

Über das Verhalten von Lignin und Chlorlignin bei der Herstellung von Zellstoff mittels Chlor.

I. Mitteilung.

Von Prof. Dr. P. WAENTIG, Dresden.

(Eingeg. 7. April 1928.)

Die Verfahren zur Herstellung von Zellstoff unter Verwendung von Chlor in ihren bislang bekannten Ausführungsformen zeigen zwei erhebliche Mängel, die trotz der zweifellos vorhandenen Vorteile dieser Verfahren vor den bisher in der Hauptsache geübten ihrer weiteren Entwicklung hindernd im Wege stehen. Diese Mängel bestehen einmal in dem hohen Chemikalienverbrauch und ferner in den Schwierigkeiten, die einer Verwertung der Abfallprodukte entgegenstehen.

Was den ersten Punkt anlangt, so ist das Sulfitverfahren hierin dem Chlorverfahren überlegen, wenn man den rein gewichtsmäßigen Verbrauch an Chemikalien einem Vergleich zugrunde legt. Beim Natron- und Sulfatverfahren ist zwar der tatsächliche Chemikalienverbrauch verhältnismäßig hoch, aber es ist gelungen, durch dem eigentlichen Aufschluß angegliederte Regenerationsverfahren einen verhältnismäßig großen Teil der verbrauchten Chemikalien wiederzugewinnen. Dadurch wird der Verbrauch an Chemikalien, berechnet auf den erzeugten Zellstoff, auch hier niedrig gehalten.

Bezüglich einer Verwertung der Abfallprodukte teilen die bisher geübten Verfahren die Mängel der Chlorverfahren, indem man bei keinem der genannten Verfahren von einer wirklichen Ausnutzung der Nebenprodukte sprechen kann, da die Sulfitspritzgewinnung beim Sulfitverfahren und die mit der Natronregeneration beim Natron- bzw. Sulfatverfahren verbundene Gewinnung von Aceton, Methylalkohol usw. nur einen sehr kleinen Teil der wirklich entstehenden Abfallprodukte betrifft¹⁾.

Es kann daher wohl ohne Übertreibung gesagt werden, daß demjenigen Verfahren die Zukunft gehören wird, das eine mögliche Verwertung der rund 50% und mehr betragenden Abfallstoffe vorsieht und dabei auch die Abwasserfrage löst, indem es dem Vorfluter nur unschädliche und wertlose Chemikalien in geringer Menge zuführt.

Diese Auffassung besteht um so mehr zu Recht, als man bekanntlich immer wieder vergeblich versucht hat, die Ausbeuten aus dem Aufschließungsgut zu vergrößern, was praktisch darauf hinauskommen würde, eine Trennung der verholzten Fasern im Holzgewebe ohne die vollständige Abscheidung der Inkrusten, insbesondere der Ligninsubstanz, herbeizuführen. Berücksichtigt man nämlich den morphologischen Aufbau des Holzkörpers, so findet man, daß ein sehr großer Teil der Inkrusten, die bei der Überführung des Holzes in Zellstoff chemisch verändert und entfernt werden, in jener Kittsubstanz bestehen, welche die einzelnen Fasern verbindet und die botanisch als Mittellamelle bezeichnet zu werden pflegt. Es läßt sich daher kaum denken, daß die erforderliche Elementarisierung der Zellen ohne die gründliche Entfernung dieser Kittsubstanz durchführbar ist. So ist daher der halb oder ganz mechanisch erzeugte Holzschliff ein ziemlich unvollkommenes Produkt, dessen mangelhafte Eigenschaf-

ten durch Mischung mit Zellstoff bei der Papierbereitung verbessert werden müssen.

Am nächsten kommen wohl dem angestrebten Ziel die nach dem sogenannten Sulfatverfahren hergestellten Kraftzellstoffe, bei deren Herstellung hohe Ausbeuten, verbunden mit großer Faserfestigkeit, erzielbar sind, die aber infolge ihrer geringen chemischen Reinheit eine höchst unvollkommene und mit hohem Chemikalienverbrauch verbundene Bleichbarkeit, und daher eine beschränkte Verwendbarkeit besitzen. Sie haben bekanntlich in der Zeit des Spinnfasermangels eine bedeutsame Rolle zum Zweck der Erzeugung von Spinnpapier gespielt.

Aber auch derjenige Rest der Inkrusten, der nicht Kittsubstanz ist und die Zellwand der Fasern imprägniert, muß zur Erzielung eines allseitig brauchbaren Produktes entfernt werden, selbst wenn uns die Mittel zu Gebote ständen, nur die Kittsubstanz zu entfernen. Denn nicht nur die wertvollen mechanischen Eigenschaften der Cellulose, d. i. ihre Schmiegksamkeit und Verfilzbarkeit, sondern auch ihre wertvollen chemischen Eigenschaften, Bleichbarkeit, Beständigkeit gegen Licht, Atmosphärierilien und sonstige Einflüsse, hängen von der mehr oder weniger gründlichen Entfernung dieser die Zellwand durchsetzenden Imprägnate ab, ganz zu schweigen von den Reinheitsanforderungen, die eine chemische Weiterverarbeitung der Cellulose ermöglichen soll, der voraussichtlich in Zukunft immer wachsende Mengen von Zellstoff werden zugeführt werden.

Wenn also — was kaum zu bezweifeln ist — die Industrie auf die Erzeugung reiner Cellulose unter gleichzeitiger Beseitigung von 50% und mehr des Fasergutes in Form von Inkrusten ausgehen wird, so wird sie in noch weit höherem Maße als bisher ihr Augenmerk auf die Wechselbeziehungen zu richten haben, die sich zwischen den chemischen Aufschließungsstoffen und den Inkrusten bei der Zellstofferzeugung abspielen, um durch eine genaue Erforschung dieser Vorgänge bei möglichst minimalem Chemikalienverbrauch die Inkrusten möglichst vollständig in verwertbarer Form zu erfassen.

