

## Über den Aufschluß von Stroh mit schwefliger Säure und sauren Sulfiten.

Von S. HILPERT und F. JORDAN, Technische Hochschule Braunschweig, Institut für chemische Technologie.

(Eingeg. 8. November 1932.)

Die alkalischen Verfahren haben vor den sauren den Nachteil, daß sie, um wirtschaftlich zu sein, unbedingt eine Regenerierung des Aufschlußmittels erfordern, welche hohe Investitionen voraussetzt und im Betrieb unangenehm ist. Es ist daher öfters versucht worden, das Bisulfitverfahren auf die Gräser, insbesondere auf Stroh, anzuwenden, jedoch ohne Erfolg.

Dietz<sup>1)</sup>, der diese Fragen zuerst genau untersucht hat, führt die Schwierigkeit auf die Kieselsäure im Stroh zurück, und es gelang ihm, durch Vorbehandlung mit Flußsäure Stroh in einen Zustand zu bringen, in dem es sich mit Bisulfiten aufschließen ließ. Diese Ansicht hat sich allgemeine Geltung verschafft, und sie beherrscht die Literatur bis in die jüngste Zeit<sup>2)</sup>. Hierin liegt vielleicht auch der Grund für die merkwürdige Tatsache, daß neben den vielen Arbeiten über das Bisulfitverfahren bei Holz sich niemand wissenschaftlich mit dem sauren Aufschluß des Strohs beschäftigt hat. Wir haben das Studium dieser Frage erneut aufgenommen, weil uns die angegebene Erklärung nicht befriedigt hat. Ein Versuch zeigte auch, daß durch Behandlung des Strohs mit Flußsäure der Erfolg des Bisulfitaufschlusses nur ganz unwesentlich beeinflußt wird, und daß es andere Umstände sein müssen, welche die Reaktion ganz anders verlaufen lassen, als es beim Fichtenholz der Fall ist.

Wir haben zunächst versucht, den Bisulfitprozeß zu variieren, vor allem durch Erhöhung der freien schwefligen Säure, jedoch ohne Erfolg. Um bei ganz übersichtlichen Verhältnissen zu arbeiten, haben wir dann das Bisulfitverfahren verlassen und das Verhalten der reinen Schwefligsäurelösungen untersucht.

Die sulfittfreie schweflige Säure wurde zuerst von Piclet und Brelaz<sup>3)</sup> in 5- bis 7%iger Lösung bei Fichtenholz versucht. Ihre Anwendung erscheint zunächst sehr vorteilhaft wegen der niedrigen Reaktionstemperatur von 86 bis 100° und der erheblich höheren Ausbeute an Zucker, die beim Calciumbisulfit durch die Gegenwart des Calciums vermindert wird. Es stellte sich jedoch in der Praxis bald heraus, daß trotz der niedrigen Temperatur Schwarzkochungen schwer vermeidbar waren, so daß das Verfahren keinen Eingang in die Technik gefunden hat.

Die eingehendsten Arbeiten über den Aufschluß von Holz mit schwefliger Säure haben Cross und Engelstad<sup>4)</sup> ausgeführt. Nach ihren Ergebnissen ist es unmöglich, aus Holz mit Schwefeldioxydlösungen gute und vor allem leicht bleichbare Cellulose zu erhalten. Sie fanden aber eine sehr wesentliche Verbesserung im Zusatz ganz geringer Mengen Ammoniak, welche die Wirkung der Schwefeldioxydlösung völlig veränderten. So arbeiten sie beispielsweise mit einer 8,5%igen SO<sub>2</sub>-Lösung und etwa 1% NH<sub>3</sub>, bezogen auf Holz bei 110° und 24stündiger Kochzeit.

Erst in der neueren Zeit hat man bei Holz höhere Schwefeldioxydkonzentrationen angewandt. So schlägt Tharaldsen<sup>5)</sup> Konzentrationen von 25 bis 34% vor, wobei die Temperatur nicht über 100 bis 120° und die Drucke höher als 8 atü liegen sollen.

