

leraepidemien in Deutschland haben Anlaß gegeben, daß die größeren Gemeinden immer mehr das Bedürfnis empfanden, hygienische Maßregeln, die insbesondere auf Reinhaltung der Luft und des Bodens in den Städten hinzielen, bei sich durchzuführen, da in der, hauptsächlich durch Straßenstaub, bewirkten Luftverunreinigung eine Gefahr für die menschliche Gesundheit liegt. Deshalb muß der Kampf gegen den Straßenstaub mit allen Mitteln, die Wissenschaft und Technik uns bieten, geführt werden. Die älteste Art der Staubbeseitigung ist wohl die Straßenbesprengung. Die Bildung von Staubwolken in den Straßen ist aber bei windigem Wetter auch durch Besprengung nicht zu verhindern, denn Staubwolken entstehen vielfach in Gärten und auf Zwischenplätzen, die nicht besprengt werden. Ferner wird der Kampf gegen den Straßenstaub geführt durch eine zwecknäßige Ausdehnung und Konstruktion der Straßenpflasterung. Das Ideal einer Pflasterung, das eine Staubbildung ausschließt, ist jedoch leider bis jetzt nicht gefunden. Eingehend beschäftigte sich mit der Staubfrage der I. internationale Straßenkongress in Paris im Jahre 1908, der im Hinblick auf die Erfahrungen, die man mit der Behandlung von Straßen mit wasserlöslichen Ölen und Salzen bisher gemacht hatte, dahin schlüssig wurde, daß diese Emulsionen eine unstreitige, aber nur vorübergehende Wirkung haben. Eine weit höhere Bedeutung kommt dem Steinkohlenteer als Staubbindemittel zu, dessen Anwendung durch Oberflächenteerung oder durch Innenteerung erfolgt. Es hat sich aber ergeben, daß Steinkohlenteer keineswegs das erfolgreichste Kampfmittel gegen den Straßenstaub ist. Die moderne Technik ist deshalb bestrebt, solche Straßenpräparationen zu schaffen, die einerseits eine wenigstens gleich große Dauerhaftigkeit in bezug auf Staub- und Kotunterbindung besitzen, andererseits geringere Herstellungskosten unter Vermeidung aller dem Steinkohlenteer und anderen ähnlichen Mitteln anhaftenden Mängel verursachen.

Nach langjährigen Versuchen ist es der Firma C. F. Weber, A.-G. in Leipzig-Plagwitz, gelungen, ein Präparat zu schaffen, das unter dem Namen „Apokonin“ in den Handel kommt und nach den Ergebnissen der Praxis den an seine Bestimmung zu knüpfenden Anforderungen tatsächlich entspricht. Entgegen der bisher für denselben Zweck verwendeten Präparate zeigt das „Apokonin“ eine sehr nachhaltige und intensive Wirkung. Diese äußert sich darin, daß die Straßenoberfläche binnen kurzer Zeit infolge der großen Bindekraft der verwendeten schweren Öle und des Eindringens dieser in verhältnismäßig große Tiefen des Straßenkörpers eine geradezu eisenharte Festigkeit erhält. Regen- oder Schneewasser vermag nicht einzudringen, die Kotbildung wird daher völlig unterbunden. Abgesehen davon, daß durch die hohe Eigentemperatur des „Apokonins“ die auf der Straßendecke befindlichen Bakterien vernichtet werden, wirken auf sie in gleicher Weise die in den schweren Steinkohlenteerölen suspendierten Kreosote — rohe Carbonsäure. Die erhöhte Widerstandsfähigkeit „apokonierter“ Straßen gegenüber mechanischer Anspruchsnahme hat weiter zur Folge, daß sich erst

in größeren Zwischenräumen eine Neubeschotterung nötig macht als bei Straßen, die ohne Apokoninbehandlung bleiben. Aber auch die Dauerhaftigkeit macadamisierter Straßen wird durch dieses Tränkungsmittel erhöht. — Die wirtschaftlichen Vorteile und die sehr beachtlichen Resultate in hygienischer Beziehung machen „Apokonin“ seiner ganzen Art nach geeignet, eine völlige Umwälzung auf dem Gebiete der Staubbekämpfung herbeizuführen.

[N. F. R. 3057.]

Untersuchungen über die Ablauge aus Sulfitcellulose-Fabriken.

Von Professor Dr. A. STUTZER-Königsberg.

Vortrag, gehalten auf der Naturforscherversammlung.
(vgl. S. 1979).

Bei der unter Druck stattfindenden Einwirkung von Calciumbisulfit auf Holz werden bekanntlich die Intercellularsubstanzen und die inkrustierenden Stoffe des Holzes gelöst; dabei wandern große Mengen organischer Bestandteile, die vorwiegend zur Gruppe der Kohlehydrate gehören, in die öffentlichen Flußläufe. Trotz aller Bemühungen ist es bisher nicht gelungen, eine zufriedenstellende Verwertung der Ablauge zu finden.

A. Frank gab im Jahre 1904 an, daß auf diese Weise in Deutschland jährlich 300 Mill. Kilogramm organischer Stoffe unverwertet in der Ablauge fortfließen; seitdem hat deren Menge eine weitere Zunahme erfahren.

Die Sulfitcellulosefabriken sind in Deutschland nicht sehr zahlreich, aber die einzelnen Fabriken haben meist einen recht großen Betrieb, sie erzeugen somit auch viel Ablauge, deren Beseitigung unter Umständen für die Fabrik unangenehm werden kann. Produziert eine Fabrik im Durchschnitt täglich 300 cbm Ablauge, und nehmen wir an, daß in 1 l derselben nur 100 g gelöster organischer Stoffe vorhanden sind, so müssen täglich 30 000 kg gelöster organischer Stoffe beseitigt werden. Es gibt Fabriken, die eine viel größere Menge von Ablauge erzeugen.

Zahlreiche von mir ausgeführte Untersuchungen ergaben, daß Ablauge aus Sulfitcellulosefabriken in 1 l ungefähr 120 g organischer und 10—15 g mineralischer Stoffe enthält.

