

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1900. Heft 38.

## Ueber Sulfitecelluloseablaage.

Von Dr. Heinrich Seidel, Wien.

Die Sulfitecelluloseablaage ist ein in vieler Hinsicht interessantes Abfallproduct. Da heute die Cellulose aus dem Holze fast ausschliesslich nach dem Bisulfitverfahren nach Mitscherlich oder Ritter-Kellner hergestellt wird, sind die Mengen der Ablaage geradezu ungeheure; denn eine Fabrik mit täglich 200 Ctr. Production erzeugt dabei gleichzeitig 2000 hl Ablaage mit ca. 200 Ctr. Trockensubstanz.

Diese Mengen fliessen heute zum weit-aus grössten Theile in die Flussläufe; die Frage, ob und in welchem Maasse diese Verunreinigung der Flüsse schädlich sei, hat die Anrainer, die Fabriken und die Behörden schon viel beschäftigt.

In Zusammenhang damit steht die wichtige Frage einer Verwerthung dieses Massen-abfallproductes. Wenn wir von der Schädlichkeit oder Unschädlichkeit der Lauge für die Flüsse gänzlich absehen, bleibt es vom Standpunkte des chemischen Technologen stets zu bedauern, dass auf jeden Metercentner fabricirter Cellulose beiläufig ebensoviel ja noch mehr an fester Substanz verloren geht, die noch dazu 10 k Schwefel enthält, der in die Fabrikation unwiederbringlich eingegangen ist.

Es sei gestattet, zunächst die allgemeinen Eigenschaften der Sulfiteablaage zu besprechen. Sie ist, so wie sie aus den Kochern der Cellulosefabriken kommt, eine honiggelbe bis tiefdunkelbraune Lösung von einem spec. Gewichte von ca. 1,05. Der Eigengeruch ist schwach aromatisch-harzig, derjenige nach schwefliger Säure mehr oder weniger stark hervortretend. Helle Laugen riechen gewöhnlich stärker nach schwefliger Säure als dunkle, da die erstenen gewöhnlich von Kochungen stammen, die weniger energisch geführt wurden, bei denen also die schweflige Säure weniger gut ausgenutzt wurde; daher sind Mitscherlich-Laugen (lange Kochdauer bei 2 Atm. Druck und 106—110° C.) gewöhnlich heller und reicher an schwefliger Säure als Laugen nach Ritter-Kellner (kürzere Kochdauer bei 5—6 Atm. Druck und 145—160° C.).

Beim Eindampfen der Lauge erhält man zunächst einen Syrup, der schliesslich in

einen blasigen, glänzenden, rost- bis dunkelbraungefärbten Trockenrückstand übergeht. Derselbe beträgt gewöhnlich ca. 10 Proc. vom Gewichte der Originallauge. Der Geschmack des Trockenrückstandes ist schwach bitter. Er enthält ca. 6 Proc. Asche als Calciumoxyd gerechnet. Die Rohasche beträgt ca. 12 Proc., die Sulfatasche ca. 14 Proc.; sein Kaligehalt ist äusserst gering, er beträgt höchstens 0,02 Proc.; der Stickstoffgehalt ist ebenfalls sehr klein (0,4 Proc.). Der Schwefelgehalt ist ziemlich grossen Schwankungen unterworfen; er ändert sich nach der Art des Cellulosekochens. Trockenrückstände aus Mitscherlich-Laugen, die von schwefliger Säure befreit wurden, enthalten 5—6 Proc., Ritter-Kellner-Laugen 7—8 Proc. organisch gebundenen Schwefel.

In der Originallauge sind folgende Körper nachgewiesen worden:

1. Geringe Mengen freier und gebundener schwefliger Säure.
2. Sehr geringe Mengen von Schwefelsäure.
3. Als Hauptmenge eine kalkhaltige organische Schwefelverbindung, höchstwahrscheinlich ligninsulfosaurer Kalk<sup>1)</sup>.
4. Geringe Mengen von Pentosen und Pentosanen<sup>2)</sup>.
5. Mannose, Dextrose, Galactose<sup>3)</sup>.
6. Freies Furfurol<sup>4)</sup>.
7. Spuren von Vanillin oder eines vanillinähnlichen Körpers<sup>5)</sup>.
8. Geringe Mengen einer terpenähnlichen Substanz<sup>6)</sup>.
9. Geringe Mengen molekularen Schwefels, der sich schon in der Regel in den Leitungsrohren absetzt<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> Lindsey und Tollens, Ann. 267, S. 341 ff., ferner Streeb, Inaug.-Dissert. Göttingen 1892 und Seidel und Hanak, Mitth. des Technol. Gew.-Museums 1897, II. und III. Mittheilung.

