

säure unter Atmosphärendruck gekocht, so zeigte das Holz im Quarzlampe Licht violette Färbung. Bei alkalischer Reaktion fluorescierte das Holz und die Lösung grüngelb. Wird das Holz noch länger oder unter Druck erhitzt, so verschwindet die erwähnte violette Farbe völlig.

Im Sulfitzellstoffprozeß finden wir zu dieser Erscheinung, wie bereits hervorgehoben worden ist, ein Analogon.

Beim Aufschluß des Holzes mit sauren Sulfiten wird im Falle der Schwarzkochung, wobei hauptsächlich infolge der Schwefelsäurebildung die Acidität der Sulfitkochsäure stark ansteigt, die violett fluorescierende Gruppe des Lignins beseitigt, so daß keine Fluoreszenz mehr eintritt.

Wir können die erwähnten Ergebnisse folgendermaßen zusammenfassen:

Die violette Fluoreszenz der Sulfitzellstoffe verschwindet bei ihrer Oxydation und in demselben Maße, wie diese Fluoreszenz aufhört, kommt die Rotfärbung (im Tageslicht) der Stoffe zum Vorschein. Im Quarzlampe Licht betrachtet, zeigt der Sulfitzellstoff, solange seine Rotfärbung besteht, zunächst stark violette Farbe, die immer dunkler wird. In alkalischem Mittel besteht, solange die Rotfärbung andauert, ebenfalls eine starke grüngelbe Fluoreszenz. Sowohl die violette Farbe als auch die grüngelbe Fluoreszenz kommen nicht mehr zum Vorschein, wenn die Zellstoffe aufgehört haben, sich rot zu färben.

Diese Ergebnisse berechtigen folgende Schlüsse zu ziehen:

Die violette Fluoreszenz der Sulfitzellstoffe und der Sulfitablauge ist auf eine gewisse Gruppe oder einen konstitutionellen Bestandteil der Lignosulfonsäure zurückzuführen. Durch die Sulfitkochen des Lignins während des Sulfitkochenprozesses wird diese Gruppe gebildet oder freigelegt. Diese Gruppe wird leicht, z. B. durch Oxydation, sogar durch Luftsauerstoff, Einwirkung von Alkalien oder verdünnten Säuren bei hoher Temperatur irreversibel verändert, so daß es nicht mehr gelingt, die leuchtende Fluoreszenz wieder hervorzurufen.

Die leuchtend violette Fluoreszenz ist also scharf von der violetten Farbe zu unterscheiden, die man durch Behandlung von Holz mit Säuren oder

sauren reagierenden Flüssigkeiten hervorrufen kann, und die auch nach Beseitigung der violetten Fluoreszenz der Sulfitzellstoffe oder der Lignosulfonsäure durch Oxydation auftritt. Die violette Farbe schlägt bei alkalischer Reaktion in fluorescierende Grüngelb um. Die Gruppe des Lignins, die diese Erscheinung hervorrufen, ist offenbar dieselbe, die die Rötung der Sulfitzellstoffe verursacht.

Es ist möglich, daß es sich in den beiden oben geschilderten Fällen, wobei zunächst violette Fluoreszenz und später violette Farbe erscheint, um dieselbe Atomgruppe des Lignins handelt, die verschiedenen Umlagerungen unterworfen ist, wobei die erste Gruppierung der Atome sehr labil ist, so daß sie durch Oxydation, Alkalibehandlung usw. in eine stabilere Gruppierung übergeht, die bei weiterer Oxydation auch letzten Endes abgebaut wird. Die Abnahme der Rötung des Zellstoffes sollte demnach mit der letzten Phase identisch sein.

Die oben erwähnten Ergebnisse wurden nicht nur für Fichtenholz bzw. daraus hergestellten Sulfitzellstoff, sondern auch für Kiefernholz und Kiefernholzsulfitzellstoff als gültig befunden.

Bei der Untersuchung des letzteren wurden einige Befunde gemacht, die bei der ersten Betrachtung nicht mit der oben entwickelten Theorie übereinstimmten. Es stellte sich nämlich heraus, daß Kernholz von Kiefer Sulfitzellstoffe lieferte, die eine helle, blauweiße Fluoreszenz ergaben. Auch die Ablaugen zeigten dieselbe helle Fluoreszenz. Wurde aber das Holz vor der Kochung mit gewissen Lösungsmitteln extrahiert, so zeigten die Zellstoffe und auch die Laugen die bekannte violette Fluoreszenz. Als Lösungsmittel kann Benzol verwandt werden. Besser wirken aber Alkohol und Aceton.