Die Ablauge hat jetzt im allgemeinen eine stärkere Konzentration als vor 10—15 Jahren. Nach Wichehus (Hofmann, Papierfabrikation 2. Ausgabe, S. 1622 und Papierztg. 1895, Nr. 38) schwankte das spez. Gew. der Lauge von 1,039 bis 1,0450, der Abdampfrückstand von 82—93 g in 1 l mit 68—81 g organischen Stoffen. K. B. Lehmann nimmt den durchschnittlich gefundenen Abdampfrückstand zu 90—120 g in 1 l an (Hofmann, Papierfabrikation, S. 1620).

In „Schubert, Cellulosefabrikation, 2. Aufl. 1897, S. 200“ wird die Menge des Abdampfrückstandes zu 109 g mit 90 g organischen Stoffen angegeben. Den Höchstbetrag, den ich selbst in der Ablauge einer kleineren Fabrik in Westfalen fand, war 175 g organischer Stoffe in 1 l, durchschnitt-

lich wird man zurzeit den Gehalt zu 120 g annehmen können.

Welchen Wärmewert hat die Lauge?

Die in der calorimetrischen Bombe von uns ausgeführten Wärmebestimmungen lieferten den Nachweis, daß 1 kg der durch Eindunsten erhaltenen Trockensubstanz 4250 Calorien entwickelt. Berücksichtigt man, daß in der Trockensubstanz die Mineralstoffe mit einbegriffen sind, so ergibt die organische Trockenmasse der Ablauge einen höheren Wärmewert, als Stärke und als Cellulose. Die zu diesen Untersuchungen benutzte Lauge (spez. Gew. 1,0575) enthielt in

	100 ccm	100 g
Trockensubstanz	13,67	12,92
Darin Asche	1,28	1,21
Organische Masse	12,39	11,71

In runden Zahlen lieferte 1 l der Lauge 580 Calorien, 1 kg der Lauge 550 Calorien. Sieht man von irgend einer anderen etwa möglichen technischen Verwertung der Lauge ab, so muß man sagen: Die Lauge hat einen hohen Energiewert, und es ist zu bedauern, daß dieser nicht genügend nutzbar gemacht wird. Einige kleine Fabriken sind gezwungen, die Lauge abzudunsten und sie zu verbrennen, um eine Beschädigung des Grund und Bodens der Nachbarschaft zu vermeiden, dies sind aber nur Ausnahmefälle, die Mehrzahl der größeren Fabriken läßt die Lauge ungenutzt in einen größeren Flußlauf ab.

Kann die in der Ablauge enthaltene Energie unter den obwaltenden Umständen in der Regel nicht mit Nutzen zur Heizung verwendet werden, so liegt die Frage sehr nahe: Läßt sie sich vielleicht für energetische Zwecke im Tierkörper verwenden? Mit dieser Frage haben früher bereits A. Frank - Charlottenburg¹⁾ und F. Lehmann-Göttingen sich beschäftigt²⁾, ohne zu einem praktisch brauchbaren Ziel zu gelangen, indem es außerordentlich schwierig ist, gewisse, für den Tierkörper nachteilig wirkende Stoffe aus der Ablauge hinreichend zu entfernen.

Unter diesen haben wir insbesondere die schweflige Säure und deren Salze zu berücksichtigen, daher möchte ich zunächst auf die Beantwortung der Frage eingehen:

Welche Mittel können wir anwenden, um aus der Ablauge die schweflige Säure zu entfernen?

Neben Calciumsulfit oder Calciumbisulfit enthält die Ablauge organische schwefelhaltige Stoffe, namentlich solche, bei denen die Aldehydgruppe von Pentosen eine Vereinigung mit der schwefligen Säure herbeigeführt hatte. Man nannte diese Verbindungen ehemals „Sulfoligninsäuren“, ohne näheres über die chemische Konstitution derselben aus-

¹⁾ A. Frank, Verwendung von Abläugn der Sulfitecellulose als Futtermittel, Wochenblatt für Papierfabrikation, 1904, Nr. 45, ferner Papier-Ztg. 1904, Nr. 91 und 67.

²⁾ F. Lehmann, D. R. P. 128 661, Kl. 53g.

sagen zu können. Die schweflige Säure ist in ihnen teils fest, teils weniger fest gebunden. Läßt man die Ablauge in Flußläufe einfließen, die ein nur geringes Gefälle haben, so können in der wärmeren Jahreszeit die Schwefelverbindungen zu Schwefelwasserstoff und mercaptanartigen Stoffen reduziert werden und geben somit zur Entstehung unangenehmer Gerüche Anlaß. In anderen Fällen begünstigen die organischen Stoffe die Schlammbildung der Flußläufe und die Entstehung gewisser Pilze (Saprolegni u. dgl.).

Die noch nicht zersetzte Ablauge wirkt, wenn sie von Pflanzen oder von Tieren aufgenommen wird, vorzugsweise durch diejenige schweflige Säure nachteilig, die als Calciumverbindung vorhanden ist. Weniger gefährlich oder vielleicht ganz unschädlich ist die mit Aldehydgruppen von Kohlehydraten vereinigte schweflige Säure. Berücksichtigt man speziell die Verwertbarkeit der Ablauge zum Zweck der Ernährung von Tieren, so muß man sagen: Die Gesundheitsschädlichkeit von Sulfiten beruht darauf, daß nach dem Genusse von sulfithaltigen Futtermitteln, wenn solche längere Zeit im Magen (bei Vorhandensein von 0,2 bis 0,3% HCl) verweilen, SO₂ in Freiheit gesetzt werden kann. Tritt der Futterbrei in den Darm über, und wird er hier alkalisch, dann ist eine Schädigung nicht mehr zu befürchten. Bei menschlichen Nahrungsmitteln, z. B. bei den mit schwefliger Säure gebleichten Apfelschnitten, verlangt man, daß diese nicht mehr als 0,125% SO₂ enthalten sollen³⁾. Überträgt man diese Verhältnisse auf Tiere, die mit Futtermitteln, aus Sulfitlauge hergestellt, gefüttert werden sollen, so ist es nach dem weiter unten angegebenen Verfahren gar nicht schwierig, den Gehalt an SO₂ niedriger als 0,1% zu stellen.