Im folgenden ist versucht worden, für das sogenannte Chlorverfahren die bei diesem Aufschließungsvorgang in Betracht kommenden chemischen Wechselwirkungen zwischen den Inkrusten und den Aufschlußmitteln etwas weiter zu klären, mit dem besonderen Zweck, den Chemikalienverbrauch soweit als möglich einzuschränken und die Abfallstoffe in einer greifbaren, womöglich unmittelbar verwertbaren Form zu gewinnen.

Der Kernprozeß des Chlorverfahrens ist, wie der Name sagt, die Einwirkung des Chlors auf die Inkrusten. Diese Einwirkung findet in ganz überwiegendem Grade auf das sogenannte Lignin statt, denn ich habe gezeigt, daß das isolierte Lignin etwa ebenso viel Chlor aufzunehmen vermag wie die natürliche „Lignocellulose“²⁾. Als weitere Charakteristika dieser Wechselwirkung zwischen Chlor und Lignin haben folgende Tatsachen zu gelten. Es treten bei Einwirkung auf verholzte Faser,

¹⁾ Für in dieser Richtung unternommenen Arbeiten sei verwiesen auf A. Schrohe, „Die Verwertung der Zellstoffablaugen“, Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker u. Ingenieure, Nr. 16, Otto Elsner, Berlin 1925.

²⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 32, 44, 173 [1919]; ferner Waentig u. Kerényi, Zellstoffch. Abhandlungen 1, 65 [1920]; Papierfabrikant 18, 920 [1920].

die gerade zu einem vollen Aufschluß (Erzielung einer bleichbaren Cellulose) führt, rund 1,4 Teile Chlor mit einem Teil Lignin in Reaktion, wobei etwa 70% des reagierenden Chlors als Chlorwasserstoff auftreten. Für unsere Nadelhölzer, deren Ligningehalt rund 29% beträgt, bedeutet dies also, daß zur vollständigen Aufschließung von 100 kg trockenem Holz rund 40,6 kg Chlor erforderlich wären, wovon 28,4 kg in Form von Salzsäure auftreten.

Der Chlorierungsvorgang ist charakterisiert durch eine beträchtliche Wärmetönung, die für die Chlorierung bei gewöhnlicher Temperatur für das Kilogramm Holz rund 175 Cal beträgt, für das Kilogramm Getreidestroh rund 120 Cal³⁾.

Alle diese Angaben gelten nur angenähert. Voraussetzung für ihre Gültigkeit ist selbstverständlich die Tatsache, daß alle Teile der verholzten Faser der Einwirkung des Chlors unterliegen. Ferner hängt die Chloraufnahme von der Chlorierungstemperatur und der Chloreinwirkungsdauer ab.

Dagegen ist das Verhalten verholzter Faser in weitgehendem Maße unabhängig von der Art der Chlorzuführung. Man beobachtet bei Verwendung gleichartiger Rohstoffe, bei Einhaltung derselben Temperatur und Chloreinwirkungsdauer, annähernd dieselbe Wärmeentwicklung und dieselbe Salzsäurebildung, gleichgültig, ob man das Chlor in gelöster Form, z. B. als Chlorwasser, dem Fasergut zuführt oder ob man es gasförmig mit dem feuchten Fasermaterial in Reaktion treten läßt.

Besonders ist wiederholt darauf hinzuweisen, daß die Ausbeute an Cellulose hiervon durchaus unabhängig ist.

So wurden unter Verwendung verschiedener Proben Fichtenholz nach dem Chlorwasserverfahren die folgenden Ausbeutezahlen erhalten: ungebleicht 54,0, 54,4, 54,0; gebleicht: 51,8. Nach dem Chlorgasverfahren: 53,3, 53,8, 53,4, 53,5; gebleicht: 52,0, 51,0. Mit Weizenstrohproben wurden folgende Werte erhalten: Chlorwasserverfahren: 53,7, 52,1, 53,2. Chlorgasverfahren: 53,4. Die Zahlen beziehen sich auf knotenfreies, ganz reines Stroh. Das verwendete Holz war frei von Rinden- und Aststücken.

Ahnliche Übereinstimmung wurde auch bei anderen Materialien beobachtet. Selbstverständlich ändert sich das Bild, wenn die Gaschlorierung bei ligninreichen Stoffen ohne Ableitung der entstehenden Wärme durchgeführt wird. Dann kann infolge der entstehenden Salzsäure bei hoher Konzentration und hoher Temperatur Verlust an Faser durch Hydrolyse eintreten, die sich aber dann auch in einer Minderwertigkeit der Cellulose kenntlich machen wird.

Unterschiede, die in den Ausbeuten beobachtet worden sind, können ihre Ursache nicht in dem Chlorierungsvorgang selbst, sondern etwa nur in den mit der Chlorierung nicht unmittelbar zusammenhängenden Waschprozessen haben.

In diesem Zusammenhang muß Bezug genommen werden auf eine kürzlich von H. Wenzl veröffentlichte Abhandlung⁴⁾ zu dem jetzt immer weitere Kreise interessierenden Thema: „Zellstofferzeugung mit Hilfe von Chlor“, das ja mit dem hier behandelten Stoff in engem Zusammenhang steht. In dieser Abhandlung findet sich nämlich die Wiedergabe eines Artikels von dem gleichen Verfasser über den Chemismus des Chlorierungsprozesses, zu dem ich schon mehrfach berichtigend Stellung genommen habe. Bei der Wichtigkeit der ganzen An-

gelegenheit ist eine Wiederholung der Berichtigung auf die leider erfolgte Wiederholung der in der genannten Abhandlung gemachten unrichtigen Angaben erforderlich.

