

Das inzwischen abgekühlte Reagensröhrchen schneidet man mit Hilfe eines Diamanten in zwei ungefähr gleich große Teile, die Capillare nicht mitgerechnet. Nun stellt man sich ein sauberes 100-cm³-Erlenmeyerkölbchen mit Schliffstopfen bereit, in welches man etwa 40 cm³ zweimal destilliertes Wasser gegeben hat, und gibt denjenigen Teil des Röhrchens, an dem sich die Capillare befindet, hinein, nachdem man vorher die Capillare in mehrere kleine Teile zerbrochen hat, die man ebenfalls in das Wasser wirft. In den anderen Teil des Röhrchens, in dem sich die zerstörte Substanz und die Reaktionsprodukte befinden, füllt man bis an den Rand aus einer Spritzflasche reinen Alkohol zur Zerstörung des überschüssigen Kaliums, wobei man das Röhrchen mit Hilfe einer Pinzette in den Hals des Kölbchens hält. Sobald die Reaktion beendet ist, läßt man auch diesen Röhrchenteil in das Kölbchen fallen, verschließt es und schwenkt es einige Male um. Hierauf säuert man die Lösung mit 6 cm³ 50%iger Schwefelsäure an und fügt schnell aus der Bürette ungefähr 6 cm³ $\frac{n}{50}$ Kaliumjodatlösung hinzu, verschließt sofort wieder und läßt unter mehrmaligem Umschwenken 3 min stehen. Man bemerkt alsbald die Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefel, der sich in der Lösung suspendiert. Sodann fügt man 2 cm³ 10%ige Kaliumjodidlösung hinzu, wartet nochmals 2 min und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat in rascher Tropfenfolge bis zum Hellgelbwerden der Lösung, gibt dann 1 cm³ 1%ige Stärkelösung hinzu und titriert scharf auf farblos. Der Prozentgehalt an Schwefel errechnet sich aus der Reaktionsgleichung wie folgt:

$$\log \% S = \log \text{cm}^3 \frac{n}{50} \text{KJO}_3 + \log 0,3206 (= \log \text{Atomgew. S}) + (1 - \log \text{Einwaage}).$$

Bemerkung: Die wäßrige Lösung von K₂S muß vor der Zugabe von KJO₃ angesäuert werden, da infolge der bei der Zersetzung des Kaliumalkoholats stellenweise starken Alkalisierung der Flüssigkeit die Reaktion zwischen K₂S und KJO₃ gestört und zu hohe Werte erhalten würden.

b) Bestimmung der Halogene als Kaliumhalogenid: Die Arbeitstechnik ist dieselbe wie bei der Bestimmung des Schwefels. Die Titration erfolgt zur Bestimmung von Cl und Br nach *Volhard* und zur Bestimmung von J argentometrisch nach *Fajans-Kolthoff*. Bezüglich der Ausführungsweise siehe⁴⁾.

Den Prozentgehalt errechnet man folgendermaßen:

$$\% \text{Halogen} = \log \text{cm}^3 \frac{n}{100} \text{AgNO}_3 + \log (\text{Atomgew. Cl [Br, J]}) + (1 - \log \text{Einwaage}).$$

Das Verfahren ist auf eine einfache Art durchzuführen und erfordert wenig Zeit. Die Dauer einer Bestimmung beträgt insgesamt 15 min. Der Aufwand an Material ist denkbar

⁴⁾ K. Bürger, Chem. Fabrik 13, 218 [1940].

gering. Die Genauigkeit der Analysenwerte bewegt sich innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 0,3\%$ der Theorie.