Zur Beseitigung der schwefligen Säure aus der Ablauge wurden viele Vorschläge gemacht. Ich gehe zunächst auf die Art der Bestimmung von schwefliger Säure in der Ablauge ein.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß 250 ccm der Lauge mit 150 ccm Wasser verdünnt, mit 40 ccm Phosphorsäure (25% H₃PO₄ enthaltend) im Erlenmeyerkolben gekocht und das Destillat in Jodlösung aufgefangen wurde. Die gebildete Schwefelsäure ist als Bariumsulfat gewogen und auf SO₂ berechnet.

Die Phosphorsäure treibt die in Form von Sulfiten vorhandene schweflige Säure vollkommen aus, während die in esterartigen organischen Verbindungen enthaltene schweflige Säure hierdurch nur teilweise in Freiheit gesetzt wird. Salzsäure und Schwefelsäure wirken in letzterer Hinsicht energischer. Eine Rohlauge enthielt in 1 l 2,56 g SO₂ (durch verd. Phosphorsäure austreibbar); hiervon gingen 1,39 g allein durch Wasserdämpfe über. Versetzte ich die Lauge, auf 1 berechnet,

	g SO ₂
mit 10 ccm konz. Salzsäure, so waren im Destillat	3,13
„ 50 „ „ „ „ „ „	3,37
„ 100 „ „ „ „ „ „	3,79
„ 50 „ Schwefelsäure „ „ „ „ „ „	3,51.

³⁾ Gemeinsamer Erlaß des preuß. Handelsministers und Kultusministers vom 12./1. 1904.

Versuche, um durch organische Säuren die schweflige Säure auszutreiben, waren erfolglos. Je 1 l der Lauge wurde auf dem Wasserbade mit nachstehend angegebenen Mengen von Oxalsäure auf ungefähr die Hälfte des Volumens eingedunstet, die Flüssigkeit auf 1 l mit Wasser wieder aufgefüllt und nach Zugabe von verd. Phosphorsäure SO_2 abdestilliert.

Verwendete Oxalsäure	Befund an SO_2
5,0 g	3,601 g
10,0 g	2,119 g
20,0 g	1,677 g

Die geringeren Mengen von Oxalsäure sind deshalb unwirksam, weil sie durch vorhandenen Kalk gebunden werden. Auch mit Weinsäure erhielt ich keine befriedigenden Ergebnisse.

Die nachstehenden analytischen Angaben wurden stets unter Anwendung von verd. Phosphorsäure erhalten:

a) Einwirkung von Kalk oder von anderen alkalisch reagierenden Verbindungen.

In den Konzessionsbedingungen bei Neuanslagen von Cellulosefabriken wird bisweilen verlangt, die Lauge solle mit Kalk neutralisiert und durch Einleiten von Luft die schweflige Säure oxydiert werden. Tatsächlich werden bei dem Verfahren die vorhandenen gelösten organischen Stoffe durch den atmosphärischen Sauerstoff viel leichter oxydiert, als die schweflige Säure, es ist auf diese Weise ganz unmöglich, die letztere zu entfernen. Rohlauge enthielt in 1 l 2,56 g (durch verd. Phosphorsäure austreibbares) SO_2 . Als sie mit Kalkmilch stark alkalisch gemacht und filtriert war, wurden 0,919 g gefunden. Sodann wurde CO_2 bis zur Sättigung eingeleitet und die Flüssigkeit filtriert. Es waren 0,860 g SO_2 vorhanden und nach dem Einleiten von CO_2 und darauffolgendem Erhitzen 0,733 g.

Ein Teil der mit Kalkmilch alkalisch gemachten Lauge blieb mehrere Tage bei Zutritt der Luft stehen, die Reaktion war nun wieder sauer, und durch verd. Phosphorsäure konnten 2,241 g SO_2 abdestilliert werden.

Durch solche Zusätze von Kalkmilch bis zur neutralen oder alkalischen Reaktion finden tiefgreifende Zersetzung der organischen Bestandteile der Ablauge statt, so daß sie für sehr viele Zwecke unbrauchbar wird.

Um die Ablauge mit Kalk zu neutralisieren, sind sehr große Mengen von Kalkmilch nötig, dabei geht die Reaktion nach Verlauf einiger Stunden wieder in die saure über. Offenbar vereinigen sich die Kohlehydrate der Lauge mit dem Kalkhydrat zu Verbindungen, welche den Kalksaccharaten analog zusammengesetzt sind und unter dem Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffs zur Säurebildung Anlaß geben.

Eine andere Lauge hatte 2,645 g SO_2 und nachdem sie mit Kalkmilch alkalisch gemacht und filtriert war, enthielt das Filtrat noch 1,269 g SO_2 . Durch Anwendung eines Überdrucks von 1—2 Atm. konnte durch Kalk die schweflige Säure ebenfalls nicht zur Ausscheidung gebracht werden.

Wendete ich 3—3,5 Atm. an, so gelang es, die schweflige Säure bis auf ganz geringe Reste auszutreiben, aber gleichzeitig hatten sich die Kohlehydrate in Caramel verwandelt, und die Flüssigkeit war sauer geworden, indem sich aus den Kohlehydraten organische Säuren gebildet hatten. Das Produkt war unbrauchbar, auch schmeckte es unangenehm bitter.

Wird Rohlauge mit Kalkmilch, Soda oder Natronlauge versetzt, so sind große Mengen dieser Stoffe nötig, um eine alkalische Reaktion herbeizuführen. Dies ist nicht der Fall beim Ammoniak. Hiervon genügen geringe Mengen, woraus zu entnehmen sein dürfte, daß das Ammoniak mit den Kohlehydraten der Lauge keine Verbindungen eingeht, die analog den Kalksaccharaten zusammengesetzt sind.