Es handelt sich dabei u. a. um die Frage, ob bei Chlorierung verholzter Faser grundsätzliche Unterschiede zwischen der sogenannten Chlorgas- und der Chlorwasserchlorierung bestehen. Diese Frage ist technisch wichtig, weil bekanntlich sowohl auf die eine wie auf die andere Weise im großen gearbeitet werden kann und wird. Andererseits ist aber wiederholt darauf hinzuweisen, daß eine reine Gaschlorierung insofern nicht in Frage kommt, als für den vollständigen Verlauf des Chlorierungsvorganges das Vorhandensein von Feuchtigkeit nötig ist. So hat Wenzl selbst bei seinem „Gaschlorierungsversuch“ Fichtenholzmehl mit 78% in Anwendung gebracht.

Ich habe nun nicht die Absicht, nochmals in eine Widerlegung der Wenzlschen Angaben über diese wichtige Frage einzutreten, zumal sie unbestimmt sind. Ich begnügen mich im Interesse der Leser dieser Zeitschrift mit dem Hinweis auf meine eindeutigen Messungen und Bestimmungen⁵⁾. Diese Tatsache, daß sowohl nach dem Chlorgasverfahren als auch nach dem Chlorwasserverfahren technisch mit Erfolg gearbeitet wird, müßte eigentlich Herrn Dr. Wenzl als Techniker zu denken geben. Ich kann nicht glauben, daß eine Fabrik auch unter noch so glänzenden wirtschaftlichen Bedingungen Strohstoff nach dem Chlorwasserverfahren mit einer Ausbeute von nur 28%, wie Wenzl sie hierbei erhält, auch nur einen Tag herstellen würde, wenn daneben ein anderes Verfahren (mit gasförmigem Chlor) existiert, das 48% Ausbeute liefert. Ich möchte nur an einigen Beispielen zeigen, weshalb ich es für unzweckmäßig halte, auf die Wenzlsche Polemik einzugehen.

Meinen genauen und von jedermann reproduzierbaren Angaben über die Wärmetönungsermittlung des Chlorierungsvorgangs⁶⁾ setzt Wenzl folgende vage Angaben entgegen, mit denen er die Richtigkeit meiner Angaben in Zweifel setzt: „Gelegentlich zahlreicher Chlorierungsversuche mit teilweise recht erheblichen Fasermengen konnte ich feststellen, daß bei 20—25% Chloraufnahme und durchschnittlich 60—100% Feuchtigkeitsgehalt die Reaktionstemperatur 50° in der Masse nicht überschritt. Danach berechnet sich überschlagsmäßig die in Erscheinung tretende Wärmetönung zu 30—50° Grammkalorien je Gramm lufttrockenes Material.“

Diese Angaben scheinen mit den meinen in stärkstem Widerspruch zu stehen. Sieht man jedoch näher zu, so ergibt sich bei wohlwollender Kombination der ja ganz unbestimmten Zahlenangaben Übereinstimmung, wenn man nur das richtige Fasermaterial und die richtige Anfangstemperatur für den Versuch zugrunde legt, worüber sich Wenzl freilich bis heute nicht äußert.

Ich zitiere ferner aus der neuen Wenzlschen Schrift folgende Sätze:

„Insbesondere soll (nach Waentig) auch die Möglichkeit einer Aufschließung von Holz in einem Chlorierungsvorgang lediglich vom Verteilungsgrad des Holzes abhängig sein. — Hierzu ist zu bemerken, daß Waentig für seine theoretischen Folgerungen die experimentellen Belege noch nicht beigebracht hat.“

Und weiter unten heißt es dann:

„In einer späteren Mitteilung widerruft Waentig sodann seine theoretischen Annahmen und bestätigt, daß sowohl bei der Gaschlorierung wie auch bei der Chlorwasserchlorierung 60—70% des angewandten Chlors als Salzsäure abgespalten werden.“

Wollte ich mich auf eine weitere Diskussion mit Herrn Wenzl einlassen, so müßte ich ihn erst fragen: Sollen die theoretischen Annahmen, die ich angeblich widerrufen habe, identisch sein, wie dies jeder unbefangene Leser vermuten muß, mit den obenerwähnten „theoretischen Folgerungen“ über die Bedeutung der Verteilung des Holzes beim Chlorieren

³⁾ Vgl. P. Waentig, Papierfabrikant 1923, Nr. 4, S. 52.

⁴⁾ Berlin, bei Gebr. Bornträger 1927.

⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 32, 173 ff. [1919]; Papierfabrikant 1923, Nr. 4, S. 52; 1927, S. 144 u. 340.

⁶⁾ Papierfabrikant 1923 und 1927, a. a. O.

in einem Arbeitsgang, die in Wahrheit gar keine „theoretischen Folgerungen“ sind, sondern die Ergebnisse einer ausführlichen Experimentalarbeit aus dem Jahre 1920⁷⁾, die Herrn Wenzl bekannt sein muß, und wie kommt in diesem Fall Herr Wenzl zu dieser unrichtigen Behauptung? Und weiß Herr Wenzl nicht, daß ich meine schon 1919 gemachten Angaben über die Salzsäureabspaltung bei der Chlorierung⁸⁾ nur deshalb nochmals erwähnt habe, weil Herr Wenzl falsche Angaben darüber gemacht hat⁹⁾, und diese auch in seiner neuen Broschüre wieder zum Abdruck bringt¹⁰⁾?