Beleganalysen:

	Errechnet	Gefunden
Cystin	26,69% S	26,41% S
p-Toluol-sulfochlorid	16,81% S, 18,60% Cl	26,47% S
Sulfanilsäure	18,52% S	16,74% S
Diphenylthiocarbazon	12,51% S	16,96% S
Thiosemicarbazid	35,19% S	18,54% S
Casein	1,50% S	18,81% S
Hydrazinsulfat	24,64% S	12,70% S
Phenylthioharnstoff	21,08% S	12,82% S
Dichloräthylsulfid	20,16% S, 44,59% Cl	35,00% S
Diphenylarsinchlorid	13,41% Cl	35,36% S
Chloralhydrat	64,32% Cl	1,75% S
p-Chlor-anilin	27,81% Cl	1,71% S
Bromnitrobenzol	39,57% Br	24,59% S
p-Dibrom-benzol	67,77% Br	24,28% S
o-Nitro-chlorbenzol	22,51% Cl	21,11% S
Semicarbazidhydrochlorid	31,80% Cl	21,14% S
Benzidinhydrochlorid	27,59% Cl	20,41% S, 44,32% Cl
β -Jod-oxypyridon	53,56% J	20,04% S, 44,08% Cl
Natriumthiosulfat + 5H ₂ O	25,84% S	13,77% Cl
Ammoniumsulfat	24,30% S	13,81% Cl
Kaliumsulfat	18,61% S	64,07% Cl
Natriumsulfoarsenat	47,12% S	64,18% Cl
Tetrachlorkohlenstoff	92,20% Cl	27,54% Cl
Chloroform	89,10% Cl	27,65% Cl
Schwefelkohlenstoff	84,23% S	39,33% Br
		39,50% Br
		67,40% Br
		67,44% Br
		22,55% Cl
		22,68% Cl
		81,62% Cl
		31,59% Cl
		27,99% Cl
		27,86% Cl
		53,88% J
		53,93% J
		25,80% S
		25,62% S
		24,17% S
		47,56% S
		47,30% S
		91,87% Cl
		88,77% Cl
		88,71% Cl
		83,96% S
		83,89% S

Die Möglichkeit der Bestimmung weiterer Elemente mit Hilfe dieses Verfahrens wird zurzeit geprüft.

Eingeg. 25. Juli 1941. [A. 62]

Sulfitablauge als Bindemittel für Brikettierungszwecke

Von Dr.-Ing. G. HÖNIG D'ORVILLE und E. EDLINGER

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Zellstoffabrik Waldhof, Werk Mannheim

Sulfitablauge findet u. a. in ungereinigter oder gereinigter Form als Bindemittel für Brikettierungszwecke Verwendung. Maßgebend für ihre Eignung hierfür sind Plastizität und Bindefähigkeit, die mit dem wechselnden Wassergehalt der stark eingedickten Ablauge zusammenhängen dürften. Diese Frage wurde systematisch geprüft, außerdem der Einfluß der Art des aufzuschließenden Holzes, je nachdem es sich um Nadel- oder Laubhölzer handelt, sowie der Einfluß einer zuckerhaltigen gegenüber einer vergorenen Ablauge.

Zur Bestimmung der Temperatur, bei der pulverförmige ligninsulfosaure Produkte plastisch werden, wurde von A. Noll¹⁾ vor einigen Jahren das sog. Plastoskop entwickelt (s. Abb. 1).

Der wesentlichste Teil des Apparates ist ein kleiner Nippel mit 3 mm Bohrung im Boden, die beim Füllen mit einer Matrize verschlossen wird. In einer aufgeschraubten Preßhülse wird mittels Preßstempels in einer Handpresse das zu prüfende pulverförmige Gut zu einer Tablette von etwa 0,6 g gepreßt. Nach Abschrauben der Hülse und Entfernen der Matrize wird der Nippel auf ein unten geschlossenes Messingrohr aufgeschraubt, in dem das Registrierthermometer in eine die Wärme übertragende Flüssigkeit, wie z. B. Glycerin, eintaucht. Diese ganze Apparatur wird mittels Korkstopfen in ein mit einer Flüssigkeit (z. B. Paraffinöl für die Zellpeche) gefülltes Reagensglas gesteckt und dieses wiederum in ein weiteres mit Glycerin teilweise angefülltes größeres Reagensglas, welches allmählich erwärmt wird, bis aus der unteren Nippelöffnung die erweichte Substanz als wurstförmiger Strang heraustritt.

