

Ein neuer Tiegel zur Schnell-Schwefelbestimmung.

Von Dr. techn. HEINRICH HILLER, Wien.

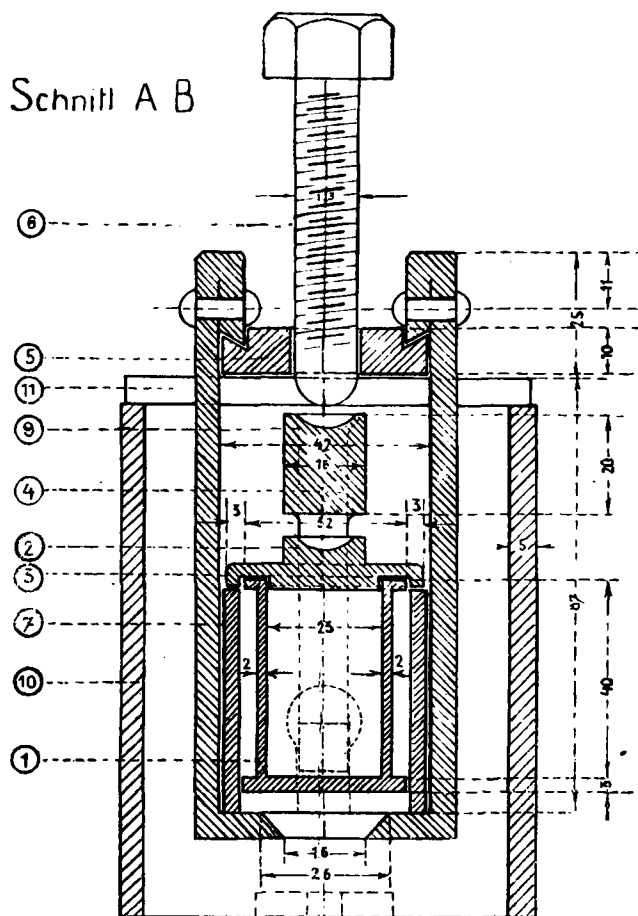
(Eingeg. 27./11. 1922.)

Im Verlauf von Untersuchungen verschiedener Mineralölprodukte war ich vor die Aufgabe gestellt, den Schwefelgehalt, die bis 8% anstiegen, meine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden. Da die Zahl der Proben sehr groß war und die Siedepunkte weit auseinander lagen — es waren Benzine und Produkte von Schmierölkonsistenz —, so mußte eine allgemein anwendbare und schnell auszuführende Methode herangezogen werden.

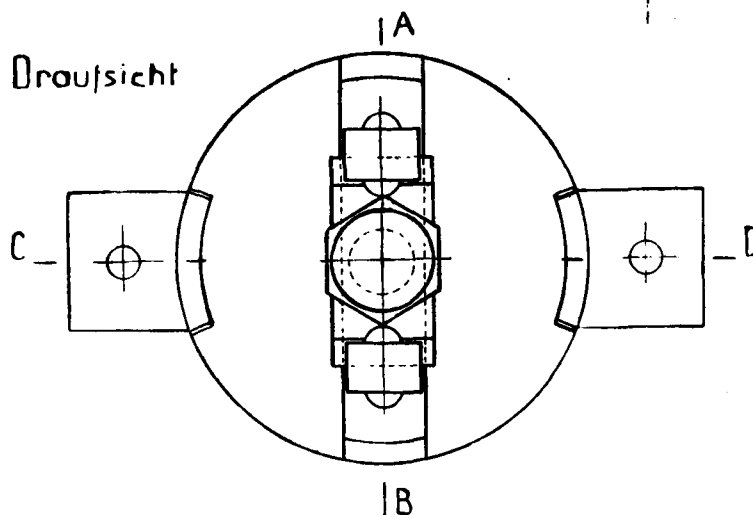
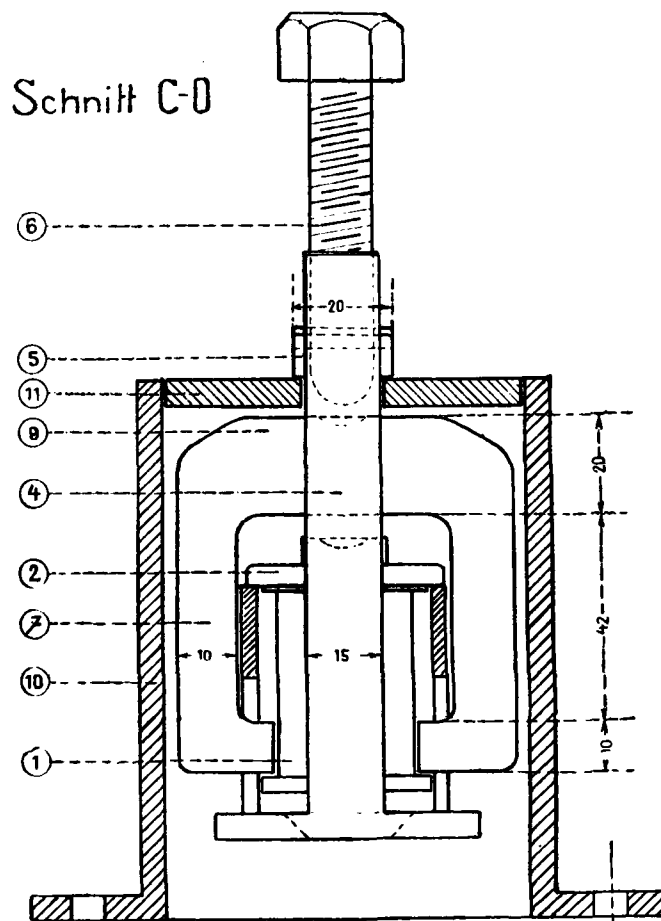
Die mir zugängliche Literatur wies folgende Wege:

