

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie
und Pharmazie der Universität Leipzig, Technologische Abteilung

Über die Verwendungsmöglichkeit des Lignins zur Herstellung von Aktivkohlen

Von B. Rassow und Reinh. Lüde

(Eingegangen am 31. August 1938)

Die neueren Methoden, Holz und Holzabfälle für Zwecke der Ernährungswirtschaft und der Technik nutzbar zu machen, gehen darauf aus, die Cellulose der Hölzer durch Hydrolyse¹⁾ zu löslichen, verdaulichen und vergärbaren Kohlenhydraten abzubauen, während die Ligninsubstanzen²⁾ als solche zurückbleiben. Man gewinnt auf diese Weise den Holzzucker. Nach dem Bergius- und Scholler-Tornesch-Verfahren zur Holzverzuckerung fallen nun nicht unbeträchtliche Mengen von Ligninrückständen an. So werden z. B. nach Scholler aus 100 kg Holz (Nadelholztrockensubstanz) neben 24 Liter durch Vergärung des Hydrolysats gebildeten Äthanols (100%ig) 30 kg Trockenlignin gewonnen. Diese Rückstände, wie auch die der Zellstoff-Fabriken und verwandter Betriebe, warten noch immer auf eine lohnende Aufarbeitung. Wohl hat man verschiedentlich versucht, das Lignin praktisch auch in größeren Mengen zu veredeln und nutzbringend zu verwerten, doch waren diesen Versuchen nicht immer die erwarteten Erfolge beschieden. So wird es z. B. als Zusatz zur Herstellung von Kunststoffen empfohlen, nachdem man seine Sperrigkeit und ungenügende Elastizität durch eine Vorbehandlung mit Alkalien weitgehend

¹⁾ Vgl. u. a. Bergius, Verzuckerung des Holzes nach dem Holzhydrolyseverfahren, Angew. Chem. 46, 424 (1933); H. Scholler, Chemie im Dienste der deutschen Rohstoffversorgung, Chem. Ztg. 60, 293 (1936).

²⁾ Vgl. H. Wislicenus u. H. Hempel, Fructose als Urbaustoff des Lignins, Cellulosechem. 14, 149—168 (1933); F. Ehrlich, Cellulosechem. 11, 161 (1930); Dissertation R. Lüde, Leipzig 1931, S. 11.

beseitigt hat. Weiter wurde versucht, das Lignin zu chemisch wohldefinierten Produkten abzubauen oder zu zerlegen — es sei hier an die Versuche zur Vanillingewinnung erinnert — um daraus wertvolle Stoffe zu erhalten. Ferner versuchte man es auch mit Farbstoffkupplungen oder dachte an eine großzügige Milchsäuregärung mit Hilfe von Lignin¹⁾ u. a. m. Am brauchbarsten und aussichtsreichsten erschienen noch die Methoden und Verfahren, das Lignin bzw. die verschiedensten Ligninabfälle unter mehr oder minder großem Druck und unter teilweiser Verwendung teurer Bindemittel zu briktieren, um sie dann in dieser Form als Brennstoff oder auch als Holzkohlebriketts auszunutzen. Der Heizwert des Lignins beträgt etwa 6000 cal, und es soll sich der Kraftbedarf einer Holzverzuckerungsanlage System Tornesch im wesentlichen mit dem anfallenden Lignin decken lassen. Doch unter Berücksichtigung dessen, daß bei uns einmal genügend und hochwertigere Brennmaterialien vorhanden sind, gingen wir von der Überlegung aus, auf möglichst einfachem Wege und mit den einfachsten Hilfsmitteln zu versuchen, ein ebenso billiges wie brauchbares Veredlungsprodukt zu gewinnen, das entweder als Ersatz teurer einzuführender Produkte dienen könnte oder zumindest eine bessere Ausnutzung unserer an sich schon recht beschränkten Abfallhölzer (unter Ausschluß allen gesunden Holzes für diese Zwecke) gestatten müßte. Wir gingen weiter von der Beobachtung aus²⁾, daß auch aus besonders ligninreichen Pflanzenteilen, wie es die Nußschalen der brasilianischen Babassunüsse sind, u. U. eine gute Aktivkohle zu gewinnen ist. Unter Beachtung der Tatsachen, daß schon das Ausgangsmaterial für die Holzverzuckerung zumeist Holzabfälle geringen Wertes sind, denen durch Hydrolyse weiter ihr Bestes, nämlich die Cellulose, entzogen wird, während die verholzenden Substanzen, die Ligninsubstanzen, anfallen und diese nunmehr wiederum das Ausgangsmaterial für unsere Versuche darstellten, haben wir die Hoffnungen und Erwartungen auf eine besonders hochwertige Aktivkohle schon aus diesem Grunde nur bescheiden angesetzt. Wie die folgenden