Ich glaube mich mit den Lesern dieser Zeitschrift im Einvernehmen, wenn ich sie nach diesen Proben aus dem kritischen Teil der Wenzlschen Arbeit mit einem näheren Eingehen auf die dort wiederholten und von mir an anderer Stelle¹¹⁾ hinreichend richtiggestellten Irrtümer verschone.

Was den Temperatureinfluß anlangt, so ist zu sagen, daß er praktisch wenig in Frage kommt, weil eine Tieftemperaturbehandlung, abgesehen von technischen Schwierigkeiten, die erforderlichen Diffusionsvorgänge zu stark verzögern würde, während wesentliche Temperatursteigerung Faserschädigung bedingt.

Die zur Aufschließung erforderliche Chlorierungsduer wird je nach dem Zerkleinerungsgrad und nach der Dichte des Fasermaterials verschieden sein. Staubfein vermahlenes Holz, bei dem die Faserzellen zerstört und aufgelöst sind, bedarf einer sehr kurzen Zeit, um bis zum Aufschluß Chlor aufzunehmen. Schon bei der Einzelfaser kommen Diffusionsvorgänge in Betracht, und bei Chlorierung von kompakten Gewebemassen erlangen diese immer größere Bedeutung, wie dies ja auch bei den Kochverfahren der Fall ist, nur daß durch die bei diesen mögliche hohe Reaktionstemperatur, die bei der Chloreinwirkung vermieden werden muß, die Diffusionsvorgänge stark begünstigt werden können. Es gilt daher für den Chlorierungsprozeß noch in weit höherem Maße als für die Kochverfahren die Regel, daß man die mechanische Aufteilung zum Zweck einer gleichmäßigen Chlorierung so weit treiben muß, als dies ohne eine mechanische Beeinträchtigung der mittleren Faserlänge möglich ist. Beim Chlorierungsprozeß stehen nur Drucksteigerung, gute Durchmischung und evtl. die Anwendung guter Lösungsmittel für Chlor als Reaktions- bzw. Diffusionsbeschleuniger zur Verfügung.

Muß man von diesen Hilfsmitteln absehen, so muß man sich auf die Verwertung solcher Fasermaterialien beschränken, die von Natur kein kompaktes Fasergewebe besitzen, wie z. B. Getreidestroh, Flachs, Hauf, Alfagras usw., oder man muß von den eigentlichen Hölzern solche heranziehen, die verhältnismäßig kurze Fasern besitzen, wie z. B. unsere heimischen Laubhölzer. Für eine chemische Weiterverarbeitung gilt diese Betrachtung natürlich nicht, indem hier die Faserlänge der Cellulose keine Bedeutung hat, und daher auch die langfaserigen Rohstoffe beliebig zerkleinert werden können, soweit Zerkleinerungskosten, erzielbare Leistung und der unter gegebenen Verhältnissen verfügbare Reaktionsraum dies gestatten. — Wie sich Chlorverbrauch und Salzsäurebildung unter dem Einfluß von Chlorinwirkungsduer und Chlorierungstemperatur ändern, ist in der folgenden Zahlentafel an einem Beispiel dargestellt. Dabei wurde, um den Diffusionsfaktor möglichst

klein zu machen, feinverteiltes Holz¹²⁾ in Form von Holzwolle verwendet, und — worauf noch an späterer Stelle näher eingegangen ist — das Holz zum Zweck einer guten Aufnahmefähigkeit für Chlor und zur Entfernung eines

Zahlentafel I.

Einfluß von Chlorierungsdauer und Chlorierungstemperatur unter Verwendung von Wasser und Salzsäure als Kühlflüssigkeit.

Kühlflüssigkeit	Chlorierung		Chlorverbrauch des trocknen Holzes %	Salzsäurebildung ber. auf	
	Dauer h	Temperatur Grad		trockn. Holz %	verbr. Chlor %
Wasser	6	15	34,5	25,0	72,4
"	6	20	34,0	26,2	—
"	6	25	37,8	28,1	74,2
"	10	22	40,9	30,0	73,8
"	24	22	46,7	34,0	72,8
10%ige HCl	6	20	34,5	23,6	68,4
15%ige HCl	6	20	37,5	23,8	63,4

Teiles der Harze usw. mit schwach alkalischer Lauge vorgekocht. Es ergibt sich, daß der Chlorverbrauch sowohl mit steigender Chlorierungsdauer als auch mit steigender Temperatur beträchtlich zunimmt, daß aber die Salzsäurebildung in gleichem Maße größer wird, so daß das Verhältnis von aufgenommenem Chlor zu gebildeter Salzsäure praktisch konstant bleibt.

Entsprechende Verhältnisse ergeben sich, wenn man durch eine intensive Verkochung des Holzes mit Natronlauge einen Teil des Lignins entfernt und dadurch den Chlorverbrauch herabdrückt. Auch da beobachtet man eine entsprechende Änderung der HCl-Bildung, so daß das Verhältnis Chlor : Salzsäure wieder praktisch konstant bleibt. Daß das Verhältnis bei dieser Zusammenstellung (vgl. die Zahlentafel II) etwas zu-

Zahlentafel II.

HCl-Bildung bei der Chlorierung in Abhängigkeit von Vorbehandlung bzw. Chlorverbrauch.