<sup>2)</sup> Lindsey und Tollens, ibid. Ulzer und Seidel, Mitth. des Technol. Gew.-Museums 1896, I. Mitth. Cross und Bevan, Cellulose 1895, S. 201.

<sup>3)</sup> Lindsey und Tollens, Ann. 267, S. 341 ff.

<sup>4)</sup> Seidel und Hanak, Mitth. des Technol. Gew.-Museums 1898, IV. Mitth.

<sup>5)</sup> Lindsey und Tollens, Ann. 267, S. 391 ff. und Seidel, Mitth. d. Technol. Gew.-Museums 1897, II. Mitth.

<sup>6)</sup> Seidel, Mitth. d. Technol. Gew.-Museums 1897, II. Mitth.

<sup>7)</sup> Seidel und Hanak, Mitth. d. Technol. Gew.-Museums 1897, III. Mitth.

Wie erwähnt richtet sich der Gehalt an schwefriger Säure nach der Führung des Kochprocesses. Als Regel wird man annehmen dürfen, dass der Gehalt an schwefriger Säure ein sehr geringer sein soll; wird ja doch gewöhnlich das Fortschreiten des Kochprocesses nach der Abnahme der vorhandenen schwefligen Säure titrimetrisch verfolgt und die Kochung als beendet betrachtet, wenn ein gewisses Minimum erreicht ist. Kochungen auf „harte“ Cellulose liefern verhältnismässig schwefligsäureriche Ablaugen, Kochungen auf weiche, sehr bleichfähige Cellulose fast schwefligsäurefreie Ablaugen. Ich habe bei den Untersuchungen zahlreicher Laugen verschiedener Fabriken als Minimum 0,10 Proc., als Maximum 0,6388 Proc. gesammtschwefriger Säure gefunden; darin war stets mehr als die Hälfte gebundene schweflige Säure.

Schwefelsäure und Sulfate sind ebenfalls nur in geringen Mengen in der Lauge enthalten; das Calciumsulfat setzt sich gewöhnlich schon in den Ableitungsröhren ab<sup>8)</sup>. Es entstehen aber natürlich stets neue Mengen durch Oxydation der schwefligen Säure an der Luft; ich fand den Schwefelsäuregehalt im Minimum zu 0,0186 Proc., im Maximum zu 0,62 Proc. vom Gewichte der Lauge und zwar correspondirend mit dem Gehalte an schwefriger Säure.

Der Gehalt an den Substanzen, die unter 4—9 bezeichnet sind, ist äusserst gering. Es sei nur bemerkt, dass Pentosen und Pentosane nach der Furfurolmethode quantitativ bestimmt wurden, dass aber auch in der Lauge freies Furfurol als solches sicher nachgewiesen ist. Das Vanillin und der terpenähnliche Körper stammen aus dem Zellinhalt der Rohmaterialien. Die geringen Mengen Schwefel können wohl von einer nicht ganz einwandfreien Leitung des Processes herstammen, da sie nur auftreten können, wenn keine schweflige Säure mehr im Kocher vorhanden ist.

Den überwiegenden Anteil der Trockensubstanz macht jene kalkhaltige organische Schwefelverbindung aus, mit deren Erforschung sich Lindsey und Tollen<sup>9)</sup>, Streeb<sup>10)</sup>, Klason<sup>11)</sup> und Verfasser<sup>12)</sup> beschäftigt haben. Sie kann durch Fällen mit Alkohol zunächst als seidenglänzende, gummiähnliche Masse erhalten werden, die beim

<sup>8)</sup> Seidel und Hanak, Mitth. d. Techn. Gew. Mus. 1897, III. Mitth.

<sup>9)</sup> Ann. 247, S. 341 ff.

<sup>10)</sup> Inaug.-Dissert. d. Univ. Göttingen, München 1892.

<sup>11)</sup> Rep. d. Chem.-Ztg. 1897, S. 261.

<sup>12)</sup> Mitth. d. Techn. Gew. Museums, II.—IV. Mitth., 1897—1898.

