

N a m e	Versuch		Gew.- Verlust g/m <sup>2</sup>	Verwendungs- gebiet
	t°	Zeit		
Propionsäure . . . . .	—	—	I	Kesseleinsätze, Gießpfannen
Propylalkohol . . . . .	100	10 h	I	
Pyrogallol . . . . .	100	10 h	I	
Resorcin . . . . .	100	10 h	I	
Rhodankalium . . . . .	100	10 h	I	
Rhodan ammonium . . . . .	100	10 h	I	
Ricinusöl . . . . .	100	10 h	I	
Rüböl . . . . .	100	10 h	I	
Seife . . . . .	—	—	I	
Stearinsäure . . . . .	70	—	I	
Sulfonal . . . . .	125	10 h	I	Kesseleinsätze, Gießpfannen
Tanninsäure s. Gallus- gerbsäure . . . . .	—	—	I	
Teeröl, rein . . . . .	—	—	I	
„ phenolhaltig . . . . .	—	—	III	
Terpentinöl . . . . .	100	10 h	I	
Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	18	2 Mt. sied. 2 „	I	
Traubenzucker 10—60% W.-Lsg. . . . .	100	10 h	I	
Trichloräthylen, etw. Es- sigs. u. Schwefels. enth. Weinsäure: . . . . .	—	—	II	
1—60% . . . . .	10	480 h	III	
1 n . . . . .	18	3 Wch.	0,9	
1 n . . . . .	15	„	4,7	
Wachs (Dämpfe) . . . . .	—	—	I	
Zuckerlösungen . . . . .	—	—	II	

## 3. Sonstiges.

## Bezeichnung des Angriffes:

- 0 g Gewichtsverlust bedeutet . . . . . I
- 0,001—0,009 g Gew.-Verlust auf qm bedeutet II
- 0,01—0,09 g „ „ „ „ III
- 0,1—0,9 g „ „ „ „ IV
- 1 g und mehr „ „ „ „ V

N a m e	Gew.- Verlust g/m <sup>2</sup>	Verwendungs- gebiet
Beton, 4 Wochen bei 18° . . .	2—3,5	Rost- und Hoch- ofen-Windformen
Bremsflüssigkeit: 58% Glycerin, 20% Kaliumchromat } K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> } 0,1% Natronlauge NaOH	4 Wochen lang I	
Hochofengase . . . . .		
Kokslaugen, konz., 1 Monat bei 20° . . . . .	4,8	

N a m e	Gew.- Verlust g/m <sup>2</sup>	Verwendungs- gebiet
Kühlflüssigkeiten: 33% Magnesiumnitrat } 24% Magnesiumchlorid } 3 Tage 29% Magnesiumnitrat } bei +5% Calciumcarbonat } 20° 20% Magnesiumnitrat } +20% Calciumcarbonat } 20% Natriumsulfat- } lösung } 25% Ammonium- } nitratlösung } 6 40% Natriumnitrat- } Wochen lösung } bei 25% Natriumchlorid } 20° 45% Calciumchlorid } Aetherische Oele . . . . . I	28 2,8 3,1 14 14 0,7 2,3 11,8 12,1	Dest. Blasen, Flaschen
Aktivin zur Desinfektion von Braueretanks . . . . .	I	Gärbottiche, Lager- tanks, Kellerei- geräte, Mannloch- ringe
Bier (keine Beeinflussung des Geschmacks) . . . . .	I	
Fruchtsäure . . . . .	II	
Jauche . . . . .	II	
Liköre (keine Beeinflussung des Geschmacks) . . . . .	II	
Milch . . . . .	II	
Rübenlaugenzucker . . . . .	IV	
Wein (keine Beeinflussung des Geschmacks) . . . . .	II	
Konservenfabrikation . . . . .	II	
Kunstseidenindustrie . . . . .	II	
Zahnärztliche Materialien . . . . .	II	Fässer
		Milchtanks, Milch- kannen, Käseform.
		Kellereigeräte, Transportfässer
		Passiermaschine, Trommeln, Abläufe, Schutzbleche, Pfannen, Kessel, Konservendosen
		Spinnstöcke, Spulen, Leisten, Schutz- bleche

## Apparate für die chemische Industrie.

Autoklaven	Gärbottiche	Mulden
Becher	Hähne	Ölbäder
Behälter	Heber	Salpetersäurearmatur.
Beizkörbe	Horden	Sandbäder
Bottiche	Hohlmasse	Schmelzkessel
Bottich-Deckel	Kannen	Schutzdeckel
Destillationskolonnen	Kessel	Schöpföffel
Destillationskessel	Klammern	Töpfe
Einkochkessel	Klärkessel	Transportbehälter
Fassungen f. Thermo- meter	Kühltanks	Trichter
Filterpressen	Kristallisierschal.	Trommeln
Filterrahmen	Kübel	Ventile
Flaschenkapseln	Kühler	Vorratsbehälter
	Lagerfässer	Zentrifugen.