¹⁾ W. Freise, C. 1934, I, 638.

²⁾ Vgl. R. Lüde, Die brasilianische Babassupalme und das Babassukernöl, Fettchem. Umschau 41, 51—53 (1934).

Versuchsberichte zeigen ist es jedoch möglich, auch aus diesem Material noch eine recht brauchbare und allgemein verwendungsfähige Aktivkohle zu erhalten.

Als Ausgangsmaterial für unsere sämtlichen Versuche diente das sogenannte „Tornesch-Lignin“, ein graubraunes und lockeres Pulver von faserigem Gefüge, das schon nach kurzem oxydativen Stehen an der Luft einen mehr rötlichen Farbton annahm. Es kam luftgetrocknet und fein gesiebt zur Anwendung (144 Maschen je Quadratzentimeter). Es wurde absichtlich auf eine weitere Vorbehandlung des Lignins verzichtet, um bei einer evtl. technischen Verwertung von vornherein möglichst alle Verteuerungen, wie sie eine Extraktion oder andere Maßnahmen zwangsläufig mit sich bringen, auszuschließen.

Der Feuchtigkeitsgehalt des lufttrockenen Lignins betrug 5 % H_2O (bei 105° C getrocknet), während der Aschegehalt zwischen 1,6—1,8 % oxydierter Asche schwankte. Die Asche enthielt erhebliche Mengen eines feinen Sandes, der sichtlich durch eine äußerliche Verunreinigung des Ausgangsmaterials bei der Verzuckerung in das Lignin gelangt war.

Es wurde nun zunächst eine Reihe von Verkohlungen vorgenommen nach Methoden, wie sie insbesondere auch für cellulosereiche Materialien schon verwendet werden oder in Vorschlag gebracht worden sind.

Die Herstellung der einzelnen Kohlenmuster

a) Gewöhnliche Ligninkohle

In einem nur lose bedeckten Eisentiegel werden 50 g Lignin 2 Stunden lang auf dunkle Rotglut erhitzt. Es empfiehlt sich, anfangs möglichst vorsichtig zu verschwelen, um ein Heraustreiben der Ligninmasse aus dem Tiegel zu vermeiden. Ausbeuterückstand: 17 g, d. i. 34 % Kohle. Die Kohle stellt eine poröse, koksähnliche Masse von grauschwarzem Aussehen mit geringem Glanze dar, die sich im Achatmörser leicht zerreiben lässt; die Struktur ähnelt noch der des faserigen Ausgangsmaterials.

b) $ZnCl_2$ -Ligninkohle

In eine 25 %-ige Lösung von $ZnCl_2$ wird soviel Lignin eingesetzt, als eine gleichmäßige und sämige Paste erforderlich.