Trocknen spröde wird, so dass man sie leicht pulvern kann. Auch lässt sie sich durch Natriumchlorid, Magnesiumsulfat etc. aussalzen. Mit concentrirten Mineralsäuren entstehen in der Sulfiteablaage Niederschläge, ebenso mit Bleiessig, doch sind die Fällungen in keinem einzigen Fall quantitativ und stets amorph. Die Reinigung der Substanz bietet daher erhebliche Schwierigkeiten.

Es ist anzunehmen, dass die Zusammensetzung der Substanz wechselt, je nach der Führung des Kochprocesses, der den Schwefelgehalt sicher beeinflusst. So fanden Lindsey und Tollen den Schwefelgehalt (auf aschefreie Substanz gerechnet) zu 5,52 Proc., Streeb zu 7,40 Proc., Seidel zu 5,65 Proc. (Lauge einer niederösterreichischen Fabrik), Seidel und Hanak zu 8,80 Proc. (Lauge einer schlesischen Fabrik), Seidel und Hanak zu 7,39 Proc. (Lauge einer württembergischen Fabrik).

Als experimentell beobachtet, kann Folgendes als sichergestellt gelten:

Die Substanz der Sulfiteablaage ist leicht in Wasser löslich, unlöslich in Äther, fast unlöslich in Alkohol. Sie besitzt eine active Carbonylgruppe<sup>13)</sup>, wie aus ihrem Verhalten gegen Phenylhydrazin hervorgeht. Sie enthält Methoxylgruppen<sup>14)</sup>, wie durch Abspaltung von Jodmethyl nach der Methode von Zeisel nachgewiesen wurde. Sie besitzt ein starkes Reductionsvermögen<sup>15)</sup>, indem Fehling'sche Lösung, Bleisuperoxyd, Kaliumbichromat, Indigo, Methylenblau etc. von ihr reducirt werden. Der Schwefel ist in Form einer Sulfogruppe an Kohlenstoff gebunden, was durch folgende Reactionen bewiesen wird:

1. Dass eine Bindung des Schwefels, ähnlich den Bisulfitverbindungen der Ketone oder Aldehyde nicht vorliegt, beweist die Unzerstörbarkeit der Schwefelverbindung durch gelinde Einwirkung von Säuren und Alkalien<sup>16)</sup>.

2. Aus demselben Grunde ist auch eine esterartige Bindung der schwefligen Säure ausgeschlossen.

3. Aus der schwierigen Zerstörbarkeit der Schwefelbindung durch Säuren und Alkalien ist die Bindung als Sulfogruppe wahrscheinlich gemacht.

<sup>13)</sup> Klason, Rep. d. Chem.-Ztg. 1897, S. 261; Seidel, Mitth. d. Techn. Gew.-Mus. 1897, III. Mitth.

<sup>14)</sup> Lindsey und Tollen, Ann. 247, S. 341 ff.; Seidel, Mitth. d. Techn. Gew.-Mus. 1896, II. Mitth.

<sup>15)</sup> Seidel und Hanak, Mitth. d. Techn. Gew.-Mus. 1898, IV. Mitth.

<sup>16)</sup> Streeb, Inaug.-Diss. d. Univ. Göttingen, München 1892; Seidel und Hanak, Mitth. d. Techn. Gew.-Mus. 1897, III. Mitth.

4. Die Anwesenheit der Sulfogruppe wird dadurch bewiesen, dass bei der Kalischmelze der gesammte Schwefel als schweflige Säure abgespalten wird<sup>17)</sup>.

5. Der Kalk muss als Salz einer Sulfosäure vorhanden sein, und nicht etwa saccharatartig gebunden, da er durch Kohlensäure nicht fällbar ist; überhaupt ist das Vorhandensein des Kalks in einer Carboxyl- oder alkoholischen Hydroxylgruppe a priori unwahrscheinlich. Ferner sind das Zink, das Baryum- und Natriumsalz, sowie die freie Säure aus dem Kalksalze dargestellt worden.

6. Durch Oxydationsmittel zersetzt sich die Substanz in Calciumsulfat und einen kalkfreien organischen Rest, respective Oxydations- und Spaltungsproducte.

Aus den angeführten Gründen ist es wohl erlaubt, von der Hauptsubstanz der Sulfatablauge als von ligninsulfosaurem Kalk zu sprechen.

