

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 129—144

Aufsatzeil

23. März 1915

Eine neue Versuchsstation für Zellstoff und Holzchemie.

Von Professor Dr. CARL G. SCHWALBE, Eberswalde.

(Eingeg. 21.1. 1915.)

Im September des letzten Jahres ist in Eberswalde eine Versuchsstation für Zellstoff und Holzchemie in Betrieb gekommen. Sie bildet einen Teil der „Chemisch-technologischen Abteilung des forstlichen Versuchswesens in Preußen“, dessen Hauptstation in Eberswalde gelegen ist. Vom derzeitigen Leiter der Abteilung soll nachstehend über den Zweck, die Ziele und die Einrichtung der neuen Anstalt berichtet werden.

Im Juni des Jahres 1913 hat der Herr Minister für Landwirtschaft, Domänen und Forsten die Errichtung der eben erwähnten chemisch-technologischen Abteilung verfügt. Da die erforderliche Apparatur in ihren wesentlichen Teilen, wie sich aus der Beschreibung noch ergeben wird, neu konstruiert werden mußte, hat ihre Beschaffung deshalb nicht nur verhältnismäßig lange Zeit, sondern auch sehr hohe Kosten erfordert. Die Apparatur nebst Installation stellt einen Wert von mehr als 20000 M dar. Von dieser hohen Summe sind vom Minister für Landwirtschaft, Domänen und Forsten dankenswerter Weise nicht weniger als 17000 M bewilligt worden, während der Rest durch Zuwendungen aus Fabrikantenkreisen gedeckt worden ist. Welches Interesse die Industrie der neuen Gründung entgegenbringt, geht auch aus einer sehr erheblichen Jahressubvention hervor, die vom Verein deutscher Zellstofffabrikanten zur Verfügung gestellt wurde.

Der Zweck der neuen Versuchsstation ist Förderung der Pflanzenfaserchemie, insbesondere der Holzchemie unter besonderer Berücksichtigung technischer Gesichtspunkte. Es sollen deshalb die in der Technik gebräuchlichen Aufschließprozesse wissenschaftliche Durcharbeitung erfahren, neue Verfahren im Auftrage von Behörden und Privaten geprüft oder ausgearbeitet werden. Die restlose Verwertung der Waldprodukte auf chemischem Wege und damit die Nutzung von Abfallholz, Rinde, „Nichtcellulose“ oder „Lignin“, sind wichtige Arbeitsprobleme des neuen Sonderlaboratoriums. Das Arbeitsbereich der Versuchsstation ist absichtlich enger gefaßt, als es bei schon bestehenden Forstlaboratorien, z. B. in Madison, U. S. A., der Fall ist. Für ganze Abteilungen des eben genannten Laboratoriums, wie Abteilung für Prüfung der mechanischen Eigenschaften der Hölzer, Abteilung für Papierprüfung, bestehen in Deutschland schon Sonderanstalten, wie z. B. das Kgl. Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde. Es wurde deshalb bei der Ausgestaltung der neuen Einrichtungen Wert darauf gelegt, in erster Linie nur solche Apparate zu beschaffen, die in Deutschland noch nicht oder wenigstens nicht in solcher Vollkommenheit, Größe u. dgl. vorhanden waren.

Zur Lösung der oben angedeuteten Aufgaben ist fast stets ein Aufschließen der Rohfasern erforderlich. Von diesen Aufschließverfahren kommen für technische Zwecke beinahe ausschließlich nur die bei höheren als dem Atmosphärendruck verlaufenden Prozesse in Frage. Es sind also Druckgefäß erforderlich. Diese dürfen schon bei Verfolgung von wissenschaftlichen Zwecken nicht zu klein sein; denn infolge der Sperrigkeit der Fasermaterialien sind an und für sich größere Gefäßräume erforderlich, als sie sonst für Untersuchungen im wissenschaftlichen Laboratorium notwendig sind. Man braucht sich in dieser Hinsicht nur zu vergegenwärtigen, daß eine 3%ige Aufschlämung von Zellstofffasern einen sehr dicken Brei vorstellt. Man ist außerdem nicht in der Lage — da eigentliche Lösungsmittel für