Unter mäßigem Erwärmen auf dem Wasserbade läßt man 3—4 Stunden stehen, trennt dann in einer Jenaer Glasfritten-nutsche die überschüssige Flüssigkeit ab und trocknet auf einem Tonteller vor. Im bedeckten Eisentiegel erhitzt man etwa 2 Stunden auf dunkle Rotglut und wäscht nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt mit heißem Wasser gut aus. Es wird, wie auch alle übrigen Kohlenmuster, an der Luft getrocknet und staubsicher aufbewahrt.

c) Eine andere Partie des unter b) erhaltenen Reaktionsprodukts wird noch mit konz. Salzsäure ausgekocht und ebenfalls mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen.

d) Kieselgel-Ligninkohle

In eine Natriumsilicatlösung, $d_{18} = 1,0501$, wird so viel Lignin eingetragen, bis daß ein dünner Brei entsteht. Man erhitzt das Gemisch unter häufigem Umrühren 3—4 Stunden auf dem siedenden Wasserbade und gab dann möglichst schnell eine berechnete Menge 2n-Salzsäure hinzu, so daß die Flüssigkeit gerade noch alkalisch reagierte. Das auf diese Weise niedergeschlagene Gel erwies sich als besonders adsorptionsfähig. Sofort nach dem Zusatz der Salzsäure schied sich das Gel ab, und man muß kräftig rühren, um in dem sich mehr und mehr verdickenden Gemenge noch eine gute Durchmischung zu bewirken. Nach kurzem Stehen saugte man die überschüssige Flüssigkeit ab, trocknete den Rückstand auf Ton vor und glüht ebenfalls 2 Stunden im Eisentiegel. Nach dem Erkalten wird heiß mit konz. Salzsäure und anschließend mit Wasser gut ausgewaschen.

e) Na_3PO_4 -Ligninkohle

In eine 20%ige Trinatriumphosphatlösung trägt man so viel Lignin ein, als zur Herstellung einer sämigen Paste notwendig ist. Nach 3—4-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade saugt man den Flüssigkeitsrest ab, trocknet und glüht wie zuvor. Nach dem Erkalten wird wie üblich mit Salzsäure und Wasser gewaschen.

f) P_2O_5 -Ligninkohle¹⁾

50 g Lignin und 50 g Phosphorpentoxyd werden in einem geräumigen Eisentiegel innig miteinander vermischt. Die

¹⁾ Vgl. DRP. 570590, Kl. 12 i. Gr. 33 der I.-G. Farbenindustrie.

Temperatur steigt dabei rasch auf 60—70° C an, um nach kurzer Zeit ebenso schnell wieder abzusinken, während eine geringe Dunkelfärbung mit dem Reaktionsgemisch vor sich geht. Aber erst durch nachträgliches Erhitzen des Eisentiegels mit einem Bunsenbrenner kommt die eigentliche Reaktion in Gang. Die Verkohlung verläuft unter mehrfacher Volumvergrößerung. Nach beendigter Reaktion wird die locker aufgequollene Masse mit einem Spatel etwas eingedrückt und dann noch etwa 1 Stunde lang schwach nachgeglüht. Die Ausbeute an phosphorsäurehaltiger Kohle beläuft sich auf etwa 90—94 g. Die so erhaltene Kohle wird mit Wasser gut ausgekocht und liefert nach dem Trocknen gegen 36 g aktive Kohle.

g) Eine andere Partie der unter f) erhaltenen Kohle wird wiederum zunächst mit konz. Salzsäure ausgekocht und dann mit heißem Wasser gründlichst ausgewaschen. Nach dem Trocknen und anschließendem Zerreiben im Achatmörser hinterbleibt ein außerordentlich lockeres und poröses Kohlepulver.

b) P_2O_5 -Holzkohle

In ähnlicher Weise, wie die P_2O_5 -Ligninkohle, wurde nun noch als Vergleichsmuster eine Holzkohle hergestellt. Die verwendete Holzart war Erle und das Holzmehl, das ebenfalls luftgetrocknet und fein gesiebt wie das Lignin zur Anwendung kam, hatte einen Feuchtigkeitsgehalt von 7% Wasser, während der Aschegehalt 0,6% oxydierte Asche ausmachte.

50 g Erlenholzmehl werden mit 50 g Phosphorpentoxyd innig verrieben. Hierbei erwärmt sich jedoch das Gemisch so stark, daß die Verkohlungsreaktion nach wenigen Sekunden von selbst in äußerst energischer Weise einsetzt und ebenso schnell beendet ist. Die Volumvergrößerung entspricht etwa der des Versuches unter f). Die Ausbeute an phosphorsäurehaltiger Kohle nach Beendigung der selbsttätigen Reaktion beläuft sich auf etwa 80 g; nach anschließendem 1-stündigen Glühen ermäßigt sich die Ausbeute auf etwa 60 g. Nach dem Erkalten wird erst mit Salzsäure und anschließend mit Wasser gründlich ausgewaschen. Nach dem Trocknen hinterbleiben schließlich 15—16 g aktive Kohle.