[A. 129.]

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

## (II. Mitteilung.)

Von Prof. Dr. P. WAENTIG, Dresden.

(Eingeg. 2. Juli 1928.)

(Fortsetzung von S. 980.)

In den hier folgenden Zahlentafeln X und XI und XII sind nun eine Anzahl Versuche zusammengestellt, die die Wirkung der Extraktion mit Alkohol bei verschiedener Vorbehandlung und an verschiedenem Untersuchungsmaterial darstellen. Auch hier wurden die Versuchsbedingungen so gewählt, daß ein gut bleichbarer Zellstoff erhalten wurde.

Die Chlorierung geschah auch hier unter Verwendung von Kühlflüssigkeit, und zwar wurde hierzu ein-

mal Wasser, das andere Mal 15%ige Salzsäure angewandt, letztere wiederum, um die Verhältnisse kennenzulernen, die bei einer HCl-Anreicherung in der Kühlflüssigkeit zu erwarten sind. Durch diese Arbeitsweise, die bei ligninreichem Fasermaterial zur Erzielung einer intakten Faser kaum zu umgehen sein dürfte, wird schon ein Teil des Lignins in die wässrige Flüssigkeit übergeführt, der keineswegs unbedeutend ist. Von

Zahlentafel X.

Alkoholextrakt und Natronverbrauch bei chlorierter Holzfaser  
(Fichtenholzwohle).

Vorbehandlung: keine.

Chlorierung	Extrakt in % des trockenen Holzes		Natronverbrauch i. % d. trock. Holz.
	wässrig	alkohol.	
6 h Wasser	—	—	23
6 h Wasser	17,0	3,7	18
6 h 20% HCl	13,8	10,7	17,8

Vorbehandlung: Mit 10% NaOH vorgekocht.

Chlorierung	Extrakt in % des trockenen Holzes		Natronverbrauch i. % d. trock. Holz.
	wässrig	alkohol.	
2 h Wasser	—	—	15,3
2 h Wasser	14,9	6,9	6,6
2 h 20% HCl	6,0	16,7	7,3

einer Wasserunlöslichkeit des Chlorlignins kann daher gar nicht die Rede sein<sup>22)</sup>.

Untersucht man diesen wässrigen Extrakt näher, so findet man allerdings, daß der Chlorgehalt dieses wässrigen Extraktes nicht demjenigen des Chlorlignins entspricht, sondern etwas geringer ist. So wurden in verschiedenen derartigen wässrigen Extrakten Chlorgehalte von 18,6 bzw. 19,1% Chlor gefunden, während Chlorlignin nach Cross und Bevan mindestens 26,8% Chlor enthält. Schüttelt man die wässrigen Extraktlösungen mit einem wasserunlöslichen Lösungsmittel für Chlorlignin, z. B. mit Essigäther, Amylacetat oder Äther aus, so geht nur etwa die Hälfte des Extraktes in diese Lösungsmittel über. Diese Ausschüttelungen zeigen

<sup>22)</sup> Die von H. Wenzl (Zellstoffherzeugung mit Hilfe von Chlor, Bornträger, Berlin 1927) S. 49 geäußerte Ansicht ist also ungenau.

a) Fichtenholz. Zahlentafel XI. Versuche über die Extraktion der gechlorten Faser mit Alkohol.

Versuchs-Nr.	Rohstoff	Zerkleinerung	Vorbehandlung		Chlorierung	Extrakte in % des trockenen Holzes		Natronverbrauch in % des trockenen Holzes		Chlorgehalt des Chlorlignins %
			Druck, Temperatur, Dauer, Zusätze	Gewichtsverlust des Holzes %		wässrig	Alkohol	Nachbehandlung	insgesamt	
407	Fichte	Gerissenes Holz	keine	—	24 h, Wasser	18,2	8,3	8,8	8,8	28,4
408	Fichte	Gerissenes Holz	keine	—	24 h, 15% HCl	15,5	16,5	9,0	9,0	32,4
403	Fichte	Gerissenes Holz	Mit Wasser 4 h bei 5 Atm. Druck gekocht	23,8	24 h, Wasser	18,7	16,9	5,0	5,0	26,8
409	Fichte	Gerissenes Holz	Mit Wasser 4 h bei 5 Atm. Druck gekocht	23,8	9 h, 15% HCl	10,8	18,7	8,4	8,4	30,2
404	Fichte	Gerissenes Holz	Mit Wasser 4 h bei 5 Atm. Druck gekocht	23,8	24 h, 15% HCl	12,2	21,9	5,9	5,9	30,6
405	Fichte	Gerissenes Holz	Mit 10% NH <sub>3</sub> 4 h bei 138° C gekocht	8,3	24 h, Wasser	15,9	16,7	6,5	6,5	27,5
406	Fichte	Gerissenes Holz	Mit 10% NH <sub>3</sub> 4 h bei 138° C gekocht	8,3	24 h, 15% HCl	18,2	21,1	6,7	6,7	31,5
425	Fichte	Gerissenes Holz	Mit 10% CaO 4 h bei 5 Atm. Druck gekocht	9,7	8 h, 15% HCl	22,7	22,1	4,9	4,9	30,9
401	Fichte	Schnitzel	Mit 18% NaOH 4 h bei 5 Atm. Druck gekocht	33,2	24 h, Wasser	13,5	8,9	3,2	12,2	26,2
402	Fichte	Schnitzel	Mit 18% NaOH 4 h bei 5 Atm. Druck gekocht	33,2	24 h, 15% HCl	11,6	15,7	3,5	12,5	31,4