Der Kalk ist in der Substanz ausserordentlich fest gebunden, man erhält zwar mit den gewöhnlichen Fällungsmitteln Niederschläge, allein es dauert tagelang und erfordert besondere Kunstgriffe, um den Kalk wirklich quantitativ zu fällen<sup>18)</sup>. Offenbar sind die Salze der Ligninsulfosäure nur sehr schwer in ihre Ionen dissociirbar; immerhin sind die reinen Salze anderer Metalle darstellbar. Ich habe die reinen Calcium-, Baryum-, Zink- und Natriumsalze der Ligninsulfosäure hergestellt und analysirt:

Die Gehalte an Na<sub>2</sub>O, BaO, ZnO und CaO verhielten sich wie

5,90 : 14,49 : 6,95 : 5,64,

während sich, das Baryumsalz als Grundlage genommen, folgende Werthe berechnen würden:

5,87 : 14,49 : 7,62 : 5,30<sup>19)</sup>.

Die Schwefelgehalte der reinen Salze wurden wie folgt gefunden:

Natriumsalz	8,40 Proc.
Baryumsalz	7,77
Zinksalz	7,86
Calciumsalz	8,44

daraus berechnen sich die Schwefelgehalte der aschefreien Substanz

aus dem Natriumsalz zu	8,92 Proc.
Baryumsalz	9,08
Zinksalz	8,44
Calciumsalz	8,94

Das ergibt einen mittleren Schwefelgehalt von 8,87 Proc. der aschefreien Substanz.

<sup>17)</sup> Streeb, ibid.; Seidel und Hanak, ibid.

<sup>18)</sup> Seidel und Hanak, Mitth. d. Techn. Gew.-Mus. 1897, III. Mitth.; Streeb, Inaug.-Diss. d. Univ. Göttingen, München 1892.

<sup>19)</sup> Seidel und Hanak, ibid.

Gefunden wurden in der auf sehr umständliche Weise dargestellten freien Ligninsulfosäure 8,80 Proc. Schwefel.

Ich lasse nunmehr eine Zusammenstellung von Analysen der Ligninsulfosäure folgen:

1. Lindsey und Tollens  
C 56,12 Proc. H 5,30 Proc. S 5,65 Proc.<sup>20)</sup>
2. Seidel (niederösterr. Lauge)  
C 56,27 Proc. H 5,87 Proc. S 5,52 Proc.<sup>21)</sup>
3. Seidel und Hanak (schlesische Lauge)  
C 53,69 Proc. H 5,22 Proc. S 8,80 Proc.<sup>22)</sup>
4. Streeb  
C 50,22 Proc. H 5,64 Proc. S 7,87 Proc.<sup>23)</sup>

Die Resultate unter 1. und 2. sind nahezu identisch.

Rechnet man aus diesen Zahlen, indem man die Werthe für die eingetretene Gruppe SO<sub>2</sub> abzieht, die neuen Werthe für C und H, so findet man

Lignin nach 1. und 2.	C 64,00 Proc.	H 6,65 Proc.
3.	C 65,1	H 6,33
4.	C 59,61	H 6,69

Nun fand Streeb für eine Substanz, die er Ligninsäure nennt und die er aus der Ablauge der Natroncellulose dargestellt hat, folgende Zahlen:

C 64,40 Proc. H 5,27 Proc.

und für von Schwefel befreite Substanz aus Holzcellulosesulfatablauge

C 62,77 Proc. H 5,56 Proc.

Wenn sich aus diesen Zahlen zur Zeit auch noch nicht mit genügender Sicherheit eine Formel für die Ligninsubstanz des Holzes ableiten lässt, so zeigen sie immerhin eine soweit genügende Übereinstimmung, dass ausgesprochen werden kann:

1. Die Ligninsubstanz besteht aus ca. 64 Proc. C, 6 Proc. H und 30 Proc. O.

2. Die Substanz der Sulfatablauge ist das Kalksalz einer Sulfosäure, die durch den Eintritt von SO<sub>2</sub> in das Ligninmolecül entstanden ist.

3. Je nach der Führung des Kochprocesses tritt mehr oder weniger SO<sub>2</sub> ein, resp. bleiben mehr oder weniger Moleküle unsulfonirt<sup>24)</sup>.

4. Das Ligninmolecül hat mindestens ein Molekulargewicht von ca. 500<sup>25)</sup>.

<sup>20)</sup> Ann. 247, S. 341 ff.

<sup>21)</sup> Mitth. d. Techn. Gew.-Mus. 1897, II. Mitth.

<sup>22)</sup> Ibid. 1897, III. Mitth.

<sup>23)</sup> Inaug.-Diss. d. Univ. Göttingen, München 1892.