Neben diesen Kohlen wurden noch folgende Proben vergleichsweise sowie zur besseren Veranschaulichung bestimmter

sich ergebender Kriterien verwendet: Carboraffin (Norit-Amsterdam), Gasmaskenkohle G. 1000. (Norit-Amsterdam), ein handelsübliches Holzkohlepulver, Holzkohlepulver aus zerstoßener Lötrohrkohle, Kieselgel der Erzröstgesellschaft Köln, Frankonit FC, Fullererde (Parahyba-Brasilien) und Kaolin (Pernambuco-Brasilien).

Prüfung der Kohlen auf ihr Entfärbungsvermögen

a) Die Entfärbungsversuche mit n/10-Jodjodkaliumlösung¹⁾

Es wurde eine n/10-Jodjodkaliumlösung mit wechselnden Kohlenmengen versetzt, die ein und derselben Probe entstammten, geschüttelt und filtriert und der verbleibende Jodgehalt des Filtrats zurücktitriert. Die Kohlen wurden sämtlich im lufttrockenen Zustande verwendet und die adsorbierte Jodmenge auf Gramm Trockenkohle umgerechnet. Zur Durchführung der Untersuchungen wurden die einheitlich gesiebten Proben (Gaze-Sieb: 1444 Maschen je Quadratzentimeter) im 200 ccm Kölbchen mit eingeschliffenem Stopfen nach der Einwaage mit 50 ccm n/10-Jodlösung versetzt und 5 Minuten intensiv geschüttelt. Hierauf wurde rasch über einheitliche Faltenfilter filtriert, der erste Anteil verworfen und 25 ccm des Filtrats zurücktitriert. Mit jeder Kohle wurden parallel mehrere Entfärbungsversuche mit variierten Kohlenmengen durchgeführt, während die Konzentration der Jodlösung wie ihr Volumen unverändert blieben. Die Ergebnisse dieser Entfärbungsversuche sowie der Feuchtigkeits- und Aschegehalt der verwendeten Kohlenmuster sind aus der Tabelle 1 ersichtlich.

Wie die Versuchsergebnisse zeigen, ist es unzulässig²⁾, für eine praktische Beurteilung der Adsorptionskohlen, die mit verschiedenen Einwaagen erhaltenen Zahlen (für eine versuchte einheitliche Beurteilung dann willkürlich auf 0,1 g bezogen) zu vergleichen, da Fehlerquellen unbedingt entstehen müssen, wenn man die Adsorptionswerte auf 0,1 g Einwaage umrechnet, während man die adsorbierten Mengen mit ganz anderen Einwaagen ermittelt hat. Das Adsorptionsvermögen der einzelnen

¹⁾ Nach L. W. Jirak, Vergleichende Studien an Aktivkohlen des Handels, Angew. Chem. 46, 513—517 (1933).

²⁾ L. W. Jirak, a. a. O.

Tabelle 1.

Adsorption von Jod aus einer n/10-Jodiodkaliumlösung. $t = 20^\circ\text{C}$, $v = 50 \text{ ccm}$, $z = 5 \text{ Minuten Schüttelzeit}$