Macht man die Ablauge mit Bariumoxyd alkalisch und erwärmt auf 70—80°, so wird fast die gesamte Menge der schwefligen Säure ausgefällt. Eine Lauge, die in 1 l 3 g SO_2 enthielt (SO_2 austreibbar durch verd. Phosphorsäure), hatte die Lauge nach Zugabe von Bariumhydroxyd im Filtrat nur noch 0,05 g SO_2 . Barytsalze wirken nicht so, auch dann nicht, wenn man beispielsweise Bariumchlorid zur Rohlauge hinzugesetzt hatte und nun mit Kalkwasser oder mit Natronlauge die Flüssigkeit alkalisch mache. In der kalkhaltigen Flüssigkeit waren, auf 1 l Rohlauge berechnet, noch 0,96 g und in der natronhaltigen 2,22 g SO_2 enthalten. Es liegt also die Möglichkeit vor, die schweflige Säure durch Barytwasser bis auf geringe Reste auszufällen, aber praktisch läßt das Verfahren sich nicht verwerten, weil der Verbrauch von Bariumhydroxyd ein sehr großer ist und bei einem Überschuß desselben tiefgreifende Umsetzungen der organischen Stoffe eintreten. Auch kann der Überschuß von Bariumhydroxyd nicht durch Kohlensäure, sondern nur durch lösliche Carbonate oder Sulfate fortgenommen werden. Ich verfolgte wesentlich den Zweck, die Ablauge zur Fütterung zu benutzen, und hierfür waren Bariumverbindungen aus dem Grunde nicht anwendbar, weil sie für den tierischen Organismus giftig sind, und deren Beseitigung aus der Lauge nur unter Benutzung großer Mengen salzartiger Verbindungen möglich ist.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Beseitigung der schwefligen Säure auch durch Erwärmung der Rohlauge mit Mennige möglich ist, aber die Entfernung der gelösten Bleisalze aus der Flüssigkeit ist zu mühsam.

b) Einwirkung von gebundenem Sauerstoff.

Ich hatte soeben erwähnt, daß der atmosphärische Sauerstoff bei Gegenwart von Kalk, also bei alkalischer Reaktion der Flüssigkeit, die schweflige Säure nicht oxydiert. Bei neutraler oder saurer Reaktion geschieht es ebenfalls nicht.

Erwärmt man die Ablauge mit Substanzen, die gebundenen Sauerstoff enthalten, der leicht abgegeben wird, wie Wasserstoffperoxyd, Chlorkalk, Kaliumpermanganat, Braунstein, Salpetersäure, so ist die Oxydation der schwefligen Säure praktisch unausführbar, indem der Sauerstoff zum großen

Teil zur Oxydation der organischen Stoffe verwendet wird, und SO_2 in der Flüssigkeit verbleibt.

Eine Rohlauge hatte in 1 l 2,985 g SO_2 .

Nur mit Wasserdämpfen, ohne Zugabe von Phosphorsäure, waren 1,332 g SO_2 austreibbar. Als ein Liter der Lauge zuvor mit 10 g Kaliumpermanganat erwärmt war, betrug die Gesamtmenge der schwefligen Säure (SO_2) noch immer 0,2689 g und nach dem Erwärmen mit 20 g Chlorkalk 0,4308 g SO_2 . Hieraus ergibt sich, daß durch Sauerstoff, mag derselbe frei oder gebunden sein, eine technisch brauchbare Zerstörung der schwefligen Säure nicht ausführbar ist. Die leicht oxydablen organischen Stoffe hindern die Oxydation von SO_2 .

Ich ließ auch reduzierend wirkende Stoffe bei alkalischer, neutraler und saurer Reaktion einwirken, um die schweflige Säure in der Ablage umzuwandeln. Ein Erfolg wurde nicht erzielt.

c) Versuche, um die schweflige Säure durch Einwirkung von CaCO_3 als Monosulfit abzuscheiden.

Schweflige Säure treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus, unter Bildung von CaSO_3 . Läßt man in der Kälte SO_2 auf CaCO_3 einwirken, so wird $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ und CaSO_3 gebildet, und das erstere beim Erwärmen in $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ gespalten.

Ich hoffte, durch Einwirkung eines Überschusses von CaCO_3 auf warme Ablage die als $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ vorhandene schweflige Säure vollständig in das schwer lösliche CaSO_3 überführen zu können. Dies gelingt nicht. Der Geruch nach SO_2 verschwindet zwar nach dem Absättigen mit CaCO_3 , aber wenn man die Kalkverbindung abfiltriert und das Filtrat auf den Gehalt an SO_2 (gesamte Menge derselben) untersucht, findet man, daß der Gehalt nicht wesentlich verringert wurde.

Auch selbst durch Erwärmen der Ablage mit CaCO_3 bei einem Überdruck bis zu 3 Atm. erzielt man bezüglich der guten Abscheidung in Form von CaSO_3 keinen nennenswerten Erfolg. Es empfiehlt sich nicht, einen noch höheren Druck anzuwenden, weil dann die Zersetzung der organischen Bestandteile eine zu starke ist.

Die schwächere Wirkung des CaCO_3 in der Ablage (gegenüber einer Lösung von Calciumbisulfit ohne Anwesenheit von organischen Stoffen) ist nach meiner Ansicht darauf zurückzuführen, daß die Ablage durch CaCO_3 sich nicht neutralisieren läßt, sie behält die saure Reaktion, und es scheinen gewisse organische Säuren darin vorhanden zu sein, die das Carbonat nicht zerlegen.

Gibt man zu der auf 60—80° erwärmten Ablage einen Überschuß von CaCO_3 , d. h. gibt man mehr CaCO_3 hinzu, als die in der Lauge vorhandenen Säuren an Carbonat zu zerlegen vermögen, und filtriert, so ist in der Flüssigkeit der Gehalt an SO_2 (durch verd. Phosphorsäure austreibbar) kaum vermindert, dagegen die nur durch Wasserdämpfe (ohne Phosphorsäure) sich verflüchtigende SO_2 eine minimale geworden.

d) Versuche zur Austreibung der schwefligen Säure durch Wasserdämpfe.