Zahlentafel XII. Versuche über die Extraktion der chlorierten Faser mit Alkohol.

b) Andere Rohstoffe.

Versuchs-Nr.	Rohstoff	Zerkleinerung	Vorbehandlung		Chlorierung	Extrakte in % des trockenen Rohstoffes		Natronverbrauch in % d. trockenen Rohstoffes		Chlorgehalt des Chlorlignins %
			Druck, Temperatur, Dauer, Zusätze	Gewichtsverlust d. Rohstoff. %		wässrig	Alkohol	Nachbehandlung	insgesamt	
376	Buche	Gerissenes Holz	keine	—	24 h, Wasser	—	6,7	—	—	24,9
412	Buche	Gerissenes Holz	Mit Wasser 4 h bei 5 Atm. Druck gekocht	23,4	7 h, 15% HCl	15,6	17,0	5,1	5,1	27,3
375	Buche	Gerissenes Holz	2 h mit 10% NaOH gekocht	10,1	6 h, Wasser	—	9,6	—	—	24,7
374	Buche	Gerissenes Holz	4 h mit 18% NaOH bei 3 Atm. Druck gekocht	26,1	4 h, Wasser	—	8,9	—	—	29,1
411	Ital. Pappel	Schnitzel	Mit Wasser 4 h bei 5 Atm. Druck gekocht	—	24 h, 15% HCl	17,0	25,8	4,3	4,3	28,8
416/17	Bambus	gerissen	Mit Wasser 4 h bei 5 Atm. Druck gekocht	28,9	8 h, 15% HCl	—	19,6	3,6	3,6 (9,4)	28,6
418/19	Bambus	gerissen	2 h mit 10% NaOH gekocht	20,9	5 h, 15% HCl	—	14,9	2,4 (4,2)	10,9 (12,9)	27,1
420/21	Bambus	gerissen	4 h mit 12% NaOH bei 3 Atm. Druck gekocht	22,7	5 h, 15% HCl	—	10,5	1,8 (5,1)	13,4 (16,7)	27,5
372	Weizenstroh	Grob gehäckselt	2 h Wasser gekocht	—	24 h, Wasser	—	4,7	9,4	9,4 (10)	29,2
373	Weizenstroh	Grob gehäckselt	2 h bei 4 Atm. Druck gedämpft	16,2	24 h, Wasser	26,9	14,8	3,7	3,7	28,1
413	Weizenstroh	Grob gehäckselt	2 h mit 5% NaOH gekocht	—	4 h, 15% HCl	—	6,3	2,8 (5,8)	7,8 (10,8)	28,8

aber nun einen hohen Chlorgehalt. So lieferte die Ätherausschüttelung einen Extrakt mit 30,2% Chlor, die Amylacetatausschüttelung einen solchen mit 30,0% Chlor. Offenbar findet die Auflösung des Chlorlignins unter teilweiser Hydrolyse des Chlorlignins in eine chlorärmere Verbindung statt, die sich andererseits in organischen Lösungsmitteln schlechter löst als Chlorlignin mit hohem Chlorgehalt.

Dieser Annahme entspricht übrigens auch die der Zahlentafel zu entnehmende Tatsache, daß bei der Verwendung von 15%iger Salzsäure als Kühlflüssigkeit der wässrige Extrakt auf Kosten des alkoholischen Extraktes abnimmt, und daß der Chlorgehalt des Chlorlignins aus den entsprechenden alkoholischen Extrakten wesentlich höher ist als bei Wasserkühlung. Für das Chlorlignin aus dem salzsauren Extrakt wurde dementsprechend auch ein höherer Chlorgehalt, nämlich 25,8% Chlor gefunden.