Kohlenmuster	Kohle lufttrocken in g	Hygr. Wasser in %	Asche in %	Aschefreie Trocken-Substanz in g	Verbrauch Jodlösung ccm	Adsorbiertes Jod in g	in %
Gewöhnliche Ligninkohle	0,2730	1,00	4,00	0,2394	8,73	0,11079	42,71
0,3200				0,3040	9,63	0,12922	40,20
ZnCl ₂ -Ligninkohle, nur mit H ₂ O gewaschen	0,2140	1,25	38,20	0,1296	14,67	0,18618	143,70
0,3115				0,1886	18,63	0,23844	125,40
Dass, mit konz. HCl und H ₂ O gewaschen	0,2940	—	—	0,2838	20,70	0,26271	116,50
0,4400				0,4246	27,54	0,34933	82,32
Kieselgel-Ligninkohle	0,1480	—	—	0,0718	6,84	0,08680	120,90
0,2660	1,50	50,00	0,1290	8,82	0,11194	86,75	
Na ₃ -PO ₄ -Ligninkohle	0,2475	2,77	6,73	0,2227	9,99	0,12679	56,94
0,2700				0,2430	10,08	0,12193	52,63
P ₂ O ₅ -Ligninkohle, nur mit H ₂ O gewaschen	0,2530	5,35	5,00	0,2277	14,40	0,18276	80,28
0,2885				0,2596	15,08	0,19075	73,50
Dass, mit konz. HCl und H ₂ O gewaschen	0,1570	0,3110 { grob zerrieb.	0,2749	16,20	0,20560	73,46	
0,1655 { grob zerrieb.	6,60	6,80	0,1859	12,15	0,15420	113,50	
0,1860 { grob zerrieb.			0,1433	12,42	0,15762	110,00	
0,1860			0,1610	12,60	0,15991	99,32	
P ₂ O ₅ -Erlenholzkohle	0,1115	0,1610	0,1610	13,50	0,17135	106,40	
0,1920	20,12	4,30	0,0836	13,14	0,16384	199,50	
0,2500 { orig.	11,23	3,30	0,1440	19,08	0,24216	168,10	
0,2650 { orig.			0,2271	14,94	0,18961	83,49	
G. 1000. Gasmaskenk. (Norit-Amsterdam)	0,1100	13,97	0,0920	12,69	0,16105	175,00	
0,2225 { orig.			0,1862	20,52	0,26043	139,80	
Lötrohrkohle zerstoßen	0,1920	—	0,2442	14,04	0,17819	83,20	
0,3070	7,62	2,20	0,2278	5,76	0,07309	42,30	
0,2870			0,2163	6,57	0,08338	30,18	
Holzkohlenmuster unbekannter Herkunft	0,4480	3,89	0,0526	6,84	0,08680	165,00	
		77,77	0,0822	7,38	0,09366	113,00	

Kohlemuster gegenüber Jod zeigt bei höheren Einwaagen auffällige Ermüdungserscheinungen. Es ergibt sich hieraus die für die Praxis sehr lehrreiche Tatsache, daß ein Zuviel an Kohle nicht immer rationell zu sein braucht¹⁾.

Weiterhin ist auffällig, daß die adsorptionsfähigeren Kohlen im allgemeinen die höheren Luftfeuchtigkeitswerte aufweisen.

b) Die Entfärbungsversuche mit 0,5%iger Methylenblaulösung

Auch hier wurden die Kohlen im lufttrockenen Zustande verwendet und die adsorbierte Farbstoffmenge auf Gramm Trockenkohle umgerechnet. Die zu untersuchenden Proben wurden ebenfalls in 200 ccm - Kölbchen mit eingeschliffenen Stopfen eingewogen, und zwar in einer gleichbleibenden Menge von 1 g Kohle. Dann wurden 50 ccm Wasser hinzugegeben und die Substanz durch kurzes Umschwenken der Kölbchen darin aufgeschlämmt. Für diese Versuche wurden wiederum sämtliche Ligninkohlen und das Erlenholzkohlemuster durch ein feines Gazesieb (1444 Maschen je Quadratzentimeter) getrieben. Die Methylenblaulösung wurde aus einer Bürette zugegeben. Bestimmt wurde die Menge Methylenblaulösung, die während 15 Minuten Schüttelns von 1 g Kohle entfärbt wurde. Die Kontrolle wurde mit Hilfe einer einfachen Tüpfelmethode ausgeführt. Mit einem dünnen Glasstäbe wurde jeweils ein Tropfen des Kohle-Methylenblau-Wasser-Gemisches herausgenommen und auf ein Stück Filterpapier gebracht. Die Entfärbung ließ sich nach einiger Übung ganz gut an dem nicht mehr blau auslaufenden Tropfenrand erkennen. In Zweifelsfällen wurde das C. H. Wolfsche Colorimeter herangezogen,