1. Verbrennung des Oles in der Flamme,
2. Verbrennung im Sauerstoff,
3. Verbrennung mit Metalloxyden im offenen Tiegel,
4. Verbrennung mit Natriumsuperoxyd allein oder im Gemisch mit Ätzalkalien oder Alkalicarbonaten im offenen Tiegel,
5. Oxydation in Flüssigkeiten (Säuren usw.).

Die erste Methode war nicht anwendbar, weil sie einerseits viel Zeit in Anspruch nimmt und andererseits stete Regulierung der Flamme erfordert, um Rußabscheidung oder Erlöschen der Flamme zu verhindern. Für die Verbrennung schwerer Öle ist sie überhaupt nicht geeignet. Auch der Kunstgriff, das schwere Öl mit leicht flüchtigem zu mischen und so brennfähig zu machen, ist nicht zu empfehlen, weil leicht unrichtige Werte durch Kapillaritätswirkungen im Dochte erhalten werden können. Die Verbrennung im Sauerstoff schien für die Untersuchung der Benzine höchstens unter spezieller Modifikation



schließlich selbst einen Eisentiegel für diesen Zweck konstruierte. Der Verbrennungsprozeß mit Natriumsuperoxyd allein verlief bei den schwereren Ölen nicht immer ganz glatt, sondern zeigte mehr oder minder starke Rußabscheidung. Einer Mitteilung im Fragekasten der Chemikerzeitung zufolge, versuchte ich die Verbrennung mit einem Gemisch von Natriumsuperoxyd mit 10% Kaliumchloratzusatz auszuführen und erhielt nach dieser Methode tatsächlich glänzende Resultate. Herr Dr. Wegner, der diese Methode angegeben hat, verwendet allerdings einen offenen Tiegel und erzielt auch gute Resultate. Dies ist



geeignet, aus welchem Grunde sie nicht angewandt wurde. Mit Natriumsuperoxyd-Soda-Gemischen im offenen Tiegel konnte — wie auch in H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, erwähnt ist — Verpuffung eintreten, außerdem stellte ich noch bei der Verbrennung leichter Öle Verdampfung vor der Verbrennung des Oles durch Geruch fest.

Auf Grund dessen wandte ich mich der Methode nach S. W. Parr¹⁾ zu, die schnell und ohne Verdampfungsverluste auszuführen ist, da die Verbrennung im verschraubten Eisentiegel vorgenommen wird. Es zeigte auch diese Methode in ihrer ursprünglichen Ausföhrung verschiedene Mängel, hauptsächlich in apparativer Hinsicht, so daß ich

aber nur darauf zurückzuführen, daß er hauptsächlich schwer flüchtige und feste Körper zur Analyse genommen hatte. Auf Grund meiner Erfahrung konnte ich von der Verwendung des verschlossenen Tiegels nicht abgehen.