<sup>24)</sup> Der dritte Satz erscheint durch die gute Übereinstimmung der Zahlen für C und H in den Beispielen 1, 2 und 3 bewiesen, die aus Ligninsulfonaten verschiedener Provenienz berechnet sind.

<sup>25)</sup> Die Molekulargrösse ist unter Zugrundelegung des ligninsulfosauren Natriums als Salz einer einbasischen Säure berechnet. Ich verstehe hier unter Lignin die schwefelfreie Muttersubstanz der sog. Ligninsulfosäure und nicht etwa das originäre Lignin des Holzes.

Die Frage nach der Verwerthung der Sulfitlauge beschäftigt die Technologen schon seit der Einführung der Sulfitcellulosefabrikation, denn es handelt sich hier nicht allein um die Ausnutzung einer colossalen Abfallsmenge, sondern zunächst um ihre Beseitigung, da bei den in Betracht kommenden Quantitäten der Ablauge Belästigungen unvermeidlich sind. Nur bei bedeutenden Wasserläufen mag die Sulfitablauge ohne schädlichen oder mindestens lästigen Einfluss auf das Wasser sein.

Bei kleineren Flussläufen sind die Unzukämmlichkeiten (Algenbildung, Verunreinigung des Grundwassers etc.) derart, dass sich die Fabriken genötigt sahen, ihre ganze Ablauge einzudampfen. Da eine solche Anlage und ihr Betrieb das Fabrikat, die Cellulose, nahezu um 2 M. pro m/ctr. belastet, so ist es klar, dass es schon als ein grosser technologischer Fortschritt angesehen werden müsste, die Ablauge kostenlos verschwinden zu machen. Heute behelfen sich die Fabrikanten damit, die eingedickte Lauge zu verbrennen; der Brennwerth ist aber nur gering, er wurde mir mit ca. 20—30 Pf. pro m/ctr. Ablauge mit 50 Proc. Trockensubstanz angegeben.

Dorenfeldt hat zwar ausgerechnet, dass nach seinem Verfahren sogar ein kleiner Überschuss an Wärme entsteht, es ist mir jedoch nicht bekannt geworden, dass sein Verfahren in einer der vom Eindampfzwang bedrohten Fabriken praktisch ausgeübt würde.

Die Verbrennung der Laugen wird nach zweierlei Systemen ausgeführt: Entweder wird die Kocherlauge im Vacuum<sup>26)</sup> bis zu ca. 50 Proc. Trockenrückstand eingedampft und hierauf mit Sägespähnen gemischt verbrannt, oder die Lauge fliesst auf schrägem Boden den Feurgasen entgegen, welche sie concentriren, bis die dicke Lauge selbst zum Verbrennungsherde gelangt. Man hat daran gedacht, die bei der Verbrennung der Sulfidlauge entstehende schweflige Säure zu verwerthen, allein dieselbe ist zu verdünnt und zu unrein. Ausserdem bleibt bei der Verbrennung ein beträchtlicher Theil des in der Lauge enthaltenen Schwefels beim Calcium als Sulfid und Sulfat<sup>27)</sup> zurück und könnte nur ersterer analog dem Chanceprocess bei der Soda-fabrikation regenerirt werden. Dieses Verfahren ist wieder wegen der Unreinheit des Schwefelcalciums, das ja noch

<sup>26)</sup> J. Novak in Brünn, D.R.P. 74030; Q. Kumpfmüller und E. Schultgen in Höcklingen bei Hemer i. W. D.R.P. 83438.

<sup>27)</sup> Seidel und Hanak, Mitth. d. Techn. Gew. Mus. 1898, IV. Mitth.

mit anderer Asche gemengt ist, zu umständlich.

Als Düngemittel und zur Berieselung wurde die Ablauge ebenfalls vorgeschlagen; ihr geringer Kalii- und Stickstoffgehalt lassen sie einerseits werthlos, ihre klebrige Consistenz geradezu schädlich erscheinen.

Mit der Schwefelregeneration befasst sich eine ganze Anzahl von Pateuten<sup>28)</sup>. Sie gehen zum Theil von der unrichtigen Voraussetzung aus, dass in der Ablauge noch bedeutende Quantitäten von freier und gebundener schwefliger Säure enthalten sind, was nicht der Fall ist, da der Kochprocess eben bis nahe zum Verschwinden der schwefligen Säure geführt wird. Ein gewisser Theil schwefliger Säure wird während des Processes ohnehin durch das „Abgasen“ gewonnen. Unter allen Umständen aber bleibt der Hauptanteil des in der Fabrikation eingegangenen Schwefels organisch in der Lauge gebunden.