¹⁾ Während meiner Tätigkeit als Ölchemiker habe ich verschiedentlich feststellen können, daß die Zusätze von Entfärbungsmitteln einem sogenannten ökonomischen Maximalwert zustreben, d. h. der gewünschte Entfärbungseffekt wird nur mit einer ganz bestimmten Menge eines Entfärbungsmittels erreicht, wenn der gesamte Entfärbungsprozeß möglichst ökonomisch sein soll. Diese „bestimmte“ Menge des Entfärbungsmittels ergibt sich aus dem Verhältnis des günstigsten Entfärbungsgrades bei geringstem Kohleverbrauch. Die mengenmäßige Überschreitung des ökonomischen Maximalwertes erzwingt wohl ein geringes Mehr an Entfärbungsvermögen, doch steht diesem erhöhten Materialaufwand dem Werte nach ein geringerer Nutzeffekt entgegen. Dr. R. Lüde.

doch ließ sich im allgemeinen mit 0,5 ccm Genauigkeit der Methylenblaulösung arbeiten. Da die Jodjodkalium- wie die Methylenblau-Methode doch nur technische Orientierungsverfahren darstellen, so sind für unsere rein vergleichenden Untersuchungen völlig ausreichende Werte erhalten worden.

Tabelle 2

Adsorption von Methylenblau aus einer 0,5%-igen Farbstofflösung
 $t = 20^\circ \text{ C}$, $m = 1 \text{ g}$ Kohle, $z = 15 \text{ Minuten Schüttelzeit}$

Kohlenmuster	Verbr. Farbstoff-lösung in ccm	Adsorbiert Farbstoff in g	Asorb. Farbst. in % bezogen auf lufttr. Subst.	Farbst. in % auf asche-wasserfreie Subst.
Gewöhnliche Ligninkohle	2,50	0,0125	1,25	1,31
ZnCl ₂ - Ligninkohle, nur mit H ₂ O gewaschen	13,50	0,0675	6,75	9,45
Dass., mit konz. HCl u. H ₂ O gewaschen	17,00	0,0850	8,50	8,84
Kieselgel-Ligninkohle	11,00	0,0550	5,50	8,30
Na ₃ PO ₄ -Ligninkohle	4,00	0,0200	2,00	2,20
P ₂ O ₅ -Ligninkohle, nur mit H ₂ O gewaschen	20,00	0,10	10,00	11,00
Dass., mit konz. HCl und H ₂ O gewaschen	32,00	0,16	16,00	18,10
P ₂ O ₅ -Erlenholzkohle	70,00	0,35	35,00	43,75
G. 1000. Gasmaskenk. (Norit-Amsterdam)	20,50 *) 1,80 **)	0,1025 0,0090	10,25 0,90	11,77 1,08
Carboraffin (Norit-Amsterdam)	74,00	0,3700	37,00	42,92
Lötrohrkohle zerstoßen	0,50	0,0025	0,25	0,27
Holzkohlenmuster unbek. Herkunft	4,00	0,0200	2,0	3,62
Kieselgel der Erzröstges. Köln	5,00	0,0250	2,50	—
Frankonit FC	30,00	0,1500	15,00	—
Fullerererde (Parahyba)	3,00	0,0150	1,50	—
Kaolin (Pernambuco)	2,50	0,0125	1,25	—

*) gem. und gesiebt.

**) orig.

Die nach dieser Methode erhaltenen Versuchsergebnisse haben für eine Beurteilung der Kohlen eine weitgehendere Berechtigung, da sie nach dem sogenannten „Gleichmengenprinzip“ erhalten wurden. Es sind alle Vergleichswerte, die sich auf

1 g Einwaage beziehen, und die adsorbierte Menge Farbstoff in Gramm pro Gramm Kohle angegeben. Sie sind bei identischen Versuchsbedingungen ohne weiteres vergleichbar.