Zellstofffasern nicht bekannt sind — solche in immer wiederholten Versuchen in kleinen Mengen rein darzustellen. Man muß deshalb für die ganze Dauer der Versuche ein und dasselbe Rohmaterial benutzen und die zur Gewinnung des Rohmaterials erforderlichen Aufschließprozesse demnach mit verhältnismäßig großen Materialmengen vornehmen.

Diese Umstände bedingen also Schaffung einer Sonderapparatur. Eine solche ist auch unbedingt erforderlich, wenn — wie es selbstverständlich auch beabsichtigt ist — die in der Technik geübten Aufschließverfahren wissenschaftliche Durcharbeitung erfahren sollen. Gerade die Zellstoffindustrie arbeitet mit außerordentlich großen Gefäßräumen. So sind z. B. solche von 120 cbm bei dem sog. Sulfitkochprozeß fast zu einer unteren Grenze geworden. Es ist demnach der Sprung von den üblichen Laboratoriumsdimensionen zu denen der Fabrik ein sehr gewaltiger. Eine Sonderapparatur, in der die Arbeitsverfahren der Technik nachgeprüft werden sollen, muß sich natürlich den Arbeitsbedingungen der Fabriken soviel als nur irgend möglich anpassen. Das ist eine bei Druckgefäß recht schwierige Aufgabe. Man könnte deshalb der Meinung sein — wie solche auch vielfach in Fabrikantenkreisen gehabt worden ist und noch wird —, daß man am besten im Fabrikbetriebe experimentiert, da die dort erhaltenen günstigen Ergebnisse ohne weiteres auf die Fabrikation übertragbar sind. Bei den schon erwähnten sehr großen Dimensionen der Fabrikapparaturen verursachen aber Fehlerversuche, wie sie, abgesehen von den in neuen Versuchen selbst begründeten Schwierigkeiten, sich durch zufällige Störungen im Betriebe: Undichtwerden eines Flansches, Zusetzen eines Hahnes, ergeben können, sehr hohe Kosten infolge der Erzeugung großer Mengen unbrauchbaren Materials, nutzloser Vergeudung von Chemikalien, Verschmutzung der Apparate u. dgl. mehr. Man wird also schon aus diesen Gründen mit der Zahl der Versuche im Fabrikbetriebe sehr sparsam sein müssen und kaum ganze Versuchsreihen anstellen können. Letzteres aber schon deshalb nicht, weil die Fabrikanlage doch eine bestimmte Jahresproduktion in den meisten Fällen erreichen soll, und jeder Versuch eine Betriebsstörung bedeutet, welcher die normale Produktion herabmindert. Auch haben die Betriebsbeamten selten die Muße, um sich neben ihren Betriebspflichten mit voller Hingabe der Versuchsarbeit widmen zu können.

Alle solche Schwierigkeiten fallen nun weg, wenn die Versuchsarbeit aus der Fabrik heraus in eine Versuchsstation verlegt wird. In einer solchen liegen die Versuche in einer Hand. Der Experimentator kann sich ungestört durch sonstige Anforderungen ganz und gar der Versuchsarbeit widmen. Zufällige Störungen, Fehlerversuche verurachen nur geringe Kosten, und der Zeitverlust ruft keine der im Fabrikbetriebe empfindlichen Störungen hervor.