Das Verfahren von Dr. Viggo Beutner Drewsen (D.R.P. 67889) bezweckt, den organisch gebundenen Schwefel durch Erhitzen mit Kalk unter Druck als schweflige Säure abzuspalten, während die organische Substanz (das Lignin) unlöslich wird. Das Product des Erhitzens, das Gemenge von Calciummonosulfat, Sulfat und Lignin, soll an Stelle von Kalkstein zur Herstellung neuer Bisulfitlauge benutzt werden. Ohne Zweifel ist dieses Verfahren durchführbar; einige technische Bedenken dürften seiner praktischen Ausführung im Wege gestanden haben. Einmal ist das Erhitzen und die ganze Manipulation theuer und umständlich, zweitens dürfte die gewonnene Lauge sehr an Reinheit zu wünschen übrig lassen.

Als Viehfutter ist die Ablauge ebenfalls schon vorgeschlagen; allein schon nach der chemischen Zusammensetzung (6—8 Proc. S!) muss die Idee als undurchführbar bezeichnet werden; sie wird nicht besser, wenn man nach D.R.P. 97935 die organischen Substanzen der Sulfitlauge nach der Methode von Schotten-Baumann benzoyliert und dann als Viehfutter bezeichnet.

Auch Condensationen mit Formaldehyd, mit Sulfitlauge sind gemacht und denselben antiseptische Wirkungen zugeschrieben worden; die so erhaltenen Produkte verschmieren aber schrecklich.

Das D.R.P. 45951 bezweckt die Ausnutzung der Producte der trockenen Destillation der Sulfitlauge. Ich habe selbst Sulfitlauge trocken destillirt und dabei Folgendes erhalten: Übelriechende, wahrschein-

<sup>28)</sup> D.R.P. 40308, 69892, 71942, 78306, 81338.

lich stark mercaptanhaltige Gase, einen flüssigen Anteil, der Essigsäure, Aceton und Phenole (darunter Guajacol) enthielt, und Koks. Der Koks ist sehr porös und eignet sich als Entfärbungspulver zum Filtriren und Reinigen von Flüssigkeiten. Rentabel erscheint mir jedoch das Verfahren nicht, da das Ausgangsmaterial (die eingedampfte Sulfitablauge) zu theuer zu stehen kommt, ohne dass die erhaltenen Produkte von ganz besonderem Werthe wären; es sei denn, dass für die Mercaptane eine lucrative Verwendung gefunden würde.

Das Verfahren des D.R.P. 52491 zur Gewinnung von Oxalsäure aus Sulfitablauge könnte gegen die übliche Kali-Natron-Sägespähneschmelze unmöglich concurriren, selbst wenn man eine gute Ausbeute an Oxalsäure bekäme. Bei der üblichen Oxalsäurefabrikation ist es aber der Celluloseanteil des Holzes, der unter Wasserstoffentwicklung die Oxalsäure liefert, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, während ich unter denselben Bedingungen aus Trockenrückstand der Sulfitablauge überhaupt keine Oxalsäure erhalten konnte.

Um Gerbstoff aus der Sulfitablauge zu gewinnen oder wenigstens Haut damit zu gerben, sind zahlreiche Verfahren vorgeschlagen (u. a. D.R.P. 72161). Der Gedanke, die Sulfitlauge enthalte Gerbstoff, ist ja sehr naheliegend. Auch die Reactionen sprechen dafür: denn Sulfitlauge giebt mit  $\text{FeCl}_3$  eine intensiv dunkle Färbung und Hautpulver nimmt 28 Proc. des Trockenrückstandes auf. Bis jetzt ist aber noch kein brauchbares Leder mittels Sulfitablauge hergestellt worden, trotz grosser Kosten, die einzelne Fabriken aufgewendet haben.

Die klebenden Eigenschaften der Sulfitlauge in eingedicktem Zustande werden in verschiedener Weise ausgenutzt. Hier und da wird sie direct als Tischlerleim benutzt, wenn auch die Festigkeit der Bindung diejenige des thierischen Leims bei Weitem nicht erreicht. Aus demselben Grunde sind Versuche gescheitert, die Dicklauge als Kleisterersatz in der Buchbinderei, Dütenfabrikation etc. zu verwenden. Zur Fabrikation von Briquettes findet die Dicklauge hier und da Anwendung. Eine ziemlich grosse und rentable Verwendung der Dicklauge ist die als Ersatz des thierischen Leimes in der Petroleumindustrie, da hierbei nicht die Festigkeit, sondern nur die Petroleumunlöslichkeit in Betracht kommt.