Sulfitzellstoffe aus Splintholz von Kiefer zeigten nicht die erwähnte blauweiße Fluoreszenz, sondern fluorescierten rein violett.

Es scheint, als ob im Kernholz ein Stoff vorhanden ist, der diese helle Fluoreszenz hervorruft, der aber in den genannten Lösungsmitteln löslich ist.

Die durch diesen Stoff hervorgerufene Fluoreszenz unterscheidet sich von der gewöhnlichen violetten auch darin, daß sie nicht oder in sehr geringem Grade durch Oxydation des Zellstoffs mit 3%igem Wasserstoffsuperoxyd beeinflußt wird. Die Zellstoffe zeigen dabei in der bekannten Weise Rotfärbung.

Bei der vorliegenden Arbeit wurden wir bei einigen Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. E. Sundström unterstützt; wir möchten an dieser Stelle bestens dafür danken. [A. 15.]

Der chemische Aufbau der Braunkohlen.

Von Professor Dr. J. MARCUSSON.

Staatl. Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 15. Februar 1927.)

Braunkohlen enthalten durchschnittlich 69 % Kohlenstoff, 5,5 % Wasserstoff, 25 % Sauerstoff und 0,8 % Stickstoff (bezogen auf Reinkohle).

Im Verfolg der Untersuchungen über die Vorgänge bei der Vermoderung des Holzes und bei der Torfbildung ist es jetzt ermöglicht, einen tieferen Einblick in den chemischen Aufbau der Braunkohlen zu gewinnen. Als Bestandteile der Braunkohlen sind neben Wasser und Mineralstoffen erkannt: Wachse, Harze, freie Huminsäuren, Huminsäureanhydride, Huminketone,

wasserlösliche Carbonsäuren, Essigsäure, Lignin und Cellulose. Die Trennung dieser Bestandteile voneinander und ihre quantitative Bestimmung erfolgt folgendermaßen:

Zunächst werden mit Tetrachlorkohlenstoff Wachs- und Harzstoffe ausgezogen. Tetra hat von allen bekannten Solventien für Braunkohlenbitumen das größte Lösungsvermögen. Die Trennung von Wachs und Harz geschieht mit Äther-Alkohol bei erniedrigter Temperatur; die Wachsstoffe bleiben ungelöst. Aus der ent-

bituminierten Kohle werden durch Ammoniak bei Zimmerwärme die freien Huminsäuren ausgezogen; eine zweite Probe wird mit 1%iger Natronlauge eine Stunde im Wasserbade erwärmt. Schon bei dieser milden Behandlung hydratisieren sich die Huminsäureanhydride; aus der alkalischen Lösung gewinnt man durch schwaches ansäuern mit $\frac{1}{2}$ n. Salzsäure die vorliegenden Gesamthuminsäuren, von denen, behufs Berechnung der Anhydride, die freien Säuren in Abzug gebracht werden.

wird mit Lauge verseift und hierauf mit Schwefelsäure angesäuert. Durch Wasserdampf wird die Essigsäure abgetrieben und im Destillat titriert.

In der angegebenen Weise sind hier vier Braunkohlentypen untersucht, zwei Lignite von gut erhaltener Holzstruktur, eine erdige Braunkohle, eine hochwertige böhmische Kohle und zwei sogenannte alkalilösliche Braunkohlen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Aus dieser ergibt sich folgendes:

Ergebnisse der Untersuchung von 6 Braunkohlen.