Die Bestimmung des Chlors im Chlorlignin erfolgte durch Schmelzen des über Natronkalk und Chlorcalcium im Vakuumexsikkator von letzten Spuren Salzsäure befreiten Chlorlignins mit Kalium-Natriumcarbonat im Nickeltiegel. Die wässrige Lösung der Schmelze wurde von Kohleresten durch Filtrieren befreit, mit Salpetersäure angesäuert und mit einem Überschuß von  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung versetzt. Der Silberüberschuß wurde im Filtrat der Silberfällung mittels Rhodanammonlösung zurücktitriert.

Was die Chlorgehalte der isolierten Chlorlignine im allgemeinen anlangt, so ergibt sich, daß auch, abgesehen von der Art der verwendeten Kühlflüssigkeit, der Chlorgehalt offenbar nicht konstant ist. Je länger man die Chlorierung fortsetzt, um so höhere Chlorzahlen werden erhalten. Doch ist der Einfluß offenbar nicht sehr groß.

Was nun den Natronverbrauch nach Extraktion anlangt, so ergibt ein Vergleich mit den in Zahlentafel VII wiedergegebenen Zahlen ohne weiteres die hierbei erzielte Ersparnis.

Am günstigsten wirkt die Extraktion in den Fällen, bei denen die Vorbehandlung ohne Anwendung von Alkali durchgeführt wurde. Bei der einfachen Kochung mit Wasser unter Druck übernehmen offenbar die hierbei aus dem Fasergut sich bildenden organischen Säuren die Spaltung der Lignincellulose. Höherer Chlorgehalt des gebildeten Chlorlignins bedingt höheren Natronverbrauch bei der Nachbehandlung. (Der Erfindungsgedanke ist Gegenstand einer deutschen Patentanmeldung.)

Die Lösung von Chlorlignin in dem zur Extraktion verwendeten Lösungsmittel wird ihrer Herstellung nach stets auch etwas freie Salzsäure enthalten. Zur Wiedergewinnung des wasser- und säurefreien Lösungsmittels empfiehlt sich daher die Destillation unter Verwendung von so viel gebranntem Kalk, als zur Bindung der freien Salzsäure notwendig ist.

Ein weiteres Ergebnis, das den obigen Zahlentafeln entnommen werden kann, ist, daß die Chlorlignine verschiedener Hölzer und auch z. B. von Getreidestroh und Bambus, innerhalb der erörterten Schwankungen, die mit der Gewinnungsweise zusammenhängen, ziemlich gleiche Mengen Chlor enthalten. — Das auf die beschriebene Weise isolierte Chlorlignin ist ein in trockenem Zustand durchaus beständiger Körper von kakaobrauner Farbe, der sich beim trocknen Erhitzen dunkelbraun färbt und dabei Chlor in Form von Chlorwasserstoff abgibt. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit wird, besonders bei höherer Temperatur, Salzsäure abgespalten, weshalb die Entfernung des Lösungsmittels zum Zweck der Gewinnung des Chlorlignins immer durch Destillation im

Vakuum erfolgte. Über das Verhalten von Chlorlignin bei der trockenen Destillation soll demnächst an anderer Stelle berichtet werden. Mit Wasser unter Druck im Einschlußrohr auf 135° erhitzt, werden rund  $\frac{2}{3}$  des Chlors in Form von Salzsäure abgespalten, während die Hauptmenge der Ligninsubstanz verkohlt.

Das isolierte Chlorlignin kann gut dazu verwendet werden, die Reaktionen genauer zu verfolgen, die beim Einwirken von Alkalien auf die chlorierte verholzte Faser eintreten.

Es wurde zunächst versucht, festzustellen, wieviel Natronlauge erforderlich ist, um eine bestimmte Menge in Wasser suspendiertes Chlorlignin aufzulösen. Dabei ergab sich, daß zur Auflösung in der Kälte nicht ganz die dem vorhandenen Chlor entsprechende Gewichtsmenge Natriumhydroxyd verbraucht wird, während bei Wasserbadtemperatur erheblich mehr notwendig ist.

Da diese Bestimmungen ziemlich ungenau sind, so wurde später so verfahren, daß dem im Wasser suspendierten Chlorlignin ein Überschuß von Ätznatron in  $\frac{1}{10}$ -normaler Verdünnung zugefügt wurde und der Überschuß darauf mit  $\frac{1}{10}$ -normaler Salzsäure zurücktitriert wurde, unter Tüpfeln mit Lakmuspapier.