Die Apparatur eines Sonderlaboratoriums für Zellstoff bzw. Faserchemie muß nun einerseits Apparattypen enthalten, die möglichst vollständige Nachahmung der Fabrikationsverfahren gewährleisten, dabei aber unter möglichster Beschränkung der Dimensionen in Rücksicht auf die Kosten der Versuche, des Materials, des Personals und an Zeit gebaut sein müssen. Die Apparatur soll zweckmäßigerweise so geräumig sein, daß man mit ihr eine so große Materialmenge erzeugen kann, daß deren Verarbeitung im Fabrikbetriebe möglich wird. Lassen sich in einer solchen Anlage, beispielsweise von einem Holzzellstoff, durch die Arbeit einer oder mehrerer Wochen 200—300 kg eines Holzzellstoffes erzeugen, so wird es möglich, in einer Papierfabrik mit solchem Material die Erzeugung von Papier auf den üblichen Papiermaschinen des Betriebes zu unternehmen. Es gewinnt demnach der Papierfabrikant ein Urteil darüber, ob sich der neue Zellstoff in normaler Weise auf den üblichen

Maschinen verarbeiten läßt, und ob das fertige Produkt den Anforderungen an Festigkeit usw. entspricht. Ein Werturteil über die Festigkeitseigenschaft eines neuen Zellstoffes läßt sich allenfalls nach Anstellung sorgfältiger Schöpf- und Mahlversuche erbringen, ein Urteil über die Verarbeitbarkeit nach Ansicht mancher Fachleute annähernd auf Versuchspapiermaschinen; jedoch bleibt immerhin die Möglichkeit, daß die in der Konstruktion und im Arbeitsgang von den Versuchspapiermaschinen etwas abweichenden großen Maschinen der Fabriken andere Ergebnisse als die kleinen Versuchspapiermaschinen zeitigen, ganz abgesehen von den sehr hohen Betriebs- und Anschaffungskosten solcher Papiermaschinen.

Aus diesen Erwägungen heraus sind verhältnismäßig große Gefäßräume zu wählen, um die Erzeugung derart großer Materialmengen zu ermöglichen, daß ihre Verarbeitung nicht nur auf Versuchspapiermaschinen, sondern auf Papiermaschinen des Betriebes erfolgen kann. Andererseits müssen auf einer solchen Versuchsstation auch natürlich kleinere Apparattypen für die Vorversuche vorhanden sein. Bei solchen Vorversuchen hat es ja keinen Zweck, im Hinblick auf Material- und Zeitkosten größere Materialmengen in Arbeit zu nehmen, wenn die gewünschten Aufschlüsse sich in Versuchsreihen mit kleinen Materialmengen ebensogut gewinnen lassen.

Es bedarf keiner langen Erörterung, daß ein solches Sonderlaboratorium natürlich für alle vorkommenden chemischen Arbeiten analytischer und präparativer Natur hinreichend ausgestattet sein muß. Charakteristisch für ein Zellstofflaboratorium sind aber nur die verschiedenen Formen der Aufschließapparate, die deshalb kurz geschildert werden sollen.

Als kleine Type von Aufschließapparaten dienen zwei sog. Laboratoriumsautoklaven, die jedoch in ihrer Konstruktion von der im Laboratorium üblichen abweichen. Bei den Handelsformen dieser Apparate ist durchaus der Bügelaufschluß gewählt. Eine zentrale Schraube preßt den Deckel auf die Dichtung. Für gelegentliche Versuche ist das ganz bequem. Werden aber solche Apparate täglich gebraucht, so treten, wie eine reiche Erfahrung lehrte, Deformationen der Deckel auf, die Dichtungen verdrücken sich, die Apparate sind häufig undicht, blasen ab. Es wurde daher die in der Technik übliche Abdichtung mittels breiter Flanschen und zahlreicher Schrauben gewählt. Die Autoklaven haben 8—10 l Inhalt und besitzen eine recht vollkommene Armatur. Selbstverständlich sind Manometer und Sicherheitsventile vorhanden — der Betriebsdruck der Apparate beträgt 25 Atm. — daneben aber auch Vorrichtungen, um während des Betriebes sowohl Gase wie Flüssigkeiten dem Autoklaven entnehmen und zuführen zu können. Die Autoklaven besitzen Gasheizung. Die zugehörigen Manometer sind mit einer Vor-