Es ließen sich gut übereinstimmende Austrittstemperaturen für die gleiche Substanz ermitteln. In Tab. 1 sind die Werte einer Reihe von pulverförmigen Sulfitablaugeprodukten an-

geführt. Es ergibt sich, daß der Eintritt der Formveränderungen im wesentlichen vom Feuchtigkeitsgehalt des Pulvers abhängig ist.

Tabelle 1.
Thermoplastizität verschiedener Zellpechprodukte.

Nr.	Substanz	Wassergehalt %	Erweichungspunkt °C	Freie Säure %
1	Ungereinigte vergorene Ablauge, ligninsulfosaures Ca	6,0	128	0,2
2	Gereinigte unvergorene Ablauge, ligninsulfosaures Na	6,0	122	0,9
3	Ungereinigte vergorene Ablauge, ligninsulfosaures Ca	7,8	123	1,1
4	Gerbextrakt aus gereinigter unvergorener Ablauge, ligninsulfosaures Na	8,0	109	0,9
5	Gereinigte vergorene Ablauge, ligninsulfosaures NH ₄	8,1	122	2,0
6	Ungereinigte unvergorene Ablauge, ligninsulfosaures Ca	8,3	116	0,3
7	Gereinigte vergorene Ablauge, ligninsulfosaures Na	10,5	109	0,0
8	Gerbextrakt aus ligninsulfosaurem Na	11,7	112	2,6
9	Gerbextrakt aus vergorener Ablauge, ligninsulfosaures Na	11,9	112	1,8

In der Brikettierungsindustrie benutzt man zur Bestimmung des Erweichungspunktes von Pechen, der 60–70° betragen soll, den bekannten Apparat von *Kraemer-Sarnow*, in dem die Pechprobe in einem unten offenen Röhrchen mit Quecksilber überschichtet wird; die Temperatur, bei welcher das Quecksilber die Pechschicht durchbricht, gilt als Schmelz- bzw. Erweichungspunkt des Peches.

¹⁾ S. Einheitsmethoden für die Untersuchungen von Sulfitzellstoffablaugen, Merkblatt Nr. 16 des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure.

Es wurde nun versucht, Zellpeche von etwa demselben Erweichungspunkt (60—70°) der Teerpeche herzustellen.

Dickflüssige Extrakte (35—38° Bé) aus Fichtenholzablauge (vergoren und unvergoren) und Buchenholzablauge wurden auf

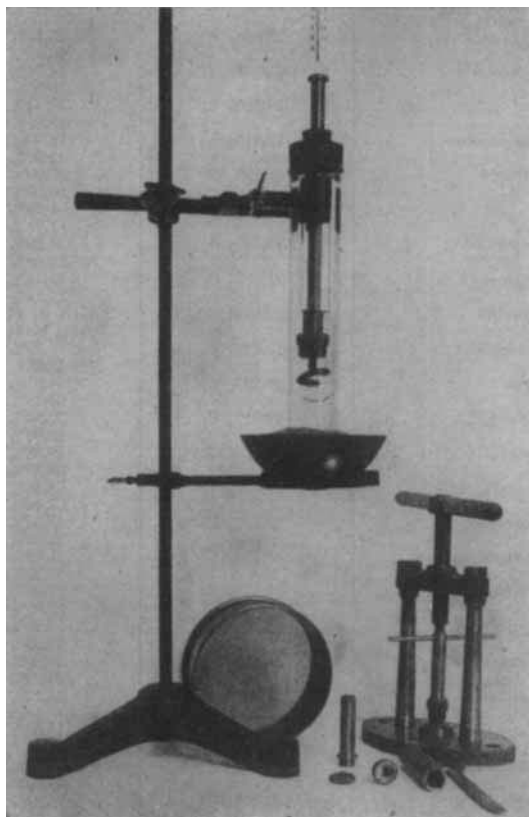


Abb. 1. Plastoskop.