Rohstoff	Vorkochung	Chlorverbrauch in % des trocknen Holzes	Gebildete Salzsäure	
			in % des trocknen Holzes	in % des aufg. Chlors
Buchenholz	100° 10% NaOH	34,1	26,0	76,2
	100° 10% NaOH	29,4	23,0	78,2
	135° 20% NaOH	29,3	23,4	79,8
Fichtenholz	100° 20% NaOH	23,8	19,0	79,5
	150° 15% NaOH	44,1	35,0	79,3
	150° 20% NaOH	35,8	27,0	75,4
	150° 20% NaOH	21,0	16,2	77,1

gunsten der gebildeten Salzsäure verschoben ist, hängt mit der Tatsache zusammen, daß hier die Salzsäure durch gründliches Auswaschen mit Wasser erst aus der chlorierten Faser entfernt wurde, wobei eine gewisse weitere hydrolytische Zersetzung des organisch gebundenen Chlors und damit eine Vermehrung der Salzsäure stattfindet.

In diesem Zusammenhang sind auch die letzten beiden, in der vorigen Zahlentafel mitgeteilten Versuche von Interesse, bei denen die Chlorierung unter Verwendung von Salzsäure als Kühlflüssigkeit durchgeführt wurde. Diese Salzsäurekonzentrationen entsprechen

⁷⁾ Textile Forschung 1920, S. 69.
⁸⁾ Ztschr. angew. Chem. 32, 175 ff. [1919].
⁹⁾ Vgl. Wenzl, Papierfabrikant 1926, Nr. 52, und meine Berichtigung daselbst 1927, 340.
¹⁰⁾ Vgl. die zitierten Schriften, S. 63 (Zahlentafel).
¹¹⁾ a. a. O.

ungefähr denjenigen, die sich bei gasförmiger Chlorierung feuchten Materials (mit 200% und 300% Wasser) bilden würden. Man erkennt, daß die Chloraufnahme von gleicher Größe wie bei wässriger Chlorierung ist, daß aber, insoweit die Genauigkeit der Bestimmung diesen Schluß gestattet, eine verhältnismäßig geringere HCl-Bildung festzustellen ist, die sich aus einer Zurückdrängung der hydrolytischen Spaltung des Chlorlignin durch die vorhandene hohe Salzsäurekonzentration erklärt. — Diese Angaben sind eine Bestätigung meiner früheren Mitteilungen^{13).} —

Die Chlorierung findet nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit statt. Trockenes Chlor reagiert mit trockenem Holze nicht. Frischholz mit einem Wassergehalt von ungefähr 40% läßt sich chlorieren. Je geringer der Wassergehalt, um so mehr steigt die Temperatur für die Gewichtseinheit aufgenommenes Chlor. Da die Faser ein ziemlich schlechter Wärmeleiter ist, so wird relativ wenig von der erzeugten Wärme abgeleitet. Nur in man — was ungefähr den Verhältnissen bei Fichtenholz entspricht — die spezifische Wärme der Holzsubstanz zu 0,4 an, so steigt im Inneren der Fasermasse bei rund 200% Feuchtigkeitsgehalt die Temperatur um fast 70°, wenn man der dicht gepackten Fasermasse einen langsamem Strom von Chlor zuführt. Die Erwärmungsvorgänge komplizieren sich dadurch, daß schon, ehe diese hohen Temperaturen erreicht werden, örtlich Wasserverdampfung einsetzt, wodurch natürlich große Wärmemengen gebunden werden. Der Salzsäuregehalt des Wassers steigt dabei allmählich auf rund 15% HCl und mehr.

Daher wird man bei Faserarten mit einem Chlorverbrauch wesentlich über 10% Chlor kaum ohne die Anwendung eines Kühlmittels auskommen, welches die gebildete Wärme aufnimmt und abführt. Wählt man hierzu eine Flüssigkeit, so kann man auf diese Weise gleichzeitig dauernd die entstehende Salzsäure entfernen und die Kühlflüssigkeit als Chlorträger benutzen. Darauf beruht der Wert der sogenannten Chlorwasserchlorierung. — Wie sich die Selbsterwärmung von unverändertem, zerkleinertem Fasermaterial bei Gaschlorierung in Gegenwart von verschiedenen Feuchtigkeitsmengen unter Verwendung von Fichtenholz und Getreidestroh gestaltet, ist in der folgenden Zahlentafel dargestellt.

Zahlentafel III.

Bestimmung der Selbsterwärmung und HCl-Bildung bei der Chlorierung von Fichtenholz und von Stroh mit wechselnder Menge Flüssigkeit.

a) Fichtenholz.

Annahmen: Anfangstemperatur 15° C, Chloraufnahme rd. 40%, HCl-Bildung rd. 30%, Wärmeföhnung pro kg: 175 Cal.

Feuchtigkeit bzw. Kühlwasser	Temperatur		HCl-Konzentr.
	ber.	gef.	
100% H ₂ O	über 100°	über 100°	23 %
200% H ₂ O	88°	92°	13 %
300% H ₂ O	66°	79°	9 %
5fache Menge	47°	52°	5,6%
8fache Menge	36°	35°	3,6%

b) Getreidestroh.

Annahme: Anfangstemperatur 15° C, Chloraufnahme rd. 30%, HCl-Bildung rd. 21%, Wärmeföhnung pro kg: 120 Cal.

Feuchtigkeit bzw. Kühlwasser	Temperatur		HCl-Konzentr.
	ber.	gef.	
100% H ₂ O	fast 100°	fast 100°	17,3%
200% H ₂ O	67°	79°	9,5%
300% H ₂ O	50°	68°	6,5%
5fache Menge	37°	40°	4,0%
8fache Menge	29°	30°	2,6%

¹³⁾ Papierfabrikant 25, 341 [1927], Nr. 22.