richtung versehen, die bei Erreichung eines Höchstdruckes selbsttätige Verminderung der Gaszufuhr gestattet, so daß die Wartung dieser kleinen Apparate dadurch sehr erleichtert wird, wenn, wie es meistens in den Städten der Fall ist, der Gasdruck je nach der Tageszeit stark schwankt, und die Einhaltung einer bestimmten Temperatur ein sehr häufiges Nachregulieren des Brenners notwendig macht. Einer der Autoklaven ist ganz in Eisen, der zweite in säurebeständiger

Bronze gearbeitet, um sowohl alkalische wie auch saure Aufschließverfahren anwenden zu können. Da jedoch bei solch kleinen Versuchen, wie schon vor einigen Jahren nachgewiesen wurde, das Metall der Gefäßwand von erheblichem Einfluß auf das Versuchsergebnis werden kann, hat der Bronzeautoklav einen herausnehmbaren Porzellaneinsatz nebst Deckel, so daß das Metall nicht in direkte Berührung mit dem Kochgut gelangt.

Das in diesem Autoklaven aufgeschlossene Fasermaterial wird in einem in der Größe passenden kleinen Holländer von etwa 0,3 kg Fassungsraum zerfasert, „aufgeschlagen“. Dieser kleine Holländer besitzt Bronzefüllung, wird durch einen Elektromotor angetrieben und ist auch für die Zer-

kleinerung von Zellstoffmaterialien aller Art, insbesondere der Handelsform von Holzzellstoffen, von Zellstoffsäcken sehr bequem. Er eignet sich deshalb auch vortrefflich für Studien über die Einwirkung von Salzen, Säuren und Basen auf Zellstoff.

Die oben beschriebenen Autoklaven weichen von den in den Fabrikbetrieben der Zellstoffindustrie üblichen Aufschließgefäß in insbesondere in der Heizungsart erheblich ab. Diese ist natürlich bei Gasheizung eine indirekte, in den Zellstofffabriken aber wird nun gerade sehr häufig mit direktem Dampf gekocht. Bei kleinen Autoklaven läßt sich, wie Versuchelehrten, eine Dampfheizung nicht anbringen, weil trotz guter Isolierung die Autoklaven zu leicht mit Kondenswasser vollkochen. Um nun wenigstens bei größeren Apparaten die Arbeitsbedingungen der Technik soviel als möglich nachzuahmen, ist die in der Versuchsstation zur Verfügung stehende nächstgrößere Type von Aufschließgefäß —

30—40 l Inhalt — mit direkter und indirekter Dampfheizung ausgerüstet. Auch bei diesen Kochern war natürlich auf die Möglichkeit der Verwendung saurer sowie alkalischer Aufschließverfahren Rücksicht zu nehmen. Einer der Kocher hat daher eine Ausmauerung mit säurebeständigen Kacheln erhalten; der Deckel und die Armaturen sind wie bei den Autoklaven aus säurebeständiger Bronze hergestellt (Abb. 1).

Die Kocher sind drehbar angeordnet, damit beim Probennehmen, wie es beim Aufschließen von Holz z. B. üblich ist, nach einigen Umdrehungen des Apparates tatsächlich eine Durchschnittsprobe der Kochflüssigkeit entnommen werden