Die benutzte Lauge hatte das spez. Gew. 1,0575 und enthielt in 1 l 3,504 g SO_2 , die durch verd.

Phosphorsäure austreibbar war. Hieron waren 1,940 g allein durch Wasserdämpfe flüchtig, und die übrigen 1,564 g konnten erst durch die Phosphorsäure entfernt werden.

Durch Eindunsten in offenen Gefäßen wurden 2 Raumteile auf 1 Raumteil konzentriert. Spez. Gew. 1,1138. Gehalt an $\text{SO}_2 = 3,748$ oder auf das ursprüngliche Volumen umgerechnet = 1,874 g. Beim Eindampfen haben also 1,630 g SO_2 sich verflüchtigt.

Bei einem weiteren Versuch werden 4 Raumteile auf einen Raumteil durch Eindunsten konzentriert. Spez. Gew. 1,2179, Gehalt an SO_2 in 1 l 6,311 g oder auf das ursprüngliche Volumen umgerechnet 1,577 g. Gesamtabnahme 1,927 g für 1 Liter.

Beim Verdunsten verflüchtigen sich demnach erhebliche Mengen von SO_2 , die im Fabrikbetrieb wieder gewonnen werden können. Nimmt man das Verdunsten nicht in offenen Gefäßen, sondern im Vakuum vor, so ist die Konzentration in kurzer Zeit möglich.

Aber auch in diesem Falle kann von einer nur einigermaßen vollständigen Beseitigung der schwefligen Säure keine Rede sein. Um die schweflige Säure in Freiheit zu setzen, wurden organische Säuren und bei anderen Versuchen Schwefelsäure hinzugegeben, und die Flüssigkeit teils in offenen Gefäßen, teils im Vakuum erwärmt. Es war nicht möglich, die schweflige Säure genügend zu entfernen.

Welcher Weg konnte nach diesen Mißerfolgen eingeschlagen werden? Mit der Beantwortung dieser Frage habe ich viele Jahre mich beschäftigt. Seit langer Zeit hatte ich als Sachverständiger in Prozessen zu tun, in denen es sich darum handelte, vermeintliche oder wirkliche Schäden zu verfolgen, die durch die Ablage von Sulfitecellulosefabriken hervorgerufen waren, und hatte dadurch ein besonderes Interesse an der Sache gewonnen. Ich komme nun zur Beantwortung der folgenden Frage:

e) Wie wirkt Formaldehyd auf die Ablage?

Das in der Ablage enthaltene Calciumbisulfit (oder das Gemenge von CaSO_3 und SO_2) kann an Aldehyde gebunden werden, insbesondere an den sehr reaktionsfähigen Formaldehyd. Durch einfache Addition bildet sich eine Verbindung, die entweder als aldehydschwefligsaures Calcium oder als oxymethansulfonsaures Calcium zu bezeichnen ist. $\text{CaH}_2(\text{SO}_3)_2 + 2\text{CH}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{CH}_2\cdot\text{OSO}_3)_2$

Während die entsprechenden Verbindungen mit der Aldehydgruppe der Kohlehydrate, die in der Ablage enthalten sind, beim Kochen mit verd. Säuren zum Teil SO_2 wieder abspalten, ist die Vereinigung mit Formaldehyd beständiger.

Aus zahlreichen Versuchen, die ich mit Ablage ausgeführt, ging klar hervor, daß die Verminderung des Gehalts an SO_2 , nach der vorhin angegebenen Methode untersucht, eine um so stärkere war, je mehr Formalin ich zugesetzt hatte. Wurde die Rohlauge durch Eindunsten zunächst auf die Hälfte oder auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens konzentriert, und dabei ein Teil der schwefligen Säure mit den Wasserdämpfen

verflüchtigt, so war nach Zugabe von Formalin die Abnahme an SO₂ eine noch größere.

Als wir keine Ablauge, sondern Lösungen von Calciumbisulfit verwendeten, erhielten wir folgende Ergebnisse:

Eine Lösung von Calciumbisulfit wurde hergestellt, indem ich trockenes, neutrales Calciumsulfit mit einer nicht sehr konzentrierten wässerigen Lösung von schwefliger Säure auf 25—30° erwärme und den Überschuß von CaSO₃ durch Filtration trennte. Von dieser Lösung wurden je 100 ccm mit 250 mm Wasser verdünnt, 35 ccm von 25%iger Phosphorsäure zugesetzt, die Flüssigkeit erhitzt und die Dämpfe in Jodlösung aufgefangen. In 100 ccm der verwendeten Calciumbisulfatlösung waren 0,6370 g SO₂ enthalten.

Bei den Versuchen gab ich zu je 100 ccm des Calciumbisulfs sehr reichliche Mengen von Formalin hinzu, um festzustellen, ob das oxymethansulfonsaure Calcium beim Erhitzen mit der Phosphorsäure in erheblichem Grade unter Abspaltung von SO₂ wieder zerlegt wird, oder ob es eine ziemlich beständige Verbindung ist.

Zusatz von Formalin Befund an SO₂

10 ccm	0,0015 g
15 „	0,0014 g
20 „	0,0008 g
50 „	0,0004 g.

Von dem oxymethansulfonsauren Calcium waren demnach nur Spuren beim Erhitzen mit Phosphorsäure zersetzt. Ich verdünnte die Lösung von Calciumbisulfit nun so, daß in je 100 ccm = 0,2654 g SO₂ (gesamte Menge) enthalten waren. 100 ccm dieser Lösung wurden mit nachstehend angegebenen Mengen von Formalin versetzt und nach Zugabe von Phosphorsäure die schweflige Säure abdestilliert.

Zugabe von Formalin Befund an SO₂

2,5 ccm	0,0031 g .
3,75 „	0,0021 g
5,00 „	0,0010 g.

Verwendet man zu gleichen Versuchen nicht eine wässerige Lösung von Calciumbisulfit, sondern Ablauge, so findet man einen höheren Gehalt an schwefliger Säure, indem beim Kochen mit verd. Phosphorsäure aus gewissen schwefelhaltigen Estern der Kohlehydrate SO₂ abgespalten werden kann.