| Art der Kohle | Fundort | Äußere Beschaffenheit | Bitumen % | Freie Huminsäuren % | Huminsäureanhydride % | Huminketone % | Cellulose % | Lignin % | Wasserlösliche Carbonylsäuren % | Flüchtige Fettsäuren (Essigsäure) % | Wasser % | Asche % |
|----------------------------------|--|---|--------------|------------------------|--------------------------|------------------|----------------|-------------|------------------------------------|--|-------------|------------|
| Lignite | Niederlausitz Miocän | Braune fest zusammenhängende Masse von Holzstruktur | 0,7 | 4,5 | 12,5 | 4,5 | 26 | 28 | 7,4 | 3,2 | 9 | 1,5 |
| | Mittel-deutsches Braunkohlen-vorkommen | Braune fest zusammenhängende Masse von ausgesprochener Holzstruktur, zum Teil mit Borke bedeckt | 0,7 | 2,5 | 37,5 | 1,4 | 10 | 30,6 | 3,1 | 1,4 | 7,3 | 1,7 |
| Erdige Braunkohle | Grube Ilse | hellbraun, matt, erdig | 5,3 | 29,0 | 32,4 | 4,3 | 0,6 | 6,4 | 2,6 | 0,6 | 9,7 | 10,5 |
| Hochwertige böhmische Braunkohle | Kaaden bei Komotau | darkelbraun, fest zusammenhängende Masse, an einzelnen Stellen glänzend | 1,2 | Spuren | 19,6 | 51,9 | 2,6 | 6,3 | 0,9 | 1,0 | 11 | 6,2 |
| Alkali-lösliche Braunkohle | Wellmitz (Lausitz) | braun, matt, erdig | 6,4 | 63,0 | 0 | 0,7 | 1 | 1 | 1,5 | 1,4 | 13,6 | 9,5 |
| | Schermeisel (Mark) | hellbraun, matt, deutliche Holzstruktur | 1,5 | 33,0 | 0 | 0,6 | 15,3 | 0,9 | 2,2 | 0,7 | 41 | 1,6 |

Die vom Huminsäureniederschlag abfiltrierte salzsäure Lösung dampft man bei niedriger Temperatur, evtl. unter Luftverdünnung, ein und nimmt den Rückstand behufs Abtrennung von Kochsalz mit 80%igem Alkohol auf. Nach dem Abdampfen des Alkohols wiederholt man die Behandlung mit kleinen Mengen Lösungsmittel, bringt dann zur Trockne und wägt. Von dem erhaltenen Gewicht zieht man den Aschengehalt ab und erfährt so den Prozentgehalt an wasserlöslichen Carbonylsäuren.

Die in 1%iger Natronlauge unlöslichen Anteile der Braunkohle können Lignin, Huminketone und Cellulose enthalten. Zur näheren Kennzeichnung behandelt man das Material nach Willstätter-Krull mit hochkonzentrierter Salzsäure, welche die Cellulose leicht löst. Die Trennung von Huminketonen und Lignin begegnete anfangs Schwierigkeiten; sie gelang mit Hilfe von Resorcin. Das Lignin-Humingemisch wird unter Rühren in drei bis vier Teile geschmolzenes Resorcin bei etwa 170° eingetragen und etwa 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Dann läßt man erkalten und verdünnt mit erwärmtem Alkohol. Das gebildete Resorcin-Lignin geht in Lösung, die Huminketone werden abfiltriert, mit heißem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Etwaige Asche wird in Abzug gebracht.

Die Cellulose bestimmt man zweckmäßig nicht im Alkaliunlöslichen, sondern direkt in der entbituminierten Kohle, und zwar nach dem gewichtsanalytischen Verfahren von Cross und Bevan durch Chlorierung. Zur Bestimmung der flüchtigen Säuren (hauptsächlich Essigsäure) verwendet man die ursprüngliche Kohle; diese

Die aus Baumstämmen gebildeten Lignite enthalten als Hauptbestandteile Huminsäureanhydride (12,5 und 37,5 %), Lignin (28 und 30,6 %), Cellulose (26 und 10 %), sowie wasserlösliche Carbonylsäuren (7,4 und 3,1 %). Bei der erdigen Braunkohle ist die Inkohlung erheblich weiter fortgeschritten. Von der Cellulose finden sich nur noch 0,6%; vom Lignin 6,4%, beide Urstoffe sind größtenteils in Huminsäuren (29%) und Huminsäureanhydride (32,4 %) übergegangen. Der Gehalt an Huminketonen beträgt 4,3 %. Es handelt sich um eine junge Kohle. Der Gehalt an Huminketonen steigt mit dem Alter. Die hochwertige böhmische Kohle, welche weit älter ist als die geprüften deutschen Vorkommen, besteht zu 51,9 % aus Huminketonen, daneben finden sich 19,6 % Huminsäureanhydride, 6,3 % Lignin und 2,6 % Cellulose.