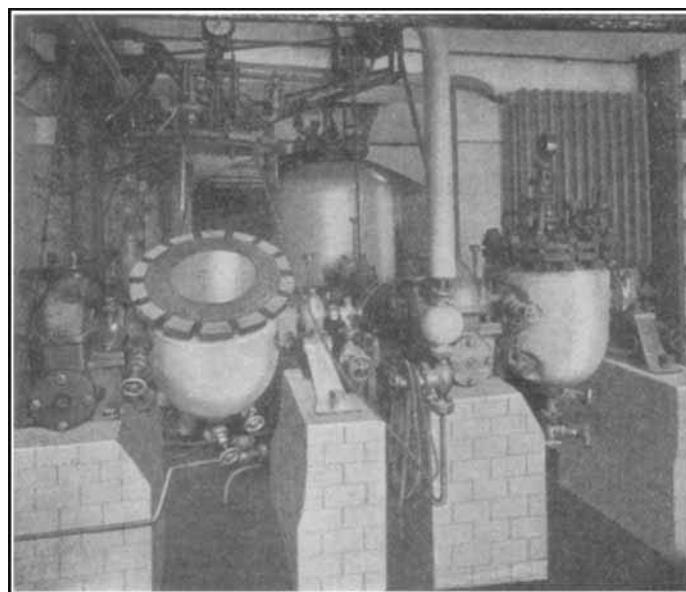


Abb. 1.

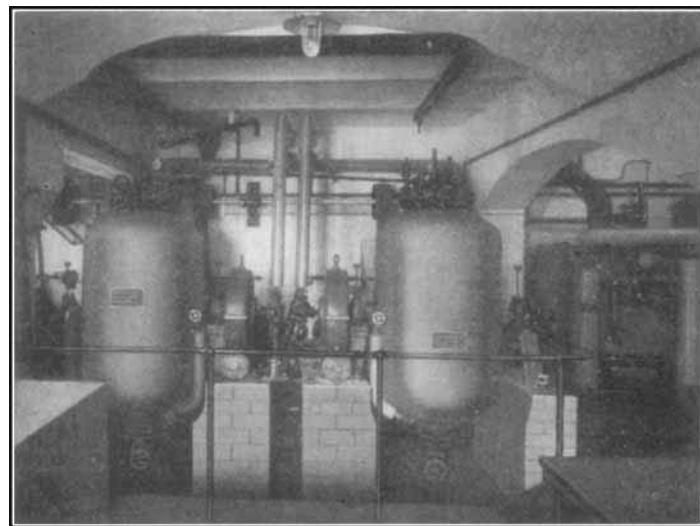


Abb. 2.

kann, was für wissenschaftliche Untersuchungen als unumgänglich notwendig erscheint. Im übrigen wird auch im Fabrikationsbetriebe ja vielfach mit Drehköchern gearbeitet. Um solche Fabrikationsverfahren studieren zu können, war Drehbarkeit zum mindesten des für alkalische Aufschließverfahren bestimmten Kochers vorzusehen.

Die Armaturen dieser Kocher gestatten ebenso wie bei den kleinen Autoklaven alle erdenklichen Versuchsanordnungen. So kann z. B. zur Messung der bei einer Sulfitzellstoffkochung entweichenden Gasmenge ein fahrbarer Kühler nebst Vorlage angeschlossen werden.

Das Produkt dieser Kocher wird in einem Holländer von 40 l Inhalt weiter zerfasert. Der Holländer hat Bronzefassung der Walzen und des Grundwerkes, damit er auch für Bleichzwecke benutzt werden kann.

Für Überprüfung der in den eben erwähnten Kochgefäß durchgeführten Versuchsreihen dient eine dritte Größenstufe von Kochern. Es sind das zwei Kocher von 500 bzw. 600 l Inhalt. Einer der Kocher ist wiederum ausgemauert, mit Bronzedeckel und Bronzearmaturen versehen und für die Sulfitzellstoffkochung zum Studium saurer Aufschließverfahren bestimmt. Die Heizung kann, wie bei den beschriebenen 30 l-Kochern, direkt und indirekt geschehen. Die Kocher sind ebenso wie diejenigen der vorigen Größenstufe drehbar angeordnet, damit bei den Versuchen völlige Durchmischung der Lauge bei der Probeentnahme dauernd gewährleistet ist. (Abb. 2.)