Die Versuche, welche die unter Zugrundelegung der früher angegebenen Zahlen für die Wärmeföhnung errechneten Werte bestätigen sollen, wurden so angestellt, daß das Untersuchungsmaterial in einem Dewarischen Gefäß mittels eines Chlorstroms chloriert wurde, um Wärmeverluste nach Möglichkeit zu vermeiden. Die Chlorierung erfolgte so, daß sie möglichst gleichmäßig in der ganzen Fasermasse erfolgte, und erfolgte langsam genug, daß keine erhebliche Wasserverdampfung stattfand konnte.

Man sieht, daß bei starker Selbsterwärmung die erzielten Temperaturen über den berechneten liegen, was mit Rücksicht auf die bei erhöhter Temperatur eintretenden Nebenreaktionen verständlich ist. Bei geringer Selbsterwärmung nähern sich die beobachteten Werte den berechneten. Die kombinierte Wirkung der entstehenden Salzsäure und Wärme bei der Chlorierung kann natürlich schädlich auf die Faser wirken, indem einerseits das Chlor auch oxydierend auf die Cellulose wirkt und an dieser Erscheinungen hervorruft, die z. B. bei einer Überbleiche von Cellulose beobachtet werden, andererseits kann die Salzsäure hydrolytisch unter Überführung der Cellulose in sogenannte Hydrocellulose wirken und dadurch insbesondere die Festigkeit der Faser beeinflussen.

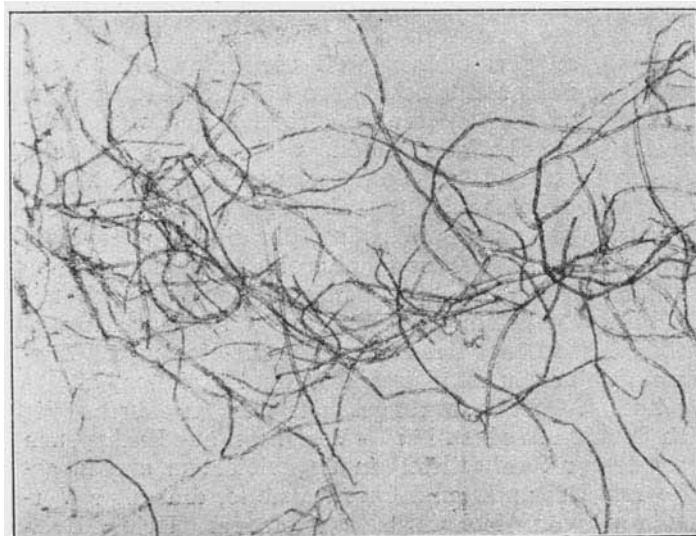
Daß aber andererseits bei einer zweckentsprechenden Arbeitsweise ein gebleichter Zellstoff von hervorragender Festigkeit und Falzfähigkeit durch den Chloraufschluß erhalten werden kann, geht aus der folgenden Zusammenstellung von einigen Versuchen hervor, bei denen verschiedene Zellstoffe geprüft wurden.

Zahlentafel IV.
Reißversuche¹⁴⁾ an gebleichten Chlorzellstoffen aus Fichtenholz.

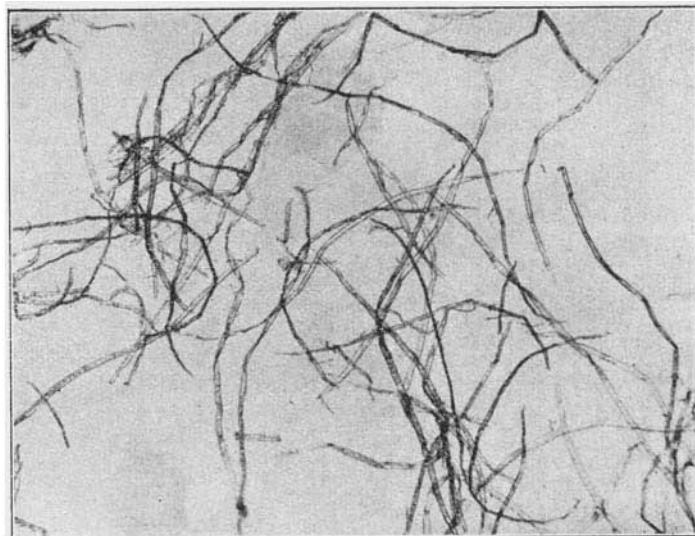
Nr.	Zerkleinerung	Aufschließung	Mahl-dauer grad	Reiß-länge m	Dehnung	Doppel-falzungen	
						quer	lang
270	Schnitzel	5 h 10% HCl	66'	88	9300	5,0	5089 5814 4882 5927 5164 6248 5328 6386
274	"	5 h 10% HCl	40'	82	9399	5,2	4032 5113 4154 5876 4856 4932 4623 5071
276	"	24 h 10% HCl	20'	84	8076	5,2	1737 1885 — 4900 3280 5307
278	"	5 h 10% HCl	25'	75	9782	5,0	5846 4106 7065 5059 4983 4130 2193 1213
286	Reißholz	4 h 10% HCl	25'	79	7342	5,5	3018 1374 1127 2103 2011 2264
295	"	8½ h Wasser	20'	75	7885	5,0	4090 3136 4322 3229 3645 3668 5321 3901

Dasselbe kann aus einer früher von mir angestellten Untersuchung gefolgt werden, bei der die Einzel-faserfestigkeit von nach dem Chlorverfahren hergestellten Flachsfasern untersucht wurde. Dabei ergab sich,