Kupferblechen 2 h bei 100° im Trockenschrank belassen. Die möglichst gleichmäßig durchmischten Proben hatten einen Wassergehalt von etwa 25% und waren nach dem Erkalten noch plastisch, das Produkt aus Buchenholzablauge mehr, die Probe aus Fichtenholzablauge und besonders die aus vergorener Fichtenholzablauge (Schlempe) weniger. Ein kleiner Teil dieser Proben wurde auf Kupferblechen über Nacht bei 40° weitergetrocknet und zeigte dann noch ~17% Feuchtigkeit. Die Proben aus Fichten- und Buchenholzablauge waren beim Erkalten fest, aber noch nicht springhart, während die Probe aus Fichtenholzschlempe schon springhart war.

Die Erweichungspunkte dieser Proben wurden im Pechapparat nach *Kraemer-Sarnow* bestimmt und gleichzeitig von allen Proben auch die Temperatur beobachtet, bei der im Plastoskop Formänderung eintritt, um festzustellen, ob diese Ermittlung zum gleichen Erweichungspunkt führt. Ferner wurden vier verschiedene Steinkohlenteerpeche auf ihre Erweichungspunkte geprüft.

Das Einfüllen der Extraktproben in die Glasröhrchen des Pechapparates gestaltet sich nicht so einfach wie bei den Steinkohlenteerpechproben. Die Extrakte dürfen nur möglichst kurz und bei einer Temperatur unter 100° zum Erweichen gebracht werden, da sich sonst der Feuchtigkeitsgehalt merklich ändert und dann die Extrakte nicht mehr in dem Maße erweichen, um in die Glasröhrchen eingefüllt werden zu können. Der erweichte Extrakt wird möglichst schnell mit den Fingern in das vorgewärmte Glasröhrchen eingedrückt und mit einem Glasstab vom anderen Ende des Röhrchens bis zur angebrachten Marke dagegedrückt. Je geringer der Wassergehalt des Extraktes ist, um so schwieriger ist das Einfüllen.

Beim Plastoskop wurden die Proben mittels Glasstab möglichst fest in warmem Zustand in den Nippel eingestampft. Da kein scharfer Erweichungspunkt erkennbar war, wurde einmal der Punkt des Austrittsbeginns des Extraktes, ein andermal der Punkt, bei dem sich der größte Teil des Extraktes aus der Öffnung des Nippels herauschob, festgehalten.

Die in Tab. 2 zusammengestellten Werte der Erweichungspunkte sind Mittelwerte aus mehreren Einzelbestimmungen.

Bei der Zellpechprobe aus vergorener Fichtenholzablauge konnte die Probe mit 16,6% Wasser im *Kraemer-Sarnow*-Apparat nicht mehr bestimmt werden, da das Material nicht mehr genügend weich wurde, um in das Glasröhrchen eingedrückt zu werden. Es ergibt sich daraus, daß das Produkt nicht zu trocken sein darf, um den Erweichungspunkt im *Kraemer-Sarnow*-Apparat bestimmen zu können.

Tabelle 2.
Erweichungspunkte von Zellpechen und Steinkohlenteerpechen.

Produkte	Wassergehalt %	Erweichungspunkte in °C		
		nach <i>Kraemer-Sarnow</i>	im Plastoskop Beginn	Hauptmenge
Zellpech aus:				
Vergorener Fichtenholzablauge	26,6 16,6	53 nicht mehr bestimmbar	41 78	71 88
Unvergorener Fichtenholzablauge	26,2 19,2 24,1	39 65 40	35 64 31	63 85 56
Unvergorener Buchenholzablauge	19,4	57	60	83
Teerpech Nr. 1	0	59,4	64	—
Teerpech Nr. 2	0	68,1	74,5	—
Teerpech Nr. 3	0	69,7	72,5	—
Teerpech Nr. 4	0	72,2	75	—