Ich bemerke ausdrücklich, daß die Abspaltung beim Kochen mit verd. Säuren erfolgt; daher wird für manche technische Verwendungarten der Ablauge eine solche Abspaltung nicht zu befürchten sein, auch kaum bei der Verwendung der Ablauge als tierischen Futtermittels.

Die Voraussetzung der Formalinwirkung ist die Bildung von Bisulfit. Auf Monosulfit oder auf freie schweflige Säure würde Formaldehyd nicht in gleiches Weise einwirken.

Wir haben gefunden, daß die größte Abnahme von schwefliger Säure nach Zusatz von Formalin dann stattfindet, wenn wir so viel CaCO₃ zusetzen, daß ein Teil dieses Carbonats unzersetzt bleibt. Die Flüssigkeit reagiert noch sauer, wahrscheinlich durch Vorhandensein schwacher organischer Säuren. Bei Gegenwart der letzteren scheint die Bildung von oxymethansulfonsaurem Calcium begünstigt zu werden.

Auch sogar dann, wenn man zunächst mit Calciumcarbonat die Ablauge sättigt und darauf Formalin zusetzt, wirkt das letztere, welche Tat- sache für das Vorhandensein von Calciumbisulfit in der mit CaCO₃ versetzten Lauge spricht. Unter den zuletzt erwähnten Verhältnissen wurde in 1 l der Ablauge folgende Menge von SO₂ festgestellt:

	g SO ₂
Mit CaCO ₃ abgesättigt, ohne Formalin	2,345
desgl. nachher 2,5 ccm Formalin f. 1 Lit. Lauge	0,809
„ „ 5 „ „	0,369
„ „ 10 „ „	0,086
„ „ 20 „ „	0,016

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die angegebenen Mengen der schwefligen Säure sehr wahrscheinlich nicht allein aus Sulfiten, sondern zum Teil aus Estern ihren Ursprung nehmen, indem solche zum Teil beim Kochen der Flüssigkeit mit verd. Phosphorsäure zerlegt werden, und zwar zu einem Zeitpunkt, bei dem das im Überschuß zugesetzte Formalin bereits abdestilliert ist, falls nur geringe Mengen davon verwendet sind.

Bei der Destillation mit verd. Phosphorsäure wird eine größere Menge von SO₂ gefunden, als dem Gehalte der in der Lauge vorhandenen Sulfite entspricht. Die schweflige Säure entsteht zum Teil erst bei der Destillation; daher lassen die Resultate keine direkte Schlussfolgerung über die Menge von SO₂ zu, die bei der technischen Verwendung der mit Formalin behandelten Lauge vorhanden ist.

Die Oxymethansulfosäure ist seit längerer Zeit bekannt (siehe Beilstein I, S. 377), sie ist sehr beständig und krystallisiert. Das Calciumsalz derselben wurde bisher nirgends beschrieben. Daß daselbe existiert, ist aus folgendem zu entnehmen: Versetzt man eine Lösung von Calciumbisulfit mit viel Alkohol, so wird CaSO₃ ausgeschieden und die freie, d. h. die über das Bindungsvermögen von SO₂ zu CaSO₃ hinaus vorhandene Menge der schwefligen Säure bleibt im Alkohol gelöst.

Gibt man andererseits zu einer Lösung von Calciumbisulfit zunächst Formaldehyd hinzu, so verschwindet der Geruch nach schwefliger Säure, und sobald Formaldehyd im Überschuß vorhanden ist, das letztere durch den Geruch zu bemerken. Verdünnt man nun diese Flüssigkeit mit dem vier- bis fünffachen Volumen starken Alkohols, so bleibt sie klar.

Die Formaldehydwirkung tritt schwächer hervor, wenn man das Gemenge von Ablauge, CaCO₃ und Formalin im Autoklaven erhitzt. Vermutlich aus dem Grunde, weil beim Erhitzen aus organischen S-Verbindungen SO₂ zum Teil abgespalten wird.

Die Menge der nachstehend angegebenen SO₂ bezieht sich auf 1 l Ablauge, ebenso die Menge des Formalins.

Zusatz von Formalin ccm	angewend. Druck Atm.	Zeitdauer d. wirkg. d. Drucks Min.	Befund an SO ₂ g
4	3,5	30	0,19
5	3,5	30	0,15
5 (ohne CaCO ₃)	3,5	30	0,44
5	2	60	0,17
6	3,5	30	0,12
7	3,5	30	0,06
7	2	30	0,22

Hier nach wird die schweflige Säure, ohne Anwendung von Druck, durch Formalin vollständiger entfernt, als mit Anwendung von Druck, weil im letzteren Falle aus organischen S-Verbindungen neue Mengen von SO₂ gebildet werden können.

f) Lassen statt des Formaldehyds auch andere Verbindungen, die die Aldehyd- oder die Ketongruppe enthalten, sich verwenden?

Es gibt eine Anzahl von Aldehyden und Ketonen, die mit SO₂ sich vereinigen, aber sie sind weniger wirksam und teurer als Formalin. Kohlehydrate, die entweder die eine oder die andere dieser Gruppen enthalten, erwiesen sich nur dann als wirksam, wenn man sie unter Druck mit der Ablauge zusammenbrachte. Wir haben einige Versuche mit Melasse gemacht. 2 l Ablauge wurden durch Eindunsten auf ungefähr ein Drittel des ursprünglichen Volumens konzentriert, dann 400 g Melasse zugesetzt, durch CaCO₃ abgesättigt, filtriert und das Filtrat zum Volumen von 1 l verdünnt. Hierin waren 3,656 g SO₂ enthalten. Ablauge, in gleicher Weise konzentriert, aber ohne Zugabe von Melasse, enthielt 3,748 g SO₂. Der Unterschied liegt fast innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen.