Der Arbeitsvorgang ist kurz folgender: In den trockenen Eisentiegel gibt man zuerst etwa 1 g pulverisiertes Kaliumchlorat und wiegt darauf in üblicher Weise etwa 0,3 g organische Substanz, mischt mit einem Glasstab durch und gibt hierauf erst eine gemessene Menge von etwa 10 g Natriumsuperoxyd unter neuerlichem Durchmischen hinzu. Nun verschließt man den Tiegel und verwendet zum Abdichten einen ausgeglühten, flachen Kupferring. Die Zündung erfolgt durch eine, etwa 1 Minute gegen den Tiegelboden gerichtete Spitze einer Gebläseflamme. Dann kühlt man den Tiegel sofort unter der Wasser-

¹⁾ Journ. Ind. and Engineering Chem., Vol. 11, Nr. 3, S. 230.

leitung, trocknet ihn ab und löst erst jetzt die Verschraubung. Der Schwefel liegt als Natriumsulfat vor. Nach der Auflösung der Substanz in Wasser, Ansäuern mit Salzsäure und Entfernung des Unlöslichen durch Filtration fällt man wie üblich als Bariumsulfat.

Sehr flüchtige Substanzen oder Stoffe, die schon bei Berührung mit Natriumsuperoxyd in Reaktion treten, werden in einem eigens für diesen Zweck konstruierten Eisenkölbchen mit eingeschlifften Stöpsel²⁾ eingewogen, welches mit der Öffnung nach unten in das Oxydgemisch gesteckt wird. Der Eisentiegel wird nur sehr wenig angegriffen und ist daher sehr oft verwendbar. Zur Erhöhung der Haltbarkeit stellt man ihn außerdem mit verstärktem Boden her. Die nach dieser Methode mit reinen Substanzen ausgeführten Analysen lieferten sehr gute Werte.

Zum Schlusse möchte ich noch einige Worte hinzufügen, welche die vielleicht etwas umständlich erscheinende Konstruktion rechtfertigen.

Ich machte im Verlauf und besonders bei Beginn dieser Versuche die Beobachtung, daß die Verbrennung bei einer Einwage von wesentlich mehr als 0,35 g äußerst heftig verläuft und zum Durchschlagen der Dichtung neigt. Es stellte sich in solchen Fällen immer ein festes Verkleben des Tiegels mit dem Deckel ein, so daß besonders bei der anfangs von Parr angegebenen Tiegelform die Öffnung des Tiegels nur mit großer Kraftanstrengung und unter Zuhilfenahme von verschiedenen Werkzeugen möglich war. Da nicht alle Laboratorien eine Werkstatt benutzen können, und es andererseits auch nicht zu den Annehmlichkeiten gehört, den Tiegel unter so schwierigen Verhältnissen und unter Gefährdung seiner Form zu behandeln, so verfiel ich eben auf die abgebildete Konstruktion, welche gestattet, nur mit einem Halbzollschlüssel einen stets sicheren Verschuß und jederzeitiges Öffnen des Tiegels zu bewerkstelligen. Zur Ausführung der Verbrennung ist nur der Tiegel samt Verschußgabel erforderlich. Macht das Öffnen des Tiegels nach der Zündung Schwierigkeiten, so schraubt man die Schraube (6) so hoch, daß Öffnungszylinder (7) samt Gabel (9) eingeschoben werden können, und dreht dann die Schraube wieder wie beim Verschuß des Tiegels vor der Zündung zu. Hierdurch wird jederzeit sicheres Abheben des Deckels vom Tiegel bewirkt.

[A. 273.]

Aus Vereinen und Versammlungen.

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure.

Sonnabend, den 16. Dezember 1922, vormittags, Hauptversammlung in Berlin, im Hause des Vereins deutscher Ingenieure.

Prof. Dr. Heuser, Darmstadt, wird zum Geschäftsführer gewählt. — Der Jahresbeitrag für Firmen soll M 30000 betragen, für Einzelmitglieder M 2000. — Der geschäftsführende Vorstand kann diese Sätze ändern. Zur Vereinszeitschrift wird von Januar 1923 ab „Der Papierfabrikant“ bestimmt. Ein Teil ist für den Verein vorbehalten und wird besonders numeriert. — Statutenänderung: Neueintretende müssen durch zwei Mitglieder empfohlen sein.

Es folgten die Vorträge von Schwalbe, Waentig und Lorenz, die hier als Autoreferate wiedergegeben werden.