Es wurde nun hierbei gefunden, daß mit Hilfe von Phosphorpentoxyd in einfachster Weise das Tornesch-Lignin in eine brauchbare aktive Kohle überzuführen ist, die etwa in ihrem Entfärbungsvermögen dem Carboraffin nur um die Hälfte nachsteht. Ferner wurde auch gefunden, daß es schwierig — wenn nicht unmöglich — ist, aus dem Lignin eine ebenso hochwertige Kohle zu gewinnen, wie es mit cellulosereicheren Ausgangsmaterialien — wozu ja auch das Erlenholz gehört — der Fall ist. Bei der Herstellung vegetabilischer Kohlen scheint die Cellulose Trägerin des aktiveren Kohlenstoffs zu sein. Der Aschegehalt an sich ist von untergeordneter Bedeutung.

c) Prüfung der Kohlen auf ihr Gasadsorptionsvermögen

Für die praktische Verwendung der verschiedenen Typen von Kohlen in der Entfärbungstechnik, Gasadsorption und für medizinische Zwecke ist eine weitgehende Individualisierung des Prüfverfahrens wegen des betont spezifischen Charakters der Kohle unbedingt notwendig. Da eine Gasadsorptionskohle, nach Methoden für Entfärbungskohlen bewertet, eine falsche Beurteilung erfahren würde, so versuchten wir zur Untersuchung der Ligninkohlen auf ihre Verwendbarkeit für Gasadsorptionszwecke eine Methode heranzuziehen, die gestatten würde, in einfachster Form eine technische Beurteilung zu ermöglichen. R. T. Mease¹⁾ hat nämlich gefunden, daß Faserstoffe gegenüber Alkohol ein gewisses Adsorptionsvermögen besitzen, den sie auch beim Trocknen bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz nicht mehr abzugeben vermögen. Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und andere Lösungsmittel zeigten hingegen keine Adsorptionseffekte. In unserem Falle verfuhren wir nun so, daß wir die in einem Wägegläschen abgewogene Kohle mit einer bestimmten Menge 96%igen Alkohols versetzten und im Trockenschrank allmählich verdunsten ließen. Wesentlich ist, daß man immer wieder unter gleichen Be-

¹⁾ C. 1934, I, 1905.

dingungen arbeitet. Die Kohlenmuster waren natürlich vorher ebenfalls bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C getrocknet worden.

Tabelle 3

Adsorption von Alkohol nach dem Trocknen bei 105°C. $M = 10$ ccm.

Kohlenmuster	Kohle lufttrock. in g	Adsorb. Alkohol in g	Adsorb. bezogen auf lufttr. Subst.	Alkohol in % asche-wasser- freie Subst.
Gewöhnl. Ligninkohle	2,7365	0,0670	2,448	2,570
ZnCl ₂ - Ligninkohle, nur mit H ₂ O gewaschen	2,1990	0,0050	0,227	0,317
Kieselgel-Ligninkohle	1,5790	0,0035	0,221	0,333
Na ₃ PO ₄ -Ligninkohle	1,1890	0,0070	0,588	0,646
P ₂ O ₅ -Ligninkohle, nur mit H ₂ O gewaschen	1,3255	0,0160	1,207	1,327
Dass., mit konz. HCl und H ₂ O gewaschen	1,2250	0,0155	1,265	1,442
P ₂ O ₅ -Erlenholzkohle	1,2185	0,0150	1,231	1,539
G. 1000. Gasmaskenk. (Norit-Amsterdam)	2,6280	0,0345	1,313	1,449
Carboraffin (Norit-Amsterdam)	2,3045	0,0095	0,412	0,477
Lötrohrkohle zerstoßen	1,4890	0,0100	0,671	0,738
Holzkohlemuster unbek. Herkunft	6,0560	0,0075	0,123	0,223

Diese Versuchsreihe ergab jedoch ein nur wenig befriedigendes Resultat, da die einzelnen Differenzen nicht unterschiedlich genug waren. Immerhin lassen die Ergebnisse erkennen daß die Gasadsorptionskohlen im allgemeinen ein größeres Haftvermögen gegenüber Alkohol aufweisen, als es die gewöhnlichen Entfärbungskohlen zeigen. Aus den drei Tabellen ist ferner ersichtlich, daß die Ligninkohlen eine brauchbare Aktivkohle abgeben, die etwa zwischen einer guten Entfärbungskohle und einer Gasadsorptionskohle steht.