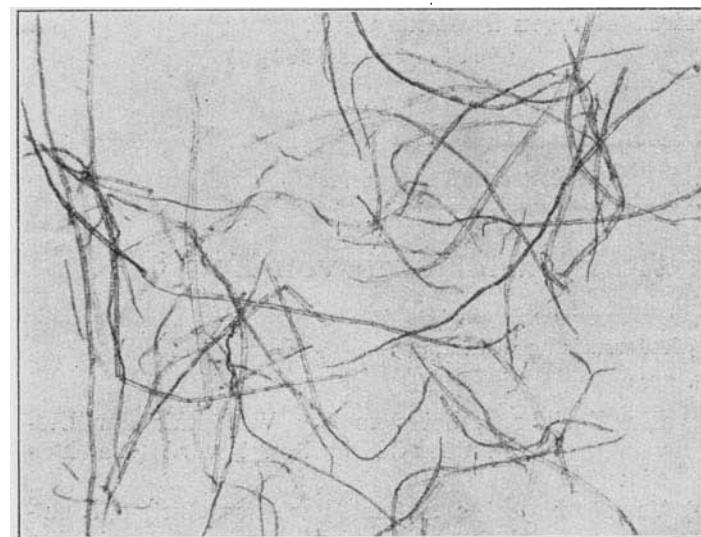
¹⁴⁾ Die Zellstoffe wurden zu diesem Zweck in bekannter Weise in der sog. Laménschen Kugelmühle vermahlen. Mahldauer und Mahlgrad (bestimmt nach Schopper-Riegler) sind in der Zahlentafel angegeben. Die erhaltenen Papierblätter besaßen ein Quadratmetergewicht von 70–80 g, die gerissenen Papierstreifen haben eine Breite von 10 mm, die Reißspannlänge betrug 100 mm.



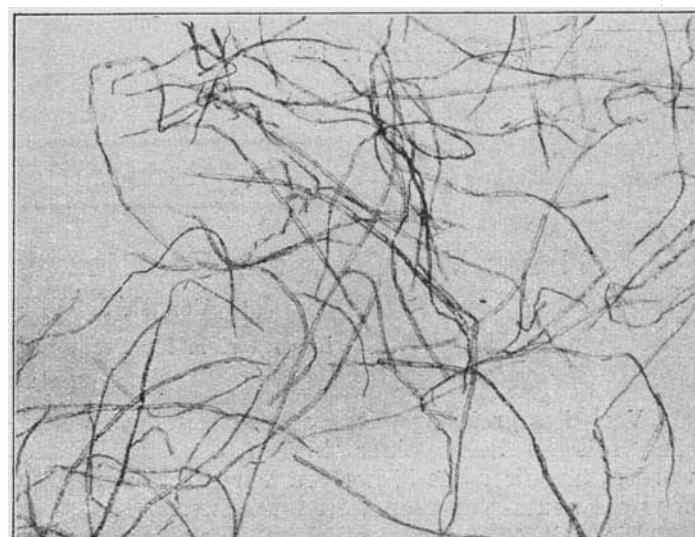
Chlorzellstoff aus Holzwolle.
Vergr.: 20fach.



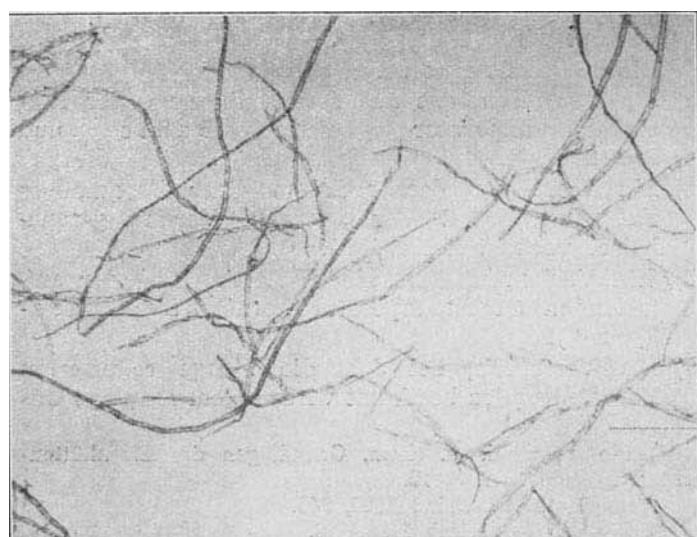
Chlorzellstoff aus Hackspänen.
Vergr.: 20fach.



Technischer Sulfit-Zellstoff aus Hackspänen, gebleicht.
Vergr.: 20fach.



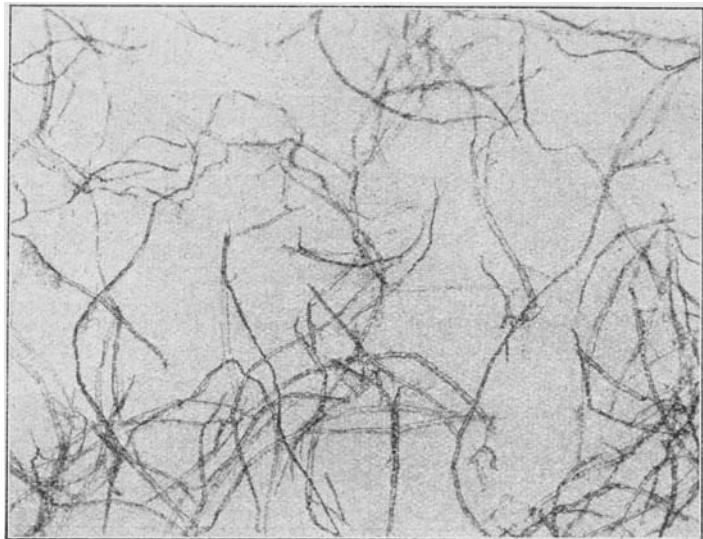
Technischer Sulfit-Zellstoff aus Hackspänen, ungebleicht.
Vergr.: 20fach.