Bei einem Versuch mit anderer Ablauge sind für 1 l stets 100 g Melasse verwendet. Die Menge wurde mit Melasse gemischt, durch Eindunsten ein wenig konzentriert, mit CaCO₃ abgesättigt, filtriert und das Filtrat wieder auf das Volumen von 1 l verdünnt. An SO₂ waren vorhanden 1,456 g. Die Mischung enthielt, wenn sie 1 Stunde lang im Autoclaven erwärmt war:

bei 1 Atm. Überdruck	1,4112 g SO ₂
" 2 "	0,9360 g "
" 3 "	0,2940 g "
" 4 "	0,0872 g "
" 5 "	0,0085 g "

Die bei 3 Atm. Überdruck erhitzte Mischung hatte einen brenzlichen Geruch, sie war sehr sauer geworden. In viel höherem Grade traf dies bei Anwendung eines Überdrucks von 4 und 5 Atm. zu; die hierbei erzielten Produkte waren für irgend welche technische Zwecke unbrauchbar.

g) In welcher Weise kann man Formaldehyd, das im Überschuß zugesetzt wurde, aus der Lauge wieder beseitigen?

Dunstet man nach der Zugabe von Formalin die Ablauge weiter ein, so bleibt ein so geringer Gehalt an Formalin darin, daß dieser für gewisse technische Zwecke, beispielsweise zur Verwendung der Ablauge als Füllmaterial von Leder, nicht schädlich ist, namentlich dann, wenn die Konzentration im Vakuum stattfand. Die letzten Reste des Formalins müssen beseitigt werden, wenn man die Ablauge als Futter benutzen will.

Durch verschiedene Zusätze kann das Formalin in andere Verbindungen übergeführt werden. Beispielsweise durch Ammoniak, unter Entstehung von Hexamethylentetramin. Wir können auch Fleisch, Fleischmehl, die stickstoffhaltigen Bestand-

teile des Knochenmehls, die Aminoverbindungen der Melasse und andere Stoffe dazu benutzen.

Ich habe namentlich die Melasse verwendet, indem diese gleichzeitig geschmacksverbessernd wirkt. Will man Ammoniak nehmen, so darf hiervon nur so viel zugesetzt werden, bis die Flüssigkeit neutral ist. Dies kann man in folgender Weise erkennen: Von der Lauge wird vor dem Zusatz von Ammoniak ein Reagensglas gefüllt. Man nimmt nach jedesmaliger Zugabe von Ammoniak neue Proben. Sobald die Flüssigkeit nach dem letzten Zusatz von Ammoniak nicht mehr wesentlich dunkler gefärbt wurde, ist sie neutral. Setzt man Ammoniak im Überschüß hinzu, so daß Lackmuspapier blau wird, und die Flüssigkeit nach Ammoniak riecht, wird das freie Ammoniak einen Teil der Oxymethansulfosäure unter Freiwerden von SO₂ zerlegen. Wir untersuchten die Flüssigkeit vor und nach dem Zusatz von soviel Ammoniak, daß die Reaktion stark alkalisch war. Der M e h r befand an SO₂, auf 1 l Ablauge berechnet, war nun, verglichen mit der Flüssigkeit vor der Zugabe von Ammoniak:

Bei Verwendung von

2,5 ccm Formalin (für 1 Liter)	0,270 g SO ₂
5 " "	0,060 g "
10 " "	0,023 g "
20 " "	0,009 g "

Bei anderen Versuchen nahm ich nicht Ablauge, sondern eine Lösung von Calciumbisulfit. In diesem Falle war die zersetzbare Wirkung von freiem Ammoniak eine wesentlich geringere, als bei Verwendung der Ablauge.

h) Die Verbesserung des Geschmacks der Lauge.

Die Ablauge enthält keinen wirklichen Gerbstoff, aber Zersetzungspprodukte desselben. Diese fallen Leimlösung und rufen, wenn man mit der Ablauge eine Geschmacksprüfung vornimmt, im Schlunde ein unangenehm kratzendes Gefühl hervor. Der Leim würde zur Verbesserung des Geschmacks zu teuer sein, die leimgebende Substanz im Knochenmehl, Fleisch u. dgl., erwies sich nach unseren Versuchen zur Verbesserung des Geschmacks weniger gut, auch hatten proteinreiche Okkuchenmehle u. dgl. nicht den gewünschten Erfolg. Recht gut wirkten sehr geringe Mengen von Ammoniak und gewisse Aminoverbindungen, wie sie beispielsweise in der Melasse enthalten sind.

Die Verwendung von Ammoniak empfiehlt sich aus dem Grunde nicht, weil dieses, wenn es im Überschuß zugegeben wird, kleine Mengen von schwefriger Säure aus dem oxymethansulfosäuren Calcium freimachen kann, während dies durch die Aminoverbindungen der Melasse nicht geschieht. Durch Melasse können wir nicht nur die Wirkung von Zersetzungspprodukten der Gerbsäure im Schlunde aufheben, sondern wir erreichen gleichzeitig dadurch, daß etwaige Spuren von Formaldehyd, die bei der Behandlung der Lauge mit diesem Zusatz übrig bleiben, gebunden und in unschädliche Verbindungen übergeführt werden.

Wir bemerken jedoch, daß der eigentümliche Bitterstoff der Ablauge, der von dem im Schlunde

kratzenden Geschmack unterschieden werden muß, auf keine Weise sich beseitigen läßt.

Wir haben noch andere Mittel, um den Geschmack zu verbessern.

Dunstet man die Lauge vollständig zur Trockne ein und zerreibt den Rückstand, so läßt durch Kochen mit Alkohol (und auch durch Amylalkohol) der Bitterstoff sich ausziehen. Dies Verfahren ist im Großbetriebe nicht ausführbar, indem (ganz abgesehen von dem zu hohen Preise des Alkohols) die eingetrocknete Masse beim Übergießen mit Alkohol zusammenbackt, so daß der Alkohol bei Verarbeitung größerer Mengen nicht ins Innere eindringt.