Als praktisches Beispiel über die Verwendung und das Entfärbevermögen der Tornesch-Phosphorpentoxyd-Ligninkohle sei noch folgendes Versuchsergebnis mitgeteilt: Entsäuertes rohes Baumwollsaatöl, das bekanntlich zufolge seines hohen Farbstoffgehaltes (Gossypol) ein besonders schwieriges Problem

in den Ölraffinerien darstellt, wurde mit 4% dieser Ligninkohle behandelt, wobei ein ausgezeichnet helles Produkt erhalten wurde. Solche hellen Öle werden bekanntlich erst nach vorheriger Behandlung des Rohöles mit Borsäure und Natriumborat unter bestimmten Bedingungen und darauffolgender Entfärbung des entsäuerten Öles mit einer hochwertigen Bleicherde erhalten. Durch die Borsäure-Borat-Vorbehandlung wird das Gossypol in eine unlösliche Verbindung übergeführt, ausgeflockt und kann dann leicht entfernt werden.

Zusammenfassung

1. Es wurde die Möglichkeit einer technischen Verwertung von Ligninrückständen, insbesondere der bei dem Holzverzuckerungsverfahren nach Scholler-Tornesch anfallenden „Tornesch“-Ligninrückstände, besprochen und in Anbetracht des Umstandes, daß diese Lignine zur Zeit nur für Feuerungszwecke praktisch verwendet werden, nach einem einfachen und billigen Verfahren zur Veredelung dieses Stoffes gesucht.

2. Es wurde zu diesem Zwecke eine Reihe von Verkohlungen ausgeführt und die erhaltenen Reaktionsprodukte mit verschiedenen Kohlen des Handels auf ihren Aschen- und Feuchtigkeitsgehalt untersucht und verglichen.

3. Mit den gleichen Mustern wurden Entfärbungsversuche an einer n/10-Jodjodkaliumpflözung bei konstantem Volumen aber variierenden Kohlenmengen und bei gleicher Schüttelzeit ausgeführt.

4. In einfachster Weise wurden ferner Entfärbungsversuche mit 0,5%-iger Methylenblaulösung nach der Tüpfelmethode ausgeführt, die in kürzester Zeit gut vergleichbare und jederzeit reproduzierbare Werte ergab.

5. Es wurden weiter Versuche angestellt, um schnell und bequem zwischen dem spezifischen Aufnahmevermögen aktiver Kohlen gegenüber gasförmigen und gelösten festen Stoffen zu unterscheiden. So zeigten Gasadsorptionskohlen für Alkohol ein größeres Haftvermögen als die Entfärbungskohlen.

6. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse wurde festgestellt, daß das praktisch reine „Tornesch“-Lignin sich zur Herstellung aktiver Kohlen weniger gut eignet als unverändert gebliebenes

Holzmehl. Dieses liefert nach der Phosphorpentoxyd-Methode eine doppelt so aktive Kohle als das isolierte Lignin. Letzteres ist reaktionsträger als Holzmehl und läßt sich auch nur schwer verkohlen, wobei die faserige und zellige Struktur des Ausgangsmaterials erhalten bleibt.

7. Unter Berücksichtigung dessen, daß das Lignin aus einheimischen Holzrückständen, Abfallhölzern, Wurzelstöcken und dergleichen nach den verschiedenen Holzverzuckerungsverfahren in beträchtlichen Mengen anfällt und sich auch leicht nach dem eben erwähnten Anhydrisierungsvorgang mit Phosphorpentoxyd zu einer brauchbaren Aktivkohle aufarbeiten läßt, dürfte diese praktische Verwertung des Lignins immerhin von einer gewissen Bedeutung sein.