Alle Kocher, die mit Dampfheizung ausgerüstet sind, also vier von den vorhandenen sechs Kochgefäßen, haben eine starke Isolierschicht erhalten, um bei direkter Heizung die Bildung von Kondenswasser auszuschließen, dessen Vermeidung, wie die Erfahrung lehrt, besonders beim Betrieb von kleinen Versuchskochern Schwierigkeiten zu machen pflegt.

Der Dampf für die Heizung der vier zuletzt erwähnten Kocher wird in einem Lilienthalschen explosionssicheren Röhrenkessel erzeugt, der 6 qm Heizfläche besitzt und wie alle vier Kocher für 15 Atm. Betriebsdruck gebaut ist. Die Heizung geschieht mit Gas, um rasche Inbetriebsetzung und rasches Abstellen zu ermöglichen. Zum Röhrendampfkessel gehört natürlich auch eine Wasserreinigung zur Enthärtung des erforderlichen Speisewassers.

Die Beschickung der Kocher mit Kochflüssigkeit geschieht von einem über dem Maschinenlaboratorium liegenden Raum aus. Dort ist ein großer etwa 700 l fassender Rührbottich aufgestellt. Das Rührwerk hat Elektromotorenbetrieb. Bei der Bereitung von saurer Kochflüssigkeit, z. B. der viel gebrauchten Calciumbisulfatlauge kann durch ein gelochtes Bleirohr im Boden des Bottichs Schwefligsäuregas aus einer Bombe mit flüssiger schwefriger Säure zugeleitet werden.

Das Kochgut der großen 500 Literkocher wird in einem Holländer für 11 kg Eintrag aufgeschlagen. Auch dieser Holländer besitzt wiederum Bronzearmatur, kann also auch zu Bleichversuchen dienen. Er ist mit Waschtrömmel ausgerüstet, so daß die Wäsche des Stoffes, die schon im Kocher begonnen und etwa in der darunterliegenden Grube fortgesetzt wurde, hier in diesem Holländer in ausgiebigster Weise vollendet werden kann.

Um ein Bild über den Grad des Aufschlusses zu gewinnen, ist noch ein Sortierer aufgestellt. Er soll die schlecht aufgeschlossenen Faserbündel aussondern, so daß man annähernd in Prozenten angeben kann, wieviel wohl aufgeschlossener Stoff aus einer bestimmten Menge Rohfaser erhalten worden ist. Die in diesem Sortierer ausgesonderten Splitter können in einem kleinen Kollergang zerkleinert und zur Analyse durchgemischt werden. Der Kollergang kann natürlich auch mit Vorteil für Bleich- und Färbeversuche und anderes mehr Verwendung finden.

Zum Betriebe der vorstehend erwähnten Apparate sind zwei Elektromotoren von je etwa 2 PS. vorhanden.

Die Versuchsstation besitzt endlich noch eine Bleichanlage, die von der Firma Siemens & Halske leihweise zur Verfügung gestellt worden ist. Mittels Kohleelektroden kann mit Kochsalzlösung Natriumhypochlorit erzeugt werden. Eine Billiterzelle gestattet ferner die getrennte Erzeugung von Chlor und Alkali aus Kochsalz, so daß also auch

die neueste Entwicklungsstufe der Bleichmittelgewinnung bei Experimentalarbeiten herangezogen werden kann. Für diese Bleichanlage wird der elektrische Strom des städtischen Elektrizitätsnetzes durch einen Transformator nebst angebautem Motor umgeformt.