Die D.R.P. 82, 498, 86651, 93944 und 93945 (Prof. Mitscherlich) befassen sich mit der Erzeugung eines Papierleimes aus Sulfitlauge unter Zusatz verschiedener Sub-

stanzen (Hornlösung in Natron, Harz etc.). Das Product kommt als „Gerbleim“ in den Handel und sieht dem gewöhnlichen Harzleim sehr ähnlich. Es wird zur Leimung minderwertiger Papiersorten, besonders solcher, bei denen es auf Weisse nicht ankommt, verwendet. Die Festigkeit der Papiere ist gut; ein Vorzug ist der Umstand, dass viel weniger schwefelsaure Thonerde bei der Leimung gebraucht wird, als wenn reiner Harzleim angewendet wird. Nach einer genauen qualitativen Untersuchung enthält das Product ziemlich viel Stickstoff, ferner ziemlich viel organisch gebundenen Schwefel, Harz, keinen Kalk, hingegen Natron. Nach diesem Befunde, sowie den sonstigen Reactionen besteht das Product aus Sulfitlauge, thierischem Leim, Harz und Natron, die zusammen zu einem wasserlöslichen Gemenge verarbeitet sind, das durch Aluminiumsulfat in feinen Flöckchen gefällt wird.

Ein ähnliches Product wird nach dem E.P. 1548/1883 (Cross und Bevan) aus Sulfitlauge und thierischem Leim erzeugt und unter dem Namen „Gelalignosin“ in den Handel gebracht.

Nach D.R.P. 81643 (D. Ekmann) wird durch Aussalzen mit verschiedenen Salzen das sogenannte „Dextron“ gewonnen, das als Dextrinersatz vorgeschlagen ist. Es stellt ein schwach bräunlich gelbes Pulver dar, welches nichts anderes ist als ein Gemenge von Magnesiumsulfat und ligninsulfosaarer Magnesia. Als Dextrinersatz in der Textilindustrie hat es sich indessen nicht bewährt, da es wegen seiner reducirenden Eigenschaften die Nüancen der Farbstoffe stark verändert.

Die Dicklauge ist ferner als Ersatz des Zinkstaubs in der Indigoküpe und des Traubenzuckers beim Indigodruck vorgeschlagen, hat sich jedoch zu diesen Zwecken nicht einzubürgern vermocht.

Nach D.R.P. 99682 ist für ein aus Sulfitablauge dargestelltes reines ligninsulfosaures Natron eine neue Anwendung gefunden worden, die auf dem bereits besprochenen Reductionsvermögen der Ligninsulfosäure beruht. Das ligninsulfosaure Natron besitzt die Eigenschaft, Kaliumbichromat in Gegenwart von wenig Schwefelsäure vollständig zu Chromoxyd<sup>29)</sup> zu reduciren und wird daher unter dem Namen „Lignorosin“ als Ersatz für Weinstein und Milchsäure zum

<sup>29)</sup> Über das Reductionsvermögen der Ligninsulfosäure vgl. Seidel und Hanak, Mitth. d. Techn. Gew.-Mus. 1898, III. u. IV. Mitth.; über die quantitative Bestimmung des Beizwerthes des Lignorosins vgl. D. Färberzeitung 1899.

Beizen der Wolle<sup>30)</sup> in den Handel gebracht. Trotzdem es erst seit kurzer Zeit dem Verkehr übergeben ist, hat es recht gute Aufnahme gefunden, was wohl ausser seiner grösseren Billigkeit gegenüber anderen Hilfsbeizen dem Umstände zuzuschreiben ist, dass es die Chromsäure nicht nur dem Beizbade quantitativ entzieht, sondern das Chromoxyd auch langsam auf der Wolle ablagert, wodurch gute Egalisation erzielt wird. Durch die vollkommene Reduction wird die Wolle dem Einflusse der Chromsäure entzogen und dadurch geschont.

Mit dem Gesagten glaube ich ziemlich erschöpft zu haben, was nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse sowohl über den theoretischen als auch den technologischen Theil der wichtigen Sulfitablaugefrage zu sagen ist. Aufgabe der nächsten Zukunft bleibt es, einerseits die näheren Zusammenhänge zwischen dem originären Lignin des Holzes und der Ligninsulfosäure tiefer zu erforschen, andererseits Wege zu finden, die eine allgemeinere Verwendung der Millionen Metercentner Substanz gestatten, die heute ungenutzt und belästigend in die Flüsse laufen.