Chlorzellstoff aus Holzschnitzeln.
Vergr.: 20fach.



Schwedischer Sulfit-Zellstoff für Kunstseide.
Vergr.: 20fach.



Chlorzellstoff aus gerissenem Holz.
Vergr.: 20fach.

daß die Festigkeit dieser Fasern denen, die auf andere Weise isoliert wurden, mindestens gleichwertig ist^{14a}).

^{14a)} Textilforschung 1922, S. 124.

Es ist schon darauf hingewiesen worden, daß es Vorteile bietet, so weitgehend wie möglich vor dem Aufschluß zu zerkleinern, weil die Chlormethode die Anwendung einer schnelleren Diffusion bedingenden höheren Reaktionstemperatur verbietet, und weil andererseits die ebenfalls dahin wirkende Anwendung höherer Drucke technische Schwierigkeiten macht.

Die beigefügten Mikrophotogramme zeigen ein ungefähres Bild von der Wirkung, die eine für die Chlorierung zweckmäßige und andererseits im technischen Ausmaß mögliche Holzzerkleinerung im Vergleich mit der bisher üblichen Zerkleinerung bis auf Hackspänegröße auf die Länge der Fasern des aus diesem verschiedenen zerkleinerten Holze hergestellten Zellstoffes hat.

Zum Vergleich herangezogen wurden fabrikmäßig nach dem Mitscherlich-Verfahren aus Hackspänen hergestellter Sulfitzellstoff in ungebleichtem und in gebleichtem Zustand und Chlorzellstoffe, die unter Verwendung von Holzwolle, gerissenem Holz, Holzschnitzeln und von Hackspänen hergestellt wurden.

Der Einfluß der Holzzerkleinerung auf die durchschnittliche Faserlänge ist nicht verkennbar. Nur die Weiterverarbeitung zu Papier dürfte aber die Entscheidung darüber ermöglichen, ob die festgestellten Unterschiede hier von Bedeutung sind.

(Fortsetzung folgt.)

Analytisch-technische Untersuchungen.

Neues Verfahren zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koks¹.

Von D. J. W. KREULEN, Rotterdam.

Laboratorium für Brennstoff- und Öluntersuchung „Glückauf“,

(Eingeg. 20. April 1928.)

Vor Beschreibung des ausgearbeiteten Verfahrens soll an Hand einer kurzen Übersicht gezeigt werden, inwiefern die bisherigen Verfahren befriedigen oder ein neues wünschenswert erscheinen lassen.

Die seit 1885 veröffentlichten Verfahren zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koks können in zwei große Gruppen eingeteilt werden: Bei der ersten Gruppe wird mit einer Koksschicht gearbeitet, die sich in einer Schale oder in einem Schiffchen befindet, über die ein Gas strömt; bei der zweiten wird das Gas durch eine Kokssäule geführt.

Die erste Gruppe zerfällt in:

- Verfahren, bei denen der Glühverlust im Luftstrom bestimmt wird (Thörner¹), Mezger und Pistor²).
- Verfahren, bei denen der Glühverlust im Kohlensäurestrom bestimmt wird (Bell³), Thörner⁴, Wüst und Ott⁴, Lévéque⁵).
- Ein Verfahren, bei dem die Temperatur der beginnenden Reduktion von Kohlendioxyd bestimmt wird, und bei dem auch der weitere Verlauf der Reduktion bei gleichmäßig steigender Temperatur beobachtet wird (Fischer, Breuer und Broche⁶).

¹) Übersetzt von Dr. M. Naphtali, Berlin.

²) Stahl u. Eisen 1886, 78.

³) Kohle, Koks, Teer 12, 29 (Halle 1927).

⁴) Stahl u. Eisen 1885, 298.

⁵) Simmersbach, Kokschemie, Berlin 1914, S. 208.

⁶) Ebenda, S. 238.

⁷) Brennstoff-Chem. 1923, 33.

d) Ein Verfahren, bei dem das Verhältnis der Umwandlung von CO_2 : CO bestimmt wird (Mathesius⁷).

e) Verfahren, bei dem der Gewichtsverlust, der auftritt, wenn bei bestimmter Temperatur Luft über den Koks geleitet wird, nicht durch direkte Wägung bestimmt wird, sondern durch Einleitung der gebildeten Kohlensäure in Barytlösung und der Verlauf des Verbrennungsprozesses durch Bestimmung des jeweiligen Gehalts dieser Lösung verfolgt wird (Dengg⁸).

Die zweite Gruppe zerfällt in:

- Ein Verfahren, das auf der Bestimmung der Entzündungstemperatur beruht (Bunte und Kölmel⁹).
- Ein Verfahren, das, nachdem diese Bestimmung stattgefunden hat, den weiteren Verlauf gasanalytisch verfolgt (Röslin¹⁰).
- Ein Verfahren, das auf der Bestimmung der auftretenden Höchsttemperatur beruht (Le Châtelier¹¹).
- Ein Verfahren, bei dem die Menge reduzierten Kohlendioxydes bestimmt wird, indem man das Gas

⁷) Die physikal. u. chem. Grundlagen des Eisenhüttenwesens, Leipzig 1926, S. 12.

⁸) Polytechn. weekblad 1926, 246.

⁹) Gas- u. Wasserfach 1923, 388.

¹⁰) Schweiz. Verein d. Gas- u. Wasserfachmänner, Monatsbl. 1924, 201, 233, 289, 331.

¹¹) Chauffage Industriel, Paris 1920.