Dabei wurden die folgenden Werte erhalten:

- a) Einwirkung der überschüssigen Natronlauge bei 20° C:
- 0,5350 g Chlorlignin (mit 27,5% Chlor) entspr. 0,147 g Chlor verbr. 0,134 g NaOH entspr. 25,1% des angew. Chlorlignins.  
0,4686 g Chlorlignin (mit 31,5% Chlor) entspr. 0,148 g Chlor verbr. 0,128 g NaOH entspr. 27,3% des angew. Chlorlignins.
- b) Einwirkung bei Wasserbadtemperatur:
- 0,5752 g Chlorlignin (mit 26,8% Chlor) entspr. 0,154 g Chlor verbr. 0,240 g NaOH entspr. 41,7% des angew. Chlorlignins.  
0,5824 g Chlorlignin (mit 30,6% Chlor) entspr. 0,179 g Chlor verbr. 0,264 g NaOH entspr. 45,3% des angew. Chlorlignins.
- c) Einwirkung bei  $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen:
- 0,3440 g Chlorlignin (mit 27,5% Chlor) entspr. 0,095 g Chlor verbr. 0,208 g NaOH entspr. 60,5% des angew. Chlorlignins.  
0,4622 g Chlorlignin (mit 31,5% Chlor) entspr. 0,146 g Chlor verbr. 0,264 g NaOH entspr. 57,1% des angew. Chlorlignins.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß das Lignin mit höherem Chlorgehalt etwas mehr Natron verbraucht, wie dies auch aus den Angaben der Zahlentafeln XI und XII zu folgern ist. Ferner ergibt sich die für die Praxis wichtige Tatsache, daß die Behandlung in der Wärme, besonders eine solche bei 100°, außerordentlich viel mehr Alkali verbraucht, woraus ein weiterer Vorteil meines Vorschlags sich ergibt, die Nachbehandlung der chlorierten Faser in der Kälte, d. h. ohne Anwendung künstlicher Wärme durchzuführen. Bei dieser Behandlungsweise wird eine der vorhandenen Chlormenge nicht völlig äquivalente Menge Ätznatron verbraucht. Es kann also schon hieraus geschlossen werden, daß dabei nicht alles Chlor aus dem Chlorlignin entfernt wird. Bei der Behandlung in der Wärme scheint dagegen darüber hinaus noch Natron an das entchlorte Lignin gebunden zu werden.

Man kann die hier vorliegenden Verhältnisse näher kennenlernen, wenn man die alkalische Lösung des Chlorlignins ausfällt und in Niederschlag und Filtrat das Chlor bestimmt.

Es ist von anderer Seite vorgeschlagen worden, die alkalische Lösung des Chlorlignins, wie sie beim Behandeln der gechlorten Faser mit Natronlauge resultiert, durch Säure zu fällen. Diese Fällung ist sehr unvollständig, erfordert einen starken Überschuß an Säure, wenn man eine einigermaßen reichliche Fällung erzielen will, und liefert einen schleimigen, sich schwer absetzenden Niederschlag.

Viel vollständiger ist die Fällung mit Ätzkalk in Form von Kalkmilch, und zwar beträgt sie hier rund 80–90% des angewandten, in Lösung befindlichen Chlorlignins. Auch hier sind die Fällungsbedingungen bei nicht in der Wärme hergestellten Lösungen günstiger als bei solchen, die in der Wärme hergestellt wurden. Da die sich bildende unlösliche Verbindung von Lignin und Kalk stark hydrolytisch gespalten wird, so ist zur Fällung ziemlich viel Kalk, über die Hälfte des angewandten Chlorlignins, notwendig. Andererseits ist die Kalkfällung unvollständig, wenn die Chlorligninlösung noch freies Ätznatron enthält.

Diese Fällbarkeit des Chlorlignins durch Kalk erklärt die Tatsache, weshalb Kalkmilch zur Entfernung des Chlorlignins aus der Faser ungeeignet ist. Auch die ungünstigen Ergebnisse, die bei Aufschlußversuchen mit Chlorkalklösungen im Gegensatz zu solchen mit an Natron gebundenen Chlorlaugen erhalten wurden, dürften so ihre Erklärung finden. Es tritt zwar auch mit Chlorkalk die gewünschte Chlorierung bzw. Oxydation ein, das oxydierte Lignin wird aber von dem vorhandenen Kalk wieder gefällt und bleibt als unlösliche Verbindung in der Faser. Wenn man daher eine Chlorligninlösung mit einer (klaren) Chlorkalklösung versetzt, so entsteht sogleich ein Niederschlag, der beim Versetzen mit einer Natriumhypochloridlösung ausbleibt.