Andererseits hat sich ergeben, daß sich das Plastoskop für die Bestimmung des Erweichungspunktes von Zellpechen dann nicht mehr eignet, wenn der Wassergehalt so groß ist, daß die Proben nicht mehr pulverisiert werden können. Vom Beginn des Austritts der Masse bis zum Austritt der Hauptmenge liegt eine ziemlich große Temperaturspanne bis zu 30°. Die Anfangstemperaturen kommen den Erweichungstemperaturen des *Kraemer-Sarnow*-Apparates am nächsten. Für die Steinkohlenteerpeche liegen diese Anfangstemperaturen schon etwas über den Erweichungspunkten des Pechapparates. Das Plastoskop ist für diese Zwecke abzulehnen.

Dagegen lassen sich im Apparat von *Kraemer-Sarnow* die Erweichungspunkte für wasserhaltige Zellpeche hinlänglich genau bestimmen und können mit denjenigen der Steinkohlenteerpeche verglichen werden. Über den Erweichungspunkt lassen sich die entsprechenden Wassergehalte der einzelnen Zellpeche ermitteln, die für Brikettierungszwecke geeignet sind. Es kann für jeden Zellpechextrakt eine Erweichungskurve gezeichnet werden, die unter Berücksichtigung der Streuung der Einzelwerte eine Gerade darstellt.

Da die ersten Versuche mehr als Tastversuche anzusehen sind, wurden nochmals neue Proben aus vergorener und nichtvergorener Fichtenholzablauge sowie aus unvergorener Buchenholzablauge mit verschiedenem Wassergehalt hergestellt und in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.
Erweichungspunkte von vergorener und unvergorener Fichtenholzablauge sowie unvergorener Buchenholzablauge, im Pechapparat bestimmt.

Wassergehalt %	Erweichungspunkt, °C				Mittelwert
Collex aus vergorener Fichtenholzablauge (Fichtenholzschlempe)					
22,0	48	48	48	49	48
19,0	52	53	53	58	54
17,3	62	62	63	66	63
Collex aus unvergorener Fichtenholzablauge					
18,3	48,5	48,5	49	49	49
17,4	53	54	54	54	54
14,2	66	66	66	67	66
Collex aus unvergorener Buchenholzablauge					
17,0	52	55	56,2	56,6	55
16,4	47	49	51	53	50
11,0	69	72	72	80	73

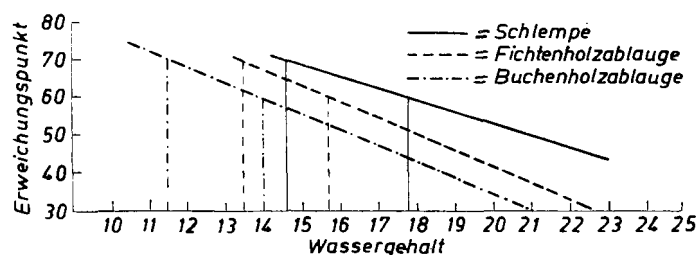


Abb. 2. Erweichungskurven.

Abb. 2 zeigt die Kurven für vorstehende Zellpeche und ermöglicht, den Wassergehaltsfaktor für das Gebiet des Erweichungspunktes von 60—70° abzulesen. Es ergibt sich daraus, daß ein Zellpech aus Buchenablauge von 12—14% Wasser, eines aus unvergorener Fichtenablauge von 13,5 bis 15,5% Wasser und eines aus vergorener Fichtenholzablauge von 15—18% Wasser einen Erweichungspunkt im *Kraemer-Sarnow*-Apparat von 60—70° aufweist und somit den handelsüblichen Steinkohlenteerpechen entspricht, wie sie für die Brikettierung in der Industrie gebraucht werden.

Eingeg. 21. Juli 1941, [A. 60.]