Die alkalilöslichen Kohlen unterscheiden sich von den übrigen Typen dadurch, daß sie schon in Soda und verdünntem Ammoniak größtenteils löslich sind; sie finden sich hauptsächlich im Ausgehenden der Kohlenflöze und sind eine Vorstufe, nicht, wie die Geologen zum Teil annehmen, ein sekundäres Umwandlungsprodukt der normalen Braunkohle. Huminsäureanhydride und Huminketone fehlen, den Hauptbestandteil bilden freie Huminsäuren bzw. saure Humate. Die Cellulose ist in Form von Oxycellulose zugegen. So erklärt es sich, daß die Probe von Schermeisel, obwohl sie 15,3 % Cellulose enthält, in kalter 1%iger Sodalösung bis auf 1,9 % löslich ist.

Die in den Kohlen, insbesondere in den Ligniten, vorkommenden wasserlöslichen Carbonylsäuren

reduzieren ammoniakalisches Silbernitrat und Fehling'sche Lösung, geben mit Naphthoresorcin die Tolensche Glucuronsäurereaktion¹⁾ und entwickeln beim Destillieren mit Salzsäure Furfurol. Es liegt ein Gemisch von Glucuronsäure mit einer dunklen Säure vor. Diese läßt sich von der Glucuronsäure dadurch trennen, daß man sie in essigsaurer Lösung mit Bleizucker fällt, während Glucuronsäure erst durch den basischen Bleiessig niedergeschlagen wird. Die dunkle Säure kann

¹⁾ Die Reaktion tritt am besten ein, wenn man die Abscheidung der Säuren nicht mit Natronlauge, sondern mit Ammoniak wie folgt vornimmt: Die feingepulverte Kohle wird mit 1%igem Ammoniak eine Zeitlang im Wasserbade erwärmt, dann dampft man in einer Schale zur Trockne, bis der Ammoniakgeruch völlig verschwunden ist, nimmt mit wenig Wasser auf, filtriert, säuert mit verd. Salzsäure an, filtriert nochmals und verwendet das so erhaltene Filtrat.

man künstlich aus Glucuronsäure herstellen, indem man eine wäßrige Glucuronsäurelösung in Gegenwart von Alkali auf Watte verteilt und unter einer Glasglocke Sauerstoff einwirken läßt. Mithin ist die dunkle Säure ein Oxydationsprodukt der Glucuronsäure. Beide Säuren sind in den Kohlen nicht frei vorhanden, liegen vielmehr wasserunlöslich in Form gepaarter Glucuronsäuren vor.

Die Huminketone kondensieren sich mit Phenylhydrazin und Semicarbazidchlorhydrat, sie werden durch schmelzendes Kali unter Bildung von Huminsäuren zerlegt und spalten beim Erhitzen Kohlenoxyd ab.

Der Preußischen Geologischen Landesanstalt sei auch an dieser Stelle für Überlassung der hauptsächlichsten Kohlentypen verbindlich gedankt.

[A. 17.]

Neue Verfahren zur elektrolytischen Zinkausbringung aus kupferreichen und kupferarmen Kiesabbränden¹⁾.

Von Prof. Dr. H. PAWECK und Dr. techn. H. WENZL.

Institut für technische Elektrochemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingeg. 21. Dezember 1926.)

Die vorliegende Arbeit behandelt die Zinkgewinnung aus Kiesabbränden durch Laugung und Elektrolyse. Verfahren hierfür haben sich je nach der Beschaffenheit der Kiese für die Kupfer- oder Zinkmetallausbringung oder für beide entwickelt. Für die Gewinnung von Zink daraus sind spezielle Verfahren schon in großer Zahl, namentlich auf nassem Wege, ausgearbeitet worden. Unter diesen hebt sich eine besondere Gruppe, die der Sulfitverfahren, hervor. Von diesen erweckt das Kellner'sche (östr. Pat. 5484 (1901)) insofern ein besonderes Interesse, als es dem Sonderzwecke dienen sollte, im Anschluß an Cellulosefabriken einerseits für die Cellulosebleiche Chlor, andererseits für die Wirtschaftlichkeit dieses Betriebes sowohl Zinkmetall als auch Glaubersalz zu liefern, bei gleichzeitiger Verwertung der in den Cellulosefabriken abfallenden Schwefeldioxydgase. Es liegt somit eine glückliche Kombination von einzelnen Phasen im Kreisprozeß und eine gewinnbringende Verwertung von Abfallstoffen vor. Immerhin weist dieses Kellner-Verfahren neben seinen Vorzügen Schwierigkeiten auf, so daß es sich lohnte, hierfür eine praktische Lösung zu finden. Das Kellner-Verfahren ist nämlich nur dann anwendbar, wenn das Ausgangsmaterial, nämlich die Kiesabbrände, keine oder minimale Mengen von Kupfer enthalten, wovon Kellner keine Kenntnis haben konnte, da er nur mit fast kupferfreiem Ausgangsmaterial arbeitete. Beim Kellner-Verfahren besteht übrigens auch die Schwierigkeit in der Oxydation des als Zwischenprodukt sich ergebenden Zinkmonosulfits, die zu umgehen auch Gegenstand vorliegender Arbeit war. Dies führte schließlich zu einem neuen Verfahren für die Verarbeitung von Kiesabbränden aller Art mittels schwefliger Säure und Elektrolyse, auch bei Gegenwart erheblicher Kupfermengen.