Auch die bei Bleichversuchen vielfach festgestellte Überlegenheit der allerdings wesentlich teureren Alkalihypochloritbleichlaugen über die Chlorkalklösungen, soweit verhältnismäßig ligninreiches Bleichgut in Frage kommt, dürfte mit der Löslichkeit der Alkaliverbindungen und der Unlöslichkeit der Kalkverbindungen der oxydierten bzw. chlorierten Lignine zusammenhängen. Findet das primär oxydierte bzw. chlorierte Lignin des Bleichgutes Kalk als verfügbare Base vor, so entsteht die unlösliche Kalkverbindung, die sich durch Auswaschen nicht oder nur schwer entfernen läßt, während diese Komplikation bei Verwendung von Alkalibleichlaugen natürlich nicht eintreten kann.

Untersucht man, wie schon oben angedeutet, Filtrat und Niederschlag der Kalkfällung, so ergibt sich folgendes:

Zur Bestimmung des aus Chlorligninlösung mittels Kalk nicht fällbaren Anteils wurde eine bestimmte Menge Chlorlignin in Alkali gelöst, neutralisiert, mit Kalkmilch im Überschuß gefällt und ein aliquoter Teil des Filtrats vom Niederschlag auf seinen Gehalt an organischer Substanz untersucht.

0,2592 g Chlorlignin, in der Kälte gelöst und in etwa ¼%iger Lösung mit Kalk gefällt: Nichtfällbarer Anteil 0,0523 g entspr. 20,2% des Chlorlignins.

1,0000 g Chlorlignin, in der Kälte gelöst und in etwa 1%iger Lösung mit Kalk gefällt: Nichtfällbarer Anteil 0,1612 g entspr. 16,1% des Chlorlignins.

0,5590 g Chlorlignin, durch ½stündiges Kochen mit Alkali gelöst und in ¼%iger Lösung mit Kalk gefällt: Nichtfällbarer Anteil 0,1002 g entspr. 17,9% des Chlorlignins.

Hieraus ergibt sich, daß rund 80% Chlorlignin gefällt werden können.

Die Untersuchung der Kalkfällung bzw. des Filtrats auf Chlorgehalt ergab folgendes:

#### a) Kalkfällung:

0,5350 g Chlorlignin, kalt gelöst: Niederschlag enthält 0,0372 g Chlor entspr. 25,3% des Gesamtchlors.

0,4685 g Chlorlignin, kalt gelöst: Niederschlag enthält 0,0355 g Chlor entspr. 24,0% des Gesamtchlors.

0,3440 g Chlorlignin, ½ Stunde mit geringem Überschuß von Alkali gekocht: Niederschlag enthält 0,0089 g Chlor entspr. 9,4% des Gesamtchlors.

#### b) Filtrat:

0,5350 g Chlorlignin, kalt gelöst: Niederschlag 0,1085 g Chlor entspr. 73,8% des Gesamtchlors.

0,4685 g Chlorlignin, kalt gelöst: Filtrat enthält 0,1098 g Chlor entspr. 74,2% des Gesamtchlors.

0,3440 g Chlorlignin, ½ Stunde mit geringem Überschuß von Alkali gekocht: Filtrat enthält 0,0845 g Chlor entspr. 89,3% des Gesamtchlors.

Aus den obigen Versuchen geht hervor, daß bei der Auflösung von Chlorlignin mit Natronlauge in der Kälte nur rund 75% des Chlors abgespalten werden. Dieser Anteil erhöht sich zwar bei Behandlung in der Wärme wesentlich, und bei längerer Behandlung mit einem Überschuß von Alkali ist es möglich, den Kalkniederschlag chlorfrei bzw. alles Chlor in das Filtrat zu bekommen.

Das verschiedene Verhalten des Chlorlignins bei kalter und warmer Behandlung mit verdünnter Natronlauge findet man übrigens auch bei nicht gechlortem Lignin, dem durch hydrolytische Entfernung der Cellulose mit starken Säuren isolierten „Säurelignin“ wieder. Löst man dieses einmal in kalter, das andere Mal in heißer, verdünnter Lauge, so werden nicht nur sehr verschieden große Alkalimengen gebunden, sondern die Lösungen erweisen sich in gleichem Sinne wie die Chlorligninlösungen verschieden leicht durch Kalk fällbar. Daher kommt es auch, daß die durch Kochen mit verholzter Faser evtl. unter Druck entstehenden Alkaliligninlösungen nur sehr unvollkommen fällbar sind.

Offenbar wird der hochmolekulare Ligninkomplex durch Behandlung mit Natronlauge in der Wärme in kleinere Moleküle gespalten, die deshalb zur Fällung mehr Kalk brauchen und mehr Natron zu binden vermögen, während die auf kaltem Wege hergestellten Lösungen von „Säurelignin“ in Natronlauge sowohl durch Säure wie durch Kalk sich fast als quantitativ fällbar erweisen.