#### IV. Internationaler Congress für angewandte Chemie in Paris vom 23.—28. Juli.

##### V.

###### Section I. Analytische Chemie.

1. Sitzung. 23. Juli 1900. Die Constituierung des Bureau ergab als Ehrenpräsidenten: Clarke und Lunge, Vicepräsidenten: Amagat, Engel, von Grueber, Henriot, L'Hote und de Koppet, Sitzungspräsident: Muntz. — Henriot erhält das Wort für seine Vorschläge zur

###### Anwendung einheitlicher Atomgewichte bei der Berechnung der Analysenresultate.

Derselbe verweist darauf, dass in den „Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft“ diese Frage kürzlich ausführlich behandelt sei und die meisten Chemiker sich dafür erklärt hätten, den Sauerstoff = 16 als Basis für die Atomgewichte anzunehmen. Referent stimmt dem zu, da die Atomgewichte der meisten Körper nicht mit Hülfe des Wasserstoffs, sondern des Sauerstoffs, der sich mit allen Körpern verbinde, bestimmt

<sup>30)</sup> Vgl. Raaz, D. Färberzeitung 1898; Seidel, ibid. 1899; Alt, ibid. 1899; Wunderlich, D. Färberverband 1899; Seidel und Hanak, Mitth. d. Techn. Gew.-Mus. 1899, V. Mitth.; Lignorosin, D. Färberverband II, No. 8; P. Friedlaender, R. Meyer's Jahrbuch d. Chemie 1898.

seien. Man würde mit der Annahme der Einheit des Wasserstoffs einen systematischen Fehler in die Tabellen bringen. Die internationale Commission habe mit 40 gegen 7 Stimmen entschieden, dass der Sauerstoff = 16 als Basis gelten solle.

Eine längere Discussion entspint sich, an welcher sich Auger, Buisson, Clarke, Christomanos, Engel, Fabre, Henriot, Jawein, Lunge und Sidersky beteiligen. Henriot beantragt folgenden Beschluss zu fassen: „Der Congress spricht die Hoffnung aus, dass die Annahme des Sauerstoffs = 16 zu einer grösseren Genauigkeit und Vereinfachung in der Berechnung der Atomgewichte führen wird und schliesst sich damit den Arbeiten der internationalen Commission an.“ Dieser Vorschlag wird einstimmig angenommen.

Zu dem folgenden Thema:

###### Aufstellung einheitlicher Titorsubstanzen

ergreift Clarke das Wort und schlägt die Bildung einer internationalen Commission hierfür vor, welche die Methoden und Berechnungscoefficienten festsetzen soll. Fabre wünscht eine permanente internationale Commission, um die Verfahren für die chemische Analyse allgemein gültig festzulegen. Lunge erwähnt, dass er bereits vor 17 Jahren hierzu die Initiative ergriffen und für Säuren und Alkalien auch Maassgebendes durchgesetzt habe. Henriot glaubt, dass die Aufgabe eine so grosse sei, dass eine Begrenzung der Commissionsthätigkeit nötig ist. Fabre und Sidersky stimmen dem zu, denn nur eine gewisse Anzahl Methoden sei einheitlich zu gestalten nothwendig, was auch Lacombe durch Beispiele belegt. Präsident Muntz lässt über den Vorschlag Clarke-Fabre abstimmen und erfolgt Annahme mit Einstimmigkeit.

2. Sitzung. 24. Juli 1900. Sitzungspräsident Engel. — Lunge spricht über die Anwendung der verschiedenen Indicatoren bei der Maassanalyse

und die Vortheile, Methylorange als Indicator zu nehmen. Engel stimmt zu, dass letzteres ausgezeichnet sei. Wolf hat beobachtet, dass bei Gegenwart von Schwefelsäure und Borsäure man nicht genau den Saturationspunkt erkenne und hält in diesem speciellen Fall die Anwendung von Ferri-salicylat in Natriumsalicylatlösung für besser.

Die Versammlung stimmt der Ernennung einer Commission zu und werden in dieselbe gewählt: Lunge, Engel, Wolf und Mestre.

Hierauf erhält von Grueber das Wort und deponirt die von ihm redigirte Broschüre der in Wien gewählten Commission zur