Die Kocher von 500—600 l Inhalt vermögen 50—60 kg Zellstoff in einem Arbeitsgange zu liefern. Mit der Arbeit einer Woche ist es daher möglich, 200 kg Zellstoff zu erzeugen, eine Menge, die ausreicht, um auf einer der üblichen Papiermaschinen der Papierfabriken einen Versuch anzustellen, der über die Verarbeitbarkeit des erkochten Materials unter den Arbeitsbedingungen der Praxis Auskunft gibt. Das Kochgut wird deshalb nach dem „Aufschlagen“ und allenfalls dem Sortieren in einem Siebbottich gesammelt, in Preßtücher geschlagen und unter einer Presse zu Preßküchen geformt. Diese werden zwecks Vornahme genauer Ausbeutebestimmung zerbrockelt, gut gemischt und nach der Probenahme und Wägung in Säcke gefüllt. Der Zellstoff gelangt in dieser Brockenform zur Ablieferung an Papierfabriken, die sich etwa für die betreffenden Aufschließversuche interessieren und sich bereit erklärt haben, den erzeugten Stoff auf die Verarbeitbarkeit zu prüfen.

[A. 10.]

Experimentelle anorganische Chemie und Elektrochemie im Jahre 1914.

Von A. GUTBIER.

(Fortsetzung von S. 126.)

F. G. Cottrell³¹⁹⁾ zeigt, daß flüssiges Acetylen mit metallischem Magnesium bis zu Temperaturen über 37° nicht reagiert. Hingegen liefern Mischungen von flüssigem Acetylen und Ammoniak mit Magnesiumspänen in ziemlich lebhaft verlaufender Reaktion neben Acetylen und etwas Äthan eine Verbindung von der Zusammensetzung $MgC_2 \cdot C_2H_2 \cdot 5 NH_3$, wobei das Magnesium nur dann glatt in Reaktion tritt, wenn es vorher durch kräftiges Erhitzen in hoher Luftleere vollständig von Gasen usw. befreit worden ist. Diese Verbindung ist bis zu + 2° beständig und verliert bei dieser Temperatur 1,5 Mol. Ammoniak, indem sich eine zweite Verbindung $(MgC_2 \cdot C_2H_2)_2 \cdot 7 NH_3$ bildet, welche beim Abkühlen auf 0° wieder Ammoniak absorbiert. Das letztgenannte Produkt ist bis zu 60° beständig und spaltet bei höherer Temperatur, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, wechselnde Mengen von Acetylen und Ammoniak ab. Hierbei bleibt ein in der Hauptsache aus Magnesiumamid und -nitrid und etwas Magnesiumcarbid bestehendes Gemisch zurück, welches sich, und zwar wahrscheinlich infolge einer Zersetzung des Carbides in seine Elemente, bei ungefähr 425° zu schwärzen beginnt. Andererseits läßt sich aus der ursprünglichen krystallinischen Verbindung ein ziemlich reines Magnesiumcarbid gewinnen, wenn man vor dem Erhitzen das Ammoniak möglichst vollständig durch hohes Vakuum unter 0° entfernt.

Nach den Beobachtungen von Siegfried Hilpert und Martin Dietmar³²⁰⁾ entsteht beim Eintragen von Aluminiumcarbid in eine salzaure Lösung von Quecksilberchlorid Quecksilbermethyldchlorid, in neutraler oder schwach saurer Lösung Quecksilberdimethyl. Analog lassen sich das schwer zugängliche Wismuttrimethyl und die Methylverbindungen des Zinns synthetisieren. Was den Reaktionsmechanismus anlangt, so ist es am wahrscheinlichsten, daß Chlor an Aluminium tritt, während der einwertige Rest $HgCl$ mit 3 von der Salzsäure oder dem Wasser hervorruhenden Wasserstoffatomen an den Kohlenstoff wandert. Möglicherweise entsteht aber auch ein sich vom Methan ableitendes Quecksilbercarbid, welches sich dann nach der Gleichung:



weiter zersetzt.

Die Carbide des Wolframs sind Gegenstand

³¹⁹⁾ J. of Physical. Chem. 18, 85 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2034.

³²⁰⁾ Ber. 46, 3738 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 122.