Kocht man die alkalische Chlorligninlösung mit überschüssigem Kalk mehrere Stunden, so werden etwa 75% des Chlorlignins zur Ausfällung gebracht. Unter diesen Umständen enthält also der Niederschlag noch einen beträchtlichen Anteil des Chlors.

Zur weiteren Charakterisierung des isolierten Chlorlignins wurde noch die Molekulargewichtsbestimmungsmethode herangezogen. Zu berücksichtigen war hierbei, daß das gewonnene Chlorlignin jedenfalls nicht ganz rein war. Kryoskopische Bestimmungen mit Eisessig als Lösungsmittel lieferten unregelmäßige und offenbar viel zu niedrige Werte, woraus sich ergibt, daß sich Eisessig nicht indifferent verhält. Ebenso versagten die Lösungsmittel Methylalkohol und Äthylacetat bei ebullioskopischen Versuchen. Ersterer wird wahrscheinlich in der Wärme allmählich oxydiert, letzteres durch frei werdenden Chlorwasserstoff allmählich verseift, so daß keine konstanten Siedepunkte erhalten wurden. Dagegen ergaben Versuche mit Aceton befriedigende Werte, die eine annähernde Ermittlung der Molekularverbindung des Chlorlignins ermöglichten.

Die Versuche sind in der folgenden Zahlentafel XIII zusammengestellt. Es wurden Bestimmungen mit Chlorlignin ausgeführt, die aus verschiedenem Fasermaterial: Fichtenholz, Buchenholz, Pappelholz, Weizenstroh und einer Bambusart, isoliert waren. Das gefundene Molekulargewicht schwankt um den Wert 1000. Die von Cross und Bevan<sup>23)</sup> für Chlorlignin aufgestellte Formel:  $(C_{10}H_{10}Cl_4O_6)_n$  mit 26,8% Chlor ergibt das Molekulargewicht 1048. Dies stimmt mit den gefundenen Werten ziemlich gut überein, wenn man die geringe Ge-

<sup>23)</sup> Journ. chem. Soc. London 83, 18 [1883].

naugigkeit der Messungen infolge der geringen Siedepunktserhöhungen und infolge der Unreinheit des Versuchsmaterials berücksichtigt. Allerdings liegen die Chlorgehalte für alle untersuchten Chlorlignine etwas höher als der Cross- und Bevanschen Formel entspricht. Vielleicht handelt es sich um Gemische aus

## Zahlentafel XIII.

Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode in Aceton.

a) Chlorlignin aus Fichtenholz: Chlorgehalt 28,9%.

K = 1720, Lösungsmittel: 10,05 g.

g	$\Delta$	M.
0,6050	0,095	1090
0,4727	0,080	1011
0,6800	0,125	1172

Molekulargewicht im Mittel: 1091.

b) Chlorlignin aus Buchenholz: Chlorgehalt 27,3%.

K = 1720, Lösungsmittel: 11,70 g.

g	$\Delta$	M.
0,3600	0,040	1230
0,3727	0,061	961
0,3709	0,052	1048

Molekulargewicht im Mittel: 1079.

c) Chlorlignin aus Pappelholz: Chlorgehalt 28,8%.

K = 1720, Lösungsmittel: 13,09 g.

g	$\Delta$	M.
0,5892	0,060	1290
0,4966	0,055	1186
0,4198	0,048	1149

Molekulargewicht im Mittel: 1208.

d) Chlorlignin aus Bambus: Chlorgehalt 27,5%.

K = 1720, Lösungsmittel: 11,52 g.

g	$\Delta$	M.
0,4921	0,080	918,4
0,6559	0,100	904,7
0,4228	0,070	1109

Molekulargewicht im Mittel: 477.

e) Chlorlignin aus Weizenstroh: Chlorgehalt 28,8%.

K = 1720, Lösungsmittel: 10,45 g.

g	$\Delta$	M.
0,4068	0,059	1188
0,5406	0,088	1011
0,3239	0,058	919,2

Molekulargewicht im Mittel: 1039.

diesem Chlorlignin mit einem noch chlorreicheren, das die genannten Autoren bei weiterer Chlorierung von dem primären Chlorlignin in Eisessig erhielten<sup>24)</sup>, und dem sie die Bruttoformel  $C_{38}H_{44}Cl_{11}O_{16}$  mit 33,5–34,2% Chlor geben. Paschke hat durch Behandeln von Strohlignin mit Sulfurylchlorid ein Chlorlignin von noch höherem Chlorgehalt erhalten von der Bruttozusammensetzung:  $C_{38}H_{33}Cl_{11}O_{16} = 1014$ . Jedenfalls ist bemerkenswert, daß die aus so verschiedenem Material isolierten Chlorlignine nicht nur annähernd gleichen Chlorgehalt besitzen, sondern auch ebullioskopisch sich sehr ähnlich verhalten.

Diese Versuche können als eine Ergänzung der umfangreichen elementar-analytischen Versuche betrachtet werden, die Powell und Whittaker<sup>25)</sup> an Chlorierungs- und Bromierungsprodukten von Alkali-

lignin ausführten, und bei denen die genannten Autoren eine weitgehende analytische Übereinstimmung in der Zusammensetzung der aus verschiedenen verholzten Fasermaterialien isolierten Ligninverbindungen feststellen konnten.

## Zusammenfassung.

Zur näheren Charakterisierung der chemischen Umsetzungen bei der Herstellung von Cellulose aus verholzter Faser mittels Chlor und Atznatron und mit dem besonderen Zweck, den Chemikalienverbrauch einzuschränken und die Nebenprodukte in einer greifbaren, womöglich verwertbaren Form zu erhalten, wurde der Chlorzellstoffherstellungsprozeß nach folgenden Gesichtspunkten näher untersucht:

1. Es wurde die Chlorierung verholzter Faser, insbesondere von Fichtenholz, in ihrer Abhängigkeit von Chlorierungsdauer, Chlorierungstemperatur und von der Art der Chlorzuführung näher studiert, insbesondere die Wirkung dieser Faktoren auf die von der Faser aufgenommene Chlormenge, auf die Menge der gebildeten Salzsäure und auf die Selbsterwärmung der Fasermasse.

2. Es wurde die Zellstoffausbeute bei Chlorgas- und Chlorwasserbehandlung für Holz und Stroh als Aufschlußmaterial verglichen.

3. Es wurden Zerreißversuche und Falzversuche mitgeteilt, die mit Papierblättern ausgeführt wurden, die durch Mahlung von Chlorzellstoffen in der Lampenmühle erzeugt waren. Die hierzu verwandten Zellstoffe waren verschieden chloriert und aus verschiedenartig zerkleinertem Rohmaterial gewonnen.

4. Mikrophotogramme von Chlorzellstoffen, die aus verschieden stark zerkleinertem Holz hergestellt waren, wurden verglichen mit Zellstoffpräparaten, die fabrikmäßig nach dem Sulfitverfahren erhalten worden waren.

5. Der Einfluß der Vorkochung mit Atznatronlauge auf den Chlorverbrauch wurde eingehend untersucht.

6. Der Einfluß der Verwendung der Vorkochablage zur Nachbehandlung auf den Gesamtnatronverbrauch wurde untersucht.

7. Der Einfluß einer Extraktion der gechlorten Faser mit organischen Lösungsmitteln für Chlorlignin, insbesondere mit Sulfitspirit, auf den Atznatronverbrauch bei der Nachbehandlung wurde näher geprüft.

8. Das in die wäßrige Kühlflüssigkeit und in das organische Lösungsmittel übergehende Chlorlignin wurde näher charakterisiert.

9. Die Reaktion zwischen der gechlorten Faser bzw. dem Chlorlignin und Natronlauge wurde untersucht.

10. Die Fällbarkeit der alkalischen Lignin- und Chlorligninabläuge mit Ätzkalk wurde näher untersucht.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden zum Teil in dem Untersuchungslaboratorium der Firma Hoesch & Co., Sulfitcellulosefabriken, Pirna/Elbe, vorgenommen. Ich danke auch an dieser Stelle der Firma für ihr damit an dieser Arbeit bewiesenes Interesse.

Bei der Durchführung der Versuche wurde ich von Herrn Herbert Böhrmer unterstützt, dem hierfür ebenfalls Dank abgestattet wird. [A. 59.]

## Chemische Hervorrufung und Fixierung latenter Finger Spuren.

Von Prof. Dr. G. POPP, Frankfurt a. M.

Vorgetragen in der Fachgruppe für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 1. Juni 1928 in Dresden.

(Eingeg. 1. Juni 1928.)

Finger Spuren entstehen dadurch, daß die Fingerhaut mit ihrer Oberflächengestaltung in eine plastische Masse wie Staub, Ton, Klebstoff, Siegelack oder dergleichen eingedrückt oder daß die auf den Hautleisten

zufällig haftenden Fremdkörper wie Blut, Klebstoff, Fett, Farbe, Staub und dergleichen auf die begriffene Fläche übertragen werden und die Papillarlinienzeichnung der Fingerbeeren oder Innenhandfläche zum Aus-

<sup>24)</sup> Cellulosechemie 3, 19 [1922]; 4, 81 [1923].

<sup>25)</sup> Journ. chem. Soc. London 125, 357 [1924]; 127, 132 [1925].