Prof. C. G. Schwalbe, Eberswalde: „*Quellgrad und Mahlgrad*“.

Die Quellung pflanzlicher Faserstoffe durch Wasser im flüssigen und dampfförmigen Zustande wird durch Volumzunahme und Wasserbindung bemerkbar. Die Quellung wird stark beeinflusst, meist verstärkt durch Zeit und Temperatur, durch mechanische Bearbeitung (Stauchung, z. B. im Holländer), durch chemische, in Wasser gelöste Agentien, wie Schwefelsäure (Pergament), Natronlauge (mercerisierte Faser) und Salze (Chlor-Zink: Vulkanfaser). Salze können jedoch auch entquellend wirken. Die Quellung hängt auch ab von der Faserart (verschiedene Hygroskopizität im wasserdampfgefüllten Raume, z. B. bei Baumwolle und Malilahanf). Beim Trocknen tritt wieder entweder Entquellung ein oder nach stattgehabter Einwirkung starker Chemikalienlösungen verbleibt dauernde Quellgradzunahme. Ob erneute Quellung in gleichem Ausmaße bei abermaliger Behandlung mit Wasser möglich ist, hängt von der Trocknungstemperatur und Zeit ab.

In der Sulfitzellstofffabrikation ist das erste Stadium des Kochprozesses, die Durchtränkung mit der Sulfatlauge, ein Quellungs Vorgang. Der Grad der Quellung hängt ab in erster Linie vom Säuregrad der Tränkflüssigkeit, aber auch noch andere Faktoren, wie Zeit, Temperatur, Bewegung, sind von erheblichem Einfluß. Bei der Entzuckerung von Holz bewirkt stärkere Natronlauge eine die Auslösung des Harzes beeinträchtigende Verquellung. Im Natronzellstoffkochprozeß kann man dem neutralen Natriumsulfat eine entquellende Wirkung zuschreiben. — In der Papierindustrie arbeitet man mit Vorliebe mit feuchten, d. h. gequollenen Zellstoffen, die schmiegsamere

leichter verfilzbare Fasern nach dem Mahlen im Holländer liefern, als getrocknet gewesene Zellstoffe oder gar Holzschnitz. Quellung trockener Fasern erfordert erheblichen Zeitaufwand; sie wird beeinflusst durch Temperatur und Elektrolyte. Letztere wirken besonders stark bei der Schleimbildung im Holländer, sie verzögern die Mahlung. Die Quellung von Zellstofffasern in Wasser usw. geht nach Erreichung eines Höchstgrades wieder merklich zurück. Die Trocknung als eine Entquellung erfordert sorgfältigste Berücksichtigung der Faktoren Zeit und Temperatur im Hinblick auf Festigkeit und Dehnung des Papiers. — In der Textilindustrie sind Mercerisation der Baumwollfaser, schädliche Wirkung von Salzzusätzen zur Mercerisierlauge, das Einweichen der Fasern unter Zuhilfenahme von Netzölen vor dem Färben und das Dämpfen im Zeugdruck gute Beispiele für die Bedeutung der Quellungsvorgänge.

In der Kunstseidenindustrie sind verschiedene Grade der Quellung die Ursache der streifigen Färbungen.

In den Pergament- und Vulkanfaserindustrien ist das Hervorrufen einer starken Quellung das Hauptziel der Fabrikation. Schädlich ist die Quellung (Schleimbildung) beim Nitrieren von Cellulose, und bei der Acetylierung ist eine stark gequollene Cellulose (Kunstseide) kein geeignetes Ausgangsmaterial.