Für derlei metallurgische Zwecke der Zinkausbringung liegen schon frühzeitig die verschiedensten Vorschläge vor, welche bis in das Jahr 1780 zurückreichen (M. Sanderson, engl. Pat. 1243). Es soll auf die historische Entwicklung all dieser Verfahren nicht eingegangen werden; speziell die Sulfitverfahren gelangten verhältnismäßig spät in der Metallurgie zur Anwendung. So haben erst 1852 Taylor und Philipps (Engl. Pat. 1069) abgeröstete Erze mit schwefliger Säure aus-

gelaugt. Es soll auch hier nicht die ganze Reihe diesbezüglicher Verfahren angeführt werden, da mit Ausnahme von drei Methoden auf die Zuhilfenahme des elektrischen Stromes verzichtet wird. Die Anwendung der Elektrolyse findet sich bei L'Etrange im engl. Pat. 3211 (1881) vor, nach welchem die Bisulfitleuge, durch Auslaugen der gerösteten Kiese mit den erhaltenen Röstgasen gewonnen, direkt elektrolysiert wird. Im Jahre 1890 haben Lange und Kosmann im D. R. P. 57 761 ein Verfahren angegeben, nach welchem die Gewinnung von Zink aus Abbränden mittels schwefliger Säure bis zur Elektrolyse vollständig durchgeführt erscheint. Der bei der Elektrolyse an der Anode auftretende Sauerstoff dient dabei für die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure. Laugung und Elektrolyse geschehen in einem und demselben Apparat. Wie ersichtlich, wird in beiden genannten Verfahren die beim Prozeß erhaltene Zinkbisulfitleuge direkt elektrolysiert. Hierzu sei bemerkt, daß eine direkte Elektrolyse von Zinkbisulfitleösungen zu keinem praktischen Ergebnis führt (wie sich auch V. Engelhardt „Metall u. Erz“ X. N. F. I. 1912/13 H. 2, S. 72 abfällig äußert), da hier höhere Spannungen und kathodische Reduktionserscheinungen wie bei der Kupfersulfitelektrolyse auftreten; die nach der Zinkfällung zurückbleibende, noch zinkhaltige Sulfatsulfitleuge müßte weggeworfen werden, falls man bei der neuerlichen Auslaugung auf reine Sulfitlelösung hinarbeiten wollte. Würde man die bei der Elektrolyse zurückbleibende Endlauge zur Auslaugung jedoch weiterbenützen und im Kreislauf andauernd verwenden, so käme man schließlich ohnehin zu einer Zinksulfatlauge, so daß eigentlich das Sulfitverfahren dadurch illusorisch wäre. Dieser Übelstand macht sich auch bei dem jetzt zu besprechenden Kellner-Sulfitverfahren geltend, abgesehen davon, daß, wie bereits eingangs erwähnt, dieses Verfahren nur für äußerst kupferarme Kiesabbrände anwendbar ist. Endlich besteht auch der Nachteil, daß in der Prozeßphase der Umwandlung des gefällten Bisulfits in Sulfat die hier durchzuführende Oxydation nicht einfach möglich ist. Das Prinzip des ganzen Kellner-Prozesses ist aus dem östr. Pat. 5484, Kl. 40, vom 10. 10. 1901 zu entnehmen. H. Paweck hat, als damaliger Chefchemiker beim Dr. C. Kellner-Syndikat in Wien, die experimentellen Unterlagen dazu geschaffen und ist in der Lage, Daten und ein-

¹⁾ Aus einer Dissertationsarbeit.