Zur Entfernung des Bitterstoffes sind von uns außerdem die verschiedenartigsten Lösungsmittel benutzt: Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Petroläther und andere waren ganz wirkungslos. Eine Verbesserung des Geschmacks der Ablauge nach Entfernung der schwefligen Säure läßt sich durch Schütteln mit einem fetten Öl herbeiführen, aber das Verfahren ist teuer, auch wird ein Teil des Öles in eine Emulsion verwandelt, die sich nur unvollkommen von der sonstigen Flüssigkeit trennen läßt, so daß Verluste an Öl unvermeidlich sind. Billiger ist die Anwendung von Mineralöl. Die rohe Lauge wird durch Eindampfen auf ungefähr die Hälfte des Volumens konzentriert, mit CaCO_3 und wenig Formalin versetzt, filtriert und so viel Vaselinöl hinzugegeben, als annähernd einem Zehntel des Raummaßes der konz. Lauge entspricht. Dann wird das Gemisch entweder stark gerührt oder geschüttelt oder Wasserdampf eingeleitet, um das Mineralöl in innige Berührung mit der übrigen Flüssigkeit zu bringen.

Läßt man dann das Ganze ruhig stehen, so sondert das Mineralöl in kurzer Zeit sich von der Lauge, und es hat ersteres gewisse Geschmacksstoffe aufgenommen, die, wie ich vermute, vorwiegend aus Zersetzungprodukten von Harzen bestehen, und die in Ölen leichter als in der übrigen Flüssigkeit löslich sind. Der Geschmack ist durch das Schütteln mit Öl wesentlich milder geworden. Der Geschmack kommt nur dann in Frage, wenn die Ablauge wegen ihres hohen Energiegehalts als Futtermittel verwendet werden soll. Das beste Mittel zur Verbesserung des Geschmacks ist zweifellos eine Zugabe von Melasse, wodurch es leicht möglich ist, ein haltbares Melassemischfutter herzustellen, welches von den Tieren sehr begierig aufgenommen wird.

Von den sehr zahlreichen Mischungen, die ich versuchte, hat die nach folgendem Verfahren hergestellte am besten sich bewährt: 100 l Ablauge werden durch Eindunsten im Vakuum oder in offenen Gefäßen auf ungefähr die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeengt, dann mit Formalin und so viel gemahlenem Kalkstein oder hochprozentigem Mergel versetzt, daß ein Überschuß von CaCO_3 vorhanden ist, dann filtriert, weiter eingedunstet, mit 20 kg Rübenmelasse und zuletzt mit 6,25 kg genügend zerkleinertem Moostorf (Torfstreu) vermengt, so daß eine in Säcken versendbare Masse entsteht, die trockner wie die als Futtermittel gebräuchliche Torfmelasse ist und nur halb soviel Torf enthält. Das Eindunsten muß so weit fortgeführt werden, daß aus den angegebenen Mengen 45 kg eines Futtermittels entstehen.

Als Versuchstiere haben wir Schafe genommen. Sie erhalten auf 1000 kg Lebendgewicht 8 kg von dem Futtermittel, enthaltend die Bestandteile von 18 l Ablauge und 3,5 kg Melasse. Auch größere Mengen werden sehr begierig verzehrt, sie haben eine gerade nicht abführende Wirkung, es wird aber der Kot ziemlich weich, welcher Umstand vielleicht zum Teil durch die Salze der Melasse mit veranlaßt sein kann. Wir halten auf Grund der bisherigen Versuche es nicht für empfehlenswert, auf 1000 kg Lebendgewicht mehr als 20 l Ablauge zu geben, jedoch wird erst dann ein endgültiges Urteil darüber gefällt werden können, wenn weitere Erfahrungen gesammelt sind. Auch über die Menge des bei der Reinigung zu gebenden Formalins lassen sich erst im Großbetriebe zuverlässige Erfahrungen sammeln. Wir haben zunächst recht große Mengen hiervon genommen, nämlich auf 100 l Ablauge 0,5 kg Formalin. Sollte man nicht mit geringeren Mengen auskommen, so wird man im Fabrikbetriebe einen wesentlichen Teil des im großen Überschuß von uns verwendeten Formalins wieder gewinnen können und dadurch die Reinigung der Ablauge billiger gestalten.

Bei der Analyse wurde eine abgewogene Menge des Futtermittels mit heißem Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit verdunstet und der Rückstand bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die Menge des aus dem Futtermittel gewonnenen Rückstandes betrug 64,8%. Die Untersuchungen in der calorimetrischen Bombe ergaben für 1 kg des trockenen Extraktes (einschl. der beigemengten Mineralstoffe) 4043 Calorien. 1 kg des (nicht getrockneten) Futtermittels liefert in seinen in Wasser löslichen Bestandteilen demnach 2620 Calorien. Diese Zahlen sind höher als die für Torfmelasse entsprechenden. Selbstverständlich ist nicht nur der Energiewert, allgemein ausgedrückt, sondern die nutzbare Energie maßgebend, und es müssen hierüber weitere Versuche Auskunft geben.

Nach meiner Ansicht ist es erstrebenswert, die höchste Ausnutzung der Ablauge durch ihre Verwendung als Futtermittel zu suchen. Ganz abgesehen hiervon dürfte die nach meinem Verfahren in vollkommenster Weise von schwefliger Säure gereinigte Ablauge auch für manche andere technische Zwecke brauchbar sein. [A. 154.]

Zur Kenntnis der neuen Kobalt-Nickeltrennung von Sanchez.

Von Privatdozent Dr. H. Grossmann - Berlin.

(Eingeg. d. 15./7. 1909.)

Die vor kurzem erschienene Arbeit von J. A. Sanchez¹⁾, die Anspruch darauf macht, als eine der sichersten und exaktesten Methoden zur Trennung und Bestimmung von Kobalt und Nickel zu gelten, erwies sich bei einer Nachprüfung keineswegs als derartig brauchbar. Da das Prinzip, auf dem Sanchez¹⁾ sein neues Trennungsverfahren aufgebaut hat, aber durchaus beachtenswert, wenn auch etwas umständlich erscheint, so sei im folgen-

¹⁾ Bll. Soc. chim. [4] 5—6, 641 (1909) Juniheft