Möglichst genaue Messung des Quellgrades ist für die Zellstofffasern verarbeitenden Industrien von ausschlaggebender Bedeutung. Von den Adsorptionsmethoden sind die von Viegew (Konzentrationsänderung einer Natronlauge) und Schwalbe (Messung der Kupferaufnahme aus alkalischer Lösung: Hydratkupferzahl) nur für Sonderzwecke von Bedeutung. Allgemeiner anwendbar ist die Aufnahme von Beizsalzen, wie Chromacetat, Aluminiumacetat und Natriumaluminat, die für geringe (Holzzellstoffe) und hohe (Kunstseiden) Grade der Quellung gut brauchbare Werte ergeben, bei stark schleimhaltigen Fasern aber versagen. Bestimmung der adsorbierten Farbstoffmengen gibt nur größere Annäherungswerte. Die Bestimmung des Quellgrades durch Hydrolyse der Cellulose zu Traubenzucker ist heikel in der Ausführung. Messung der Viscosität und Sedimentation ist — bei Holzzellstoffen — nicht durchführbar. Hygroskopizitätsbestimmungen ergeben dann brauchbare Zahlenwerte, wenn man bei höherer Luftfeuchtigkeit und höherer Temperatur als üblich arbeitet. Bei Messungen der Volumzunahme ist es vorderhand noch schwer, übereinstimmende Werte zu erhalten. Der Quellgrad kann am raschesten und mit für gewisse Zwecke genügender Genauigkeit durch Messung des Wasserbindungsvermögens bestimmt werden. Gleiches gilt von dem Mahlgrad (Wasserbindung durch Summe der Quellung und Schleimbildung). Mit dem Schopper-Riegler'schen Mahlgradprüfer bestimmt man das vom Faserstoffkuchen rasch ablaufende Wasser. Als Ergänzung dieser Mahlgradprüfung hat sich Abtropfenlassen von gequollenen Fasern auf einem Sieb und nachfolgendes Schleudern unter bestimmten Versuchsbedingungen erwiesen. Das Maßgewicht des geschleuderten Faserstoffkuchens im Verhältnis zum Gewicht der durch Volummessung oder Wägung feststellbaren Trockenfaseranlage gibt Aufschluß über das Wasserbindungsvermögen, das mit zunehmender Quellung oder Schleimbildung wächst.

Vervollkommnung der aufgezählten Methoden, Schaffung neuer, brauchbarer Methoden gehören zu den wichtigsten Aufgaben der Betriebskontrolle in allen, Zellstofffasern verarbeitenden Industrien. Auch wissenschaftliche Forschungen bedürfen dringlichst derartiger Methoden zur Quellgradbestimmung.

Prof. Dr. P. Waentig, Dresden: „*Neuere Vorschläge über Aufschließung und Veredelung von Pflanzentaser*“.

Eine erfreuliche Seite unserer sonst so betrüblichen wirtschaftlichen Lage liegt in der erreichten engeren Zusammenarbeit von Wissenschaft und Technik. Auf dem Gebiet der Pflanzentaserverarbeitung trägt der Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure wesentlich hierzu bei. Gerade in chemischer Beziehung sind auf dem Gebiete der Zellstoffgewinnung Neuerungen vorgeschlagen worden, nachdem glückliche Lösungen der einschlägigen Fragen längere Zeit solche Neuerungen unnötig erscheinen ließen.

Die Rohstoffbeschaffung ist in erster Linie ein land- und forstwirtschaftliches Problem. Hanf könnte auf heimischem Boden in größerer Menge angebaut und nicht nur zur Textilfaser-, sondern auch zur Zellstoffgewinnung herangezogen werden. Hierzu eignen sich die sogenannten Kotonisierungsverfahren. Stroh könnte nur in erhöhtem Maße herangezogen werden für die Zellstoffgewinnung, wenn ein Ersatz für den Bedarf in der Landwirtschaft sachgemäß gedeckt würde. Hierfür dürfte Torf in vieler Beziehung geeignet sein, anstatt daß man ihn aufzuschließen versucht. Gegen eine volle Ausnutzung der sogenannten Hydrophyte werden Bedenken hinsichtlich der Kultur-, Ernte- und Transportfrage geäußert. Ausländische Faser ist zu teuer. Das Neuartige der Hydrophytanfschließung soll darin liegen, hochwertige Nebenprodukte zu erzeugen, deren Menge ja bei der Papierfaser-gewinnung leider sehr groß ist. Holzschnitz ist aber immer noch dem Zellstoff in bezug auf Qualität stark unterlegen, und einen Halb-stoff aus Holz, der noch größere Anteile an Inkrusten enthält und daher in hoher Ausbeute herstellbar wäre, können wir noch nicht gewinnen.

Der Schwerpunkt der Verbesserungsvorschläge liegt daher in der Auffindung geeigneterer Zellstoffgewinnungsverfahren.

Über die neueren Vorschläge hat vor einiger Zeit v. Possanner eingehend berichtet. Neuerdings steht die Einsicht im Vordergrund, daß der Aufschließungsprozeß kein rein chemischer, sondern wesentlich

²⁾ Dieses sieht genau so aus wie das Glaskölbchen zur Dampfdichtebestimmung nach Viktor Meyer.