig sind. Den Ausnutzungskoeffizient bei offener Verdampfung einer Steinkohle mit 5000 Kal. zu 0,6 berechnet, ergibt einen Gewinn von 3000 effektiven Kalorien.

Das Kilogramm Steinkohle kostet 1 Pf, mithin die erforderlichen 165 000 Kal. 55 Pf, ein Betrag, der für 100 kg Zellstoff nicht erheblich ist.

Die Übertragung des Verfahrens von Frank, die Entfernung der für die Fische schädlichen Bestandteile aus der Lauge, durch Zusatz von Kalk, Einblasen von Luft und Fällung durch Kohlensäure ist ohne weiteres zu bewerkstelligen und fraglos von gleich erfolgreicher Wirkung. Auch das neuere Verfahren, von Frank und Lehmann, die große Menge organischer Substanz der Ablauge in geeigneter Weise auf Futtermittel zu verarbeiten, würde sich bei der Strohlauge in gleicher Weise anwenden lassen.

Wie in der Einleitung schon erwähnt, kann das Natronverfahren nur bei den besten Einrichtungen die Konkurrenz mit dem Sulfidverfahren aushalten. Sein Hauptvorteil liegt in der kürzeren Dauer des Aufschlusses; die Produktion wird also bei gleich großen Anlagen eine größere sein.

Erwägt man nun, daß

1. der Aufschluß mittels Flußsäure bei der geringen Menge der zu verwendenden

Säure keine erheblichen Kosten verursacht;

2. durch diese Manipulation ein Aufenthalt in der Fabrikation nicht stattfindet — die Auslaugung vollzieht sich in kürzerer Zeit, als die Kochung —, ein kontinuierlicher Betrieb also gesichert ist;

3. die Unschädlichmachung der Flußsäureablauge keine Schwierigkeiten bietet;

4. Neueinrichtungen kostspieliger Apparate nicht nötig sind — zum Auslaugen des Strohes mit Flußsäure genügen einige Holzbottiche;

5. die Kochzeit eine viel kürzere ist, wie beim Holz, und keine längere Zeit als beim Stroh mittels Natronlauge in Anspruch nimmt;

6. die Ausbeute eine gleiche wie beim Natronverfahren;

7. die erhaltene Faser von tadelloser Beschaffenheit ist;

8. die Unannehmlichkeiten fortfallen, welche durch die unangenehmen Gerüche beim Natronverfahren hervorgerufen werden, so ist wohl anzunehmen, daß man auch Strohzellstoff vorteilhaft nach dem Sulfidverfahren herzustellen vermag.

## Die Metallurgie des Zinks in den Vereinigten Staaten von Amerika.

Nach A. J. DIESCHER.

(Proc. Eng. Soc. of Western Pa., 1904, nach Min. Magazine 10, IV, 306.)

Der Verf. bespricht die gegenwärtig in den Verein. Staaten gebrauchten Öfen und Verfahren. Die Zinkerze kommen hauptsächlich aus folgenden 3 Distrikten: 1. dem Joplin-Distrikt, welcher den südwestlichen Teil von Missouri, den südöstlichen Teil von Kansas und einen Teil von Arkansas einschließt; 2. dem östlichen Distrikt, zu welchem Teile von Pennsylvania und Neu-Jersey gehören; und 3. dem westlichen Distrikt, welcher Colorado und andere westliche Staaten, sowie Britisch-Columbia umfaßt. Zinkerze werden außerdem auch in Illinois, Kentucky, Virginia und anderen Staaten in geringerem Umfange gefördert.

Die Joplinerze sind die besten, reich an Zink und arm an Verunreinigungen. Die westlichen Erze enthalten Eisen bis zu 20%, Blei von 8—10% und 20 Unzen Silber in 1 t.

Bei der Behandlung der letzteren kommen 3 Methoden zur Anwendung. Die Neu-Jersey Zinc Co. scheidet einen großen Teil des Eisens auf magnetischem Wege aus. Die Cherokee Lanyon Co. schützt die Innenwände der Retorten durch Bekleidung mit basischem Material, sie hat angeblich Erze bis zu 19% Eisengehalt verarbeitet. Die Lanyon Co. reguliert die Temperatur der Reduktionsöfen entsprechend der Natur der Erze. Eine Verbindung aller 3 Methoden würde nach dem Verf. das beste Resultat ergeben.

2. Die Neu-Jersey-Erze werden durch magne-