

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Vergleich zwischen vergorenen und unvergorenen Sulfitablaugen im Hinblick auf das Ausfrierverfahren von Oeman

Brunnmayr, Anna

1932



Vergleich zwischen vergorenen und unvergorenen
Sulfitablaugen im Hinblick auf das Ausfrierver-
fahren von Ceman.

Dissertation

ausgeführt von Anna Brunnmayr

am Chemischen Institut der Universität Innsbruck
in der Zeit von Dezember 1931 bis Februar 1932.

+ 4 BEIL.

UB INNSBRUCK



+C193264802

Ms. 79
Bibliothek
der chemischen Institute
der Universität Innsbruck

Die Sulfitablauge ist das Abfallprodukt, das man bei der Darstellung der Sulfitzellulose erhält. Sulfitzellulose wird dargestellt, in dem Holz in zerkleinerten Zustand der Einwirkung einer Kochlauge aus Kalzium oder Magnesiumbisulfit und freier schwefeliger Säure bei 140° - 150° unterworfen wird. Die Sulfitablauge enthält ungefähr 11% Trockensubstanz, wovon der zehnte Teil anorganische Substanz ist. Wenn man bedenkt, dass in Schweden allein jährlich die Sulfitzelluloseproduktion 800.000 t beträgt, und ihre Ablaugen 800.000 t feste Stoffe enthalten, bedeutet das, wenn die Ablauge, wie es vielfach noch der Fall ist, in die Flüsse abgelassen wird, oft eine schwere Schädigung der Fischzucht, immer aber einen grossen Verlust an Stoffen, die eventuell durch entsprechende Veredlung Wert gewinnen könnten. Daher ist es begreiflich, wenn die technische Chemie schon lange bestrebt war, Verwertungsmöglichkeiten für die Sulfitablaugen zu schaffen, und es besteht daher darüber eine umfangreiche Patentliteratur.

Für die Weiterverarbeitung oder für den Transport der Sulfitablaugen ist es nötig, sie zu konzentrieren. Wie in verschiedenen zusammenfassenden Vorträgen betont wird, - es seien nur die Vorträge von G. Schwalbe erwähnt - liegt das Kernproblem in der Konzentration. Das geschieht auf zwei Arten: Entweder werden die Laugen eingedampft oder das Wasser wird durch Ausfrieren entzogen. Das Eindampfverfahren wird nur von einem kleinen Teil der Fabriken ausgeführt, wo die Abwässer Schwierigkeiten machen oder billige Brennstoffe zur Verfügung stehen. Die Schwierigkeiten liegen teils in den grossen Wassermengen, die zu entfernen sind,

teils in der Abscheidung von Gips und Kalziumsulfid, sodass alle Wärmeflächen sich damit belegen und bald isoliert sind. Auch zersetzen sich beim