<sup>1)</sup> Dietz, Habilitationsschrift, Dresden 1905.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. Pringsheim, Die Polysaccharide, 3. Aufl., 1931, S. 113.

<sup>3)</sup> D. R. P. 26 331.

<sup>4)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. 43, 253; 44, 267.

<sup>5)</sup> Papir Journalen 15, 39 [1927].

Alle diese Erfahrungen beziehen sich, wie schon bemerkt, ausschließlich auf Holz, und sie lassen sich auf Stroh schon deshalb nicht ohne weiteres übertragen, weil bei diesem Material der bei Fichtenholz einwandfrei arbeitende Calciumbisulfitaufschluß versagt. Wir haben daher zunächst die Einwirkung des Aufschlußmittels auf die einzelnen Komponenten des Strohs untersucht und gleichzeitig die Bedingungen festgestellt, welche zur Schwarzkochung führen. Auf diesem Wege ist es dann gelungen, die Bedingungen zu finden, unter denen Stroh mit Lösungen von schwefliger Säure in bleichbaren Zellstoff übergeführt werden kann.

### 1. Ausgangsmaterial.

Zu den Versuchen diente ein Winterweizenstroh mit folgenden Bestandteilen (in Prozent): Cellulose etwa 36, Pentosane 26,8, Lignin 23,4, Asche 4,68, SiO<sub>2</sub> 2,15, Fette und Wachse 1,01, Stickstoff 0,3, Feuchtigkeit 6,54, äußere Halmteile 31,0, innere Halmteile 57,3, Knoten 9,0, Ähren 2,7. Der niedrige Feuchtigkeitsgehalt von 6,5% erklärt sich durch längeres Lagern des Strohes in warmen trockenen Räumen.

### 2. Untersuchungsmethoden.

Die Aufschlußprodukte wurden charakterisiert durch ihre Bleichbarkeit und den Gehalt an Pentosanen, Lignin und mineralischen Bestandteilen.

Die Bleichbarkeit wurde durchweg mit alkalischer Natriumhypochloritlösung festgestellt. Es wurde darauf geachtet, daß die Reaktion während des ganzen Verlaufs der Bleichung immer alkalisch war. Um den Bedingungen der technischen Bleichung am nächsten zu kommen, wurde nicht mit einem großen Überschuß von Bleichlauge gearbeitet. Sie wurde vielmehr in kleinen Portionen zu der etwa 10%igen Zellstoffsuspension unter Umschütteln zugegeben und erst nach deren Verbrauch weiter zugesetzt. Bei dunklen Proben wurde direkt mit 6% aktivem Chlor (ber. auf 100 Teile Zellstoff) begonnen. Wenn die Probe die Weiße einer Standardprobe angenommen hatte, wurde in einem aliquoten Teil der Flüssigkeit die Menge des unverbrauchten Chlors bestimmt. Der Bleichvorgang erstreckte sich auf 6 bis 10 h und länger. Die angegebenen Zahlen bedeuten immer verbrauchtes aktives Chlor auf 100 Teile Zellstoff.

Lignin ist bekanntlich ein Bestandteil der Inkrusten, der je nach der Isolierungsmethode ganz verschiedene Eigenschaften besitzt. Die weiter unten angegebenen Ligninzahlen beziehen sich auf den Stoff, der bei der Behandlung mit 72%iger Schwefelsäure zurückgeblieben und nach der im Schwalbe-Sieber<sup>6)</sup>, S. 123, angegebenen Methode zur Wägung gebracht worden war.

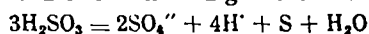
Der Pentosangehalt wurde nach Tollens bestimmt (vgl. Schwalbe-Sieber<sup>6)</sup>, S. 95).

### 3. Über die Bedingungen, welche zur Schwarzkochung führen.

Die Schwarzkochung ist nach den bisherigen Forschungsergebnissen wesentlich auf die Wasserstoffionen zurückzuführen. Übersteigt ihre Konzentration ein gewisses Maß, so färbt sich die Faser so stark dunkel, daß eine spätere Bleichung nicht mehr möglich ist. Die Schwarzfärbung tritt bei den Calciumbisulfitkochungen

<sup>6)</sup> Schwalbe-Sieber, Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papier-Industrie, 3. Aufl., 1931.

vor allen Dingen bei Mangel an Kalk ein, und von der unter diesen Umständen frei auftretenden Ligninsulfosäure nimmt man an, daß sie als starke Säure die ungesättigten Verbindungen, wie den Koniferylalkohol, polymerisiert und dadurch dunkel färbt. Die Konzentration der Wasserstoffionen wird bei den in Frage kommenden Behandlungstemperaturen auch ohne Gegenwart von Pflanzenteilen durch Disproportionierung der Schwefeldioxydlösung erhöht, die von Förster, Lange, Droßbach und Seidel<sup>7)</sup> eingehend studiert worden ist. Nach ihnen ist die Geschwindigkeit der Reaktion



bei 100° noch äußerst gering. Erst nach mehreren Tagen kann man geringe Mengen Schwefelsäure analytisch feststellen. Bei 120 bis 125° zerfällt eine Lösung von 12 g SO<sub>2</sub> in 100 cm<sup>3</sup> Wasser nach 14 h zu 37,5%.

Daraus ergaben sich zunächst die Grenzbedingungen, unter denen ein Aufschluß überhaupt möglich ist. Zu den Versuchen benutzten wir zunächst die von Hilpert und Hofmeier<sup>8)</sup> beschriebene durchsichtige Glasdruckapparat, die gestattete, den Verlauf der Kochung mit dem Auge zu verfolgen. Es zeigte sich, daß man bei 90 bis 100° das Erhitzen ohne Gefahr auf 24 h und länger ausdehnen konnte, daß aber bei 120° die Schwarzfärbung nach 15 bis 20 h, bei 130° nach 5 bis 6 h und bei 150° schon nach 2 h vollständig einsetzte. Es zeigte sich aber weiter, daß die Verhältnisse, welche bei dem Erhitzen reiner Schwefeldioxydlösungen vorhanden sind, in keiner Weise auf die Kochung von Fasermaterialien übertragen werden dürfen; denn wir beobachteten stets, daß die Schwarzfärbung an den Schnittflächen der Strohhalme einsetzte und sich von da aus in den Halm und nach außen weiterverbreitete. Berücksichtigt man hierbei die Tatsache, daß allgemein der Eintritt der Kochflüssigkeit nicht vertikal zur Halmoberfläche, sondern vielmehr von den Spitzen her einsetzt, an denen die Kanäle in das Fasersystem des Halmes offen liegen, so scheint es vielmehr, als verlaufe die Reaktion an diesen bevorzugten Stellen sehr rasch und erzeuge bei dem Mangel an Zirkulation in den Kanälen der Stoffe eine lokale Säureanhäufung, welche katalytisch den weiteren Zerfall beschleunigt.

Wir beobachteten aber ferner, daß die Neigung zur Zersetzung mit fortschreitender Entfernung der Inkrusten abnahm, und daß sie bei Gegenwart von reinem Zellstoff ganz gering war. So konnte ein vorgekochter Zellstoff, der mechanisch noch unvollkommen aufgeschlossen war, über 24 h mit 12%iger schwefliger Säure ohne jede Dunkelfärbung erhitzt werden. Daraus ergibt sich entweder die Notwendigkeit sehr langer Kochzeiten bei niedriger Temperatur oder sehr rascher Lösung der Inkrusten bei erhöhter Temperatur.

#### 4. Aufschlußversuche.

Wir versuchten zunächst Schwefeldioxydlösungen verschiedener Konzentration, wie sie für Holz vorgeschlagen worden sind, und zwar Lösungen von 8,5% und 12% SO<sub>2</sub>.

Tabelle 1.

SO<sub>2</sub>-Konzentration: 8,5 Gewichtsteile SO<sub>2</sub> auf 100 Wasser.  
Zeit: 24 h.

Nr.	Temp. °	Aus- beute	Aufschlußgrad	Farbe des Zellstoffs	Bleich- barkeit <sup>9)</sup>
1	90	49,4	sehr unvollkommen	hellgelb	30
2	100	46,7	unvollkommen	hellbraun	18
3	110	39,9	unvollkommen	braun	33

<sup>7)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 128, 245.

<sup>8)</sup> Vgl. Chem. Fabrik 6, 5 [1933].

<sup>9)</sup> Verbrauchtes Chlor, ber. auf 100 Teile Zellstoff.

Die erste Konzentration entsprach den Bedingungen, unter denen Cross und Engelstad mit Fichtenholz gearbeitet haben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 festgelegt. Der Begriff „Aufschlußgrad“ ist rein mechanisch zu verstehen.

Aus den relativ geringen Ausbeuten ersieht man, daß der Angriff auf alle Bestandteile des Strohes sehr stark war, ohne daß damit der Zusammenhalt des ursprünglichen Fasergewebes vollkommen aufgehoben worden ist. Der Chlorverbrauch war nach der Kochung bei 90° noch sehr hoch, bei 100° in beiden Fällen etwas geringer und bei 110° wieder erhöht.

Tabelle 2.

SO<sub>2</sub>-Konzentration: 12 Gewichtsteile SO<sub>2</sub> auf 100 Wasser.  
Zeit: 24 h.

Nr.	Temp. °	Aus- beute	Aufschlußgrad	Farbe des Zellstoffs	Bleich- barkeit <sup>9)</sup>
4	90	47,5	sehr unvollkommen	hellgelb	23
5	100	42,4	unvollkommen	hellbraun	17
6	110	38,0	unvollkommen	braun	27

Die Versuche wurden mit größeren Mengen in einem Bronzeautoklaven mit einem Porzellaneinsatz wiederholt (Tab. 3). Hierbei wurde in zwei Stufen gekocht. Nach

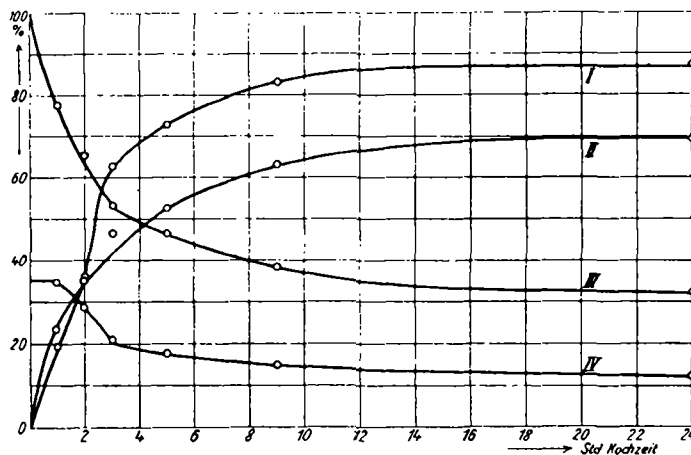
Tabelle 3.

Stufenkochungen von Stroh mit wässrigen Lösungen von schwefliger Säure.

Nr.	Kochzeit in min. Vor- kchg.	Nach- kchg.	Temp. °	Aus- beute %	Bleich- bar- keit	Li- gnin- gehalt %	Li- gnin- abbau %	Hexosan- Pentosan- Abbau %
7	0,0	0,0	—	100 Stroh	35	23,4	0,0	0,0
8	60	—	110	77,8	35	26,3	12,6	23,6
9	60	60	110	65,4	29	23,6	31,3	33,4
10	120	60	110	52,8	21	16,6	62,6	46,4
11	180	120	110	46,4	18	13,7	72,9	52,3
12	300	240	120	37,9	15	12,2	80,4	63,1
13	540	900	120	32,6	12	9,1	87,4	69,2

der in Spalte 1 der Tabelle 3 angegebenen Zeit wurde die erste Kochlauge durch frische Lauge ersetzt. Bei den beiden letzten Versuchen konnte die Temperatur ohne Gefahr der Schwarzkochung erhöht werden, da 75% des Lignins entfernt waren.

Die graphische Darstellung ergibt ein anschauliches Bild von dem Grad des Abbaus der Hauptkomponenten. Sie bestätigt vor allem das Ergebnis, daß nach Ent-



Kurve I: Ligninabbau; Kurve II: Hexosan-Pentosan-Abbau; Kurve III: Zellstoffausbeute; Kurve IV: Bleichbarkeit der Zellstoffe (Chlorverbrauch), dargestellt in Abhängigkeit von der Kochzeit.

fernung der Hauptmenge des Lignins sehr ausgedehnte Behandlung bei 120° nicht zur Dunkelfärbung des Zellstoffs führt. Es geht aber auch weiter daraus hervor, daß die Widerstandsfähigkeit des Lignins in späteren Stadien der Kochung außerordentlich steigt. Entweder tritt also das Lignin in Form verschiedener Resistenz auf, oder aber es verändert sich chemisch im Verlauf der Kochung, so daß es nicht mehr in dem gleichen Maße wie zu Beginn mit schwefliger Säure reagiert.

Auf den Unterschied zwischen dem noch im Holz befindlichen unveränderten und dem durch chemische Angriffe halb oder ganz isolierten Lignin weist *Freudenberg*<sup>9)</sup> bereits hin. Er nimmt an, daß die nach der Abspaltung durch Säuren oder Alkalien freigelegten Ketten des Lignins ohne nennenswerte Änderung ihrer Lage durch Kondensation oder Polymerisation untereinander reagieren. Diese so entstandenen äußerst hochmolekularen Gebilde werden durch schweflige Säure nur langsam angegriffen.

Nach etwa fünfstündiger Kochdauer war die Lösungsgeschwindigkeit von Lignin und Zellstoff bereits parallel. Die Zellstoffausbeute war nach 24 h mit 32% schon so gering, daß eine Fortsetzung der Behandlung praktisch keinen Sinn mehr hatte.

Es ergab sich daraus die Notwendigkeit, den Prozeß an sich zu beschleunigen, derart, daß die Abtrennung des Lignins schon in der ersten Kochperiode eintrat. Die ersten Versuche mit einer Lösung, welche bei 110° 19 atü Druck zeigte, waren nicht vielversprechend. Bei einer Kochzeit von 24 h wurden 37,5% Zellstoff erhalten mit 7,8% Lignin und 15% Chlorverbrauch.

Es war aber auch hier aussichtslos, durch Verlängerung der Reaktionsdauer zum Ziel zu kommen. Dagegen bestand die Möglichkeit, durch einen mit der chemischen Reaktion gleichzeitig erfolgenden Lösungseffekt das Lignin abzutrennen unter Benutzung sehr viel höherer Konzentrationen an Schwefeldioxyd. Zu den Versuchen benutzten wir einen besonders zu diesem Zweck gebauten Autoklaven aus V4A-Stahl, bei dem dafür Sorge getragen war, daß keine anderen Metalle mit der Kochflüssigkeit oder ihren Dämpfen in Berührung kommen konnten. Die Versuche sind in Tabelle 4 aufgenommen.

Tabelle 4.  
Hochdruckkochungen.

Nr.	Temp. o	Kochzeit min.	Druck atü	g SO <sub>2</sub> pro 100 g H <sub>2</sub> O etwa	Zellstoff- ausbeute %	Zellstoff- farbe	Bleich- barkeit in % Cl
14	110	180	8	12	55	hellgelb	28
15	110	180	17	27	50	hellgelb	21
16	110	180	24	38	48	hellgelb	9
17	110	180	30	50	48	hellgelb	7
18	140	120	43	50	40	weißgrau	6
19	130	90	39	100	43	weißgrau	4
20	130	120	38	50	43	weißgrau	3-4
21	120	180	34	50	43	weißgrau	3
22	130	30 <sup>10)</sup>	40	75	46	weißgrau	6,3
23	130	30 <sup>10)</sup>	40	80	49	weißgrau	3,3
24	130	30	40	100	49,3	weißgrau	4,5
25	130	210	40	75	—	schwarz	—

Schwefeldioxyd wurde bei den höheren Anteilen in einer kleinen Druckbombe gewogen und dann in den Autoklaven gefüllt. Die Verhältniszahlen sind natürlich nur annähernd genau, da auch die Verteilung von Schwefeldioxyd und Wasser zwischen Gasraum und Flüssigkeit nicht bekannt ist.

<sup>9)</sup> *Freudenberg, Zocher u. Dürr, Ber. Dtsch. chem. Ges.* 62, 1823 [1929]. <sup>10)</sup> Bis 100° schnell und dann langsam erhitzt.

Der Pentosengehalt betrug bei Nr. 23 8,9%, bei 24 10,4%, der Aschegehalt 9,8% bzw. 9,2%. Die Pentosane werden also stärker angegriffen als die Cellulose (Hexosane). Dagegen bleibt die Asche zunächst vollständig im Reaktionsprodukt, und sie scheint erst bei längerer Behandlung abzunehmen (5% bei Versuch 21).

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß es bei genügender Steigerung des Schwefeldioxydgehaltes möglich ist, Stroh in befriedigender Ausbeute in leicht bleichbaren Zellstoff überzuführen. Charakteristisch sind die kurzen Zeiten, welche der Aufschluß in Anspruch nahm im Gegensatz zu den sonst bei den sauren Verfahren üblichen Kochzeiten. Bei der relativ großen Masse des Autoklaven gegenüber dem Inhalte dauerte es verhältnismäßig lange, bis die Temperatur des auf 150° vorgeheizten Ölbades sich wirklich dem Innern mitteilte, zumal die außerhalb des Ölbades befindlichen Teile kühlend wirkten. Die in der Tabelle angegebene Kochdauer ist gerechnet von dem Zeitpunkt, an dem der Druck konstant geworden war, was in allen Fällen nach ungefähr 20 min eintrat. Es ist anzunehmen, daß beim Zusammenbringen von Stroh mit geheizter Lauge die Reaktionsdauer noch geringer ist.

Die Lauge, die wir bisher noch nicht genauer untersucht haben, war gegenüber den normalen Sulfitlauge sehr hell. Das Stroh hatte seine äußere Gestalt zunächst noch behalten, löste sich aber sofort beim Auswaschen der Lauge in die Fasern auf, die sich rasch bleichen ließen. Aber auch die ungebleichten Zellstoffe besaßen, ebenso wie die ungebleichten Holzzellstoffe, gegenüber dem bei dem alkalischen Aufschluß erhaltenen Produkte eine sehr große Helligkeit, welche sie in gleicher Weise wie Holzzellstoff auch ungebleicht praktisch brauchbar macht.

Unter dem Mikroskop zeigten die Fasern bei der Behandlung mit Chlorzinkjod ziemlich gleichmäßige Blaufärbung, ein Zeichen, daß die Cellulose weitgehend freigelegt war.

Damit ist der Beweis erbracht, daß Stroh trotz seines Kieselsäuregehaltes nach dem sauren Verfahren vollkommen aufgeschlossen werden kann, und daß die bisher in der Literatur wiedergegebenen Ansichten unrichtig sind. Das Hindernis liegt nicht in dem Aschegehalt, auch nicht, wie man vereinzelt geglaubt hat, in dem Wachs, sondern im Lignin, daß sich hier anders verhält als im Fichtenholz. Es ist möglich, daß bei den hochprozentigen Gemischen von Schwefeldioxyd mit Wasser das Lösungsvermögen der Flüssigkeit rein physikalisch den günstigen Reaktionsverlauf herbeiführt. Bei seiner kurzen Dauer gleicht das Verfahren ohnehin mehr einer Extraktion als einem Aufschluß.

Es ist anscheinend auch bei anderen Ausgangsmaterialien zweckmäßiger, auf höhere Prozentsätze an Schwefeldioxyd zu gehen. Wir haben in der gleichen Weise wie Stroh Fichtenholzhackspäne behandelt, die ebenfalls in 1 bis 2 h bei 120 bis 130° einen leicht bleichbaren Zellstoff (3% Cl) ergaben. Ebenso wurde Alfagras (*Esparto*) in einer halben Stunde völlig aufgeschlossen, erforderte allerdings dann den erhöhten Chlorverbrauch von 9,1%. Über diese Versuche soll später noch eingehend berichtet werden.

##### 5. Aufschlüsse mit Schwefeldioxydlösungen unter Zusatz geringer Ammoniakmengen.

*Cross* und *Engelstad* haben an Holz gezeigt, daß sich durch Zusatz geringer Mengen Ammoniak zu Schwefeldioxydlösungen die Aufschlußergebnisse wesentlich ver-

bessern lassen. Dasselbe trifft für Stroh zu, wie aus der Versuchsreihe der Tab. 5 hervorgeht.

Tabelle 5.

Kochflüssigkeit: 8,5 Gewichtsteile  $\text{SO}_2$  auf 100 Wasser.  
 $\text{NH}_3$ -Zusatz 1%, bezogen auf Stroh. Kochzeit: 24 h.

Nr.	Temp. °	Zellstoff- ausbeute in %	Zellstoff- farbe	Bleich- barkeit
26	90	49,4	hellgelb	30
26a	90	46,8	hellgelb	14
27	100	46,7	hellbraun	18
27a	100	46,8	hellgelb	13
28	110	39,9	braun	33
28a	110	43,3	weißgrau	10,5
Kochflüssigkeit: 12 Gewichtsteile $\text{SO}_2$ auf 100 Wasser.				
29	90	4,5	hellgelb	23
29a	90	47,4	hellgelb	14
30	100	42,4	hellbraun	17
30a	100	46,6	hellgelb	10,5
31	110	38,0	braun	27
31a	110	41,1	weißgrau	6
Kochflüssigkeit: etwa 30 Gewichtsteile $\text{SO}_2$ auf 100 Wasser (Druck: 20 atü).				
32	110	37,5	braun	15
32a	110	39,2	weißgrau	4,8

Hierbei sind die Effekte des Ammoniakzusatzes in der zweiten zu jeder Versuchsreihe gehörigen Zeile unter a wiedergegeben.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß man bei Gegenwart von Ammoniak brauchbare Ergebnisse erzielt; z. B. wurde bei Versuch 31 a mit einer Schwefeldioxydlösung von 12% ein mit 6% Cl bleichbarer Zellstoff erhalten.

Auch bei höherer Konzentration als 30% macht sich die vorteilhafte Wirkung des Ammoniaks geltend, aber bei weiterer Steigerung des Schwefeldioxydgehaltes wird sie dann unnötig.

Es handelt sich hierbei zweifellos um eine spezifische Wirkung des Ammoniaks, denn sein Ersatz durch Basen irgendwelcher Art hat keine merkbare Wirkung. Da es nicht gelang, das Ammoniak mit Alkali quantitativ aus den Laugen und dem Stroh wieder zurückzugewinnen, muß man annehmen, daß es zum Teil in chemische Bindungen mit den gelösten Inkrusten tritt. Darauf läßt auch die intensiv dunkelgelbe Farbe schließen, welche für die Laugen aller bei Gegenwart von Ammoniak vorgenommenen Aufschlüsse charakteristisch ist.

#### 6. Aufschlüsse nach dem Calciumbisulfitverfahren.

Die Aufschlüsse sollten vor allen Dingen feststellen, ob durch Vorbehandlung von Stroh die Ergebnisse der

Calciumbisulfitbehandlung beeinflusst werden können. Es bestanden die beiden in der Literatur angedeuteten Möglichkeiten, daß entweder die Verkrustung mit Kieselsäure oder aber die Fett- und Wachssubstanzen den Angriff des Aufschlußmittels hinderten. Zu diesem Zweck wurde Stroh mehrere Tage mit einem großen Überschuß verdünnter Flußsäure behandelt und dann sorgfältig ausgewaschen. Eine andere Probe wurde nach Behandlung mit Alkohol und Äther in der üblichen Weise extrahiert. Wie aus der Tabelle 6 hervorgeht,

Tabelle 6.  
Aufschlüsse nach dem Calciumbisulfitverfahren.

Nr.	Art der Vorbehandlung	Zusammensetzung der Kochlauge		Temp. °	Zellstoff- ausbeute %	Bleich- barkeit
		CaO %	Gesamt SO <sub>2</sub> %			
33	Extraktion d. Fett- u. Wachssubstanzen mit Äther-Alkohol	1	3,0	135	60	15
34		1	3,0	135	57	15
35	Entfernung d. Kieselsäure mit verd. Flußsäure	1	3,0	135	53	12

hatte die Extraktion der Fett- und Wachssubstanzen überhaupt keine Wirkung. Die Entfernung der Kieselsäure hatte scheinbar eine gewisse Besserung zur Folge, die sich in der verminderten Zellstoffausbeute und leichteren Bleichbarkeit ausdrückt. Es ist demgegenüber zu berücksichtigen, daß jede Vorbehandlung mit wässrigen Flüssigkeiten das Stroh von einzelnen Bestandteilen befreit und den Aufschluß erleichtert. Irgendwelche Schlußfolgerungen in bezug auf eine besondere Rolle der Kieselsäure sind aus diesen Versuchen also nicht zu ziehen.

#### Zusammenfassung.

Stroh wurde mit Schwefeldioxyd-Wasser-Gemischen verschiedener Zusammensetzung bei Temperaturen von 90 bis 130° behandelt. Die Einwirkung auf die einzelnen Bestandteile wurde verfolgt, und es wurde nachgewiesen, daß die Aufschlußschwierigkeiten nur am Lignin liegen. Es wurden dabei mit Gemischen von schwefliger Säure und Wasser im Verhältnis 3:4 bis 1:1 Aufschlüsse durchgeführt, welche innerhalb ganz kurzer Reaktionsdauer einen leicht bleichbaren Strohzeilstoff ergaben. Durch Zusatz geringer Mengen Ammoniak wird bei niedrigen Gehalten an Schwefeldioxyd der Aufschluß verbessert.

(Meinen Assistenten, Herrn Dr. Hofmeier und Herrn Dr. Wolter, danke ich für ihre Mitwirkung bei der Durchführung der Hochdruckversuche. Hilpert.) [A. 99.]

## Analytische Untersuchungen.

### Quantitative Bestimmung von $\text{CaO}$ , $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $\text{SiO}_2$ nebeneinander.

(Eingeg. 9. November 1932.)

Von Privatdozent Dr. WILHELM JANDER und Dr. ERNA HOFFMANN, Chemisches Institut der Universität Würzburg.

Erhitzt man  $\text{CaO}$  oder  $\text{CaCO}_3$  mit  $\text{SiO}_2$  oder Silicaten (z. B. Kaolin oder Ton) auf höhere Temperaturen, so reagieren sie miteinander unter Bildung von Calciumsilicaten. Je nach Mischungsverhältnis, Temperatur und Erhitzungszeit und etwaigen Zusätzen bilden sich dabei Mischungen oder einheitliche Produkte der zwischen  $\text{CaO}$  und  $\text{SiO}_2$  möglichen Verbindungen. Ihre Feststellung ist von hoher technischer Bedeutung. So bildet die Reaktion  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  mit die Grundlage bei der Darstellung von Zement und mancher feuerfester Steine

(z. B. Dinasteine). Ebenso wichtig ist diese Kenntnis auch für die wissenschaftliche Erforschung der Reaktionen im festen Zustande<sup>1)</sup>.

Bisher konnte man die aus  $\text{CaO}$  und  $\text{SiO}_2$  entstandenen Verbindungen nur mikroskopisch identifizieren<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe die zusammenfassenden Arbeiten von G. Tammann. Ztschr. angew. Chem. 39, 869 [1926]; W. Jander, ebenda 41, 73 [1928]; J. A. Hedvall, ebenda 44, 781 [1931].

<sup>2)</sup> Siehe z. B. W. Dyckerhoff, Dissert. Frankfurt 1925; J. Weyer, Dissert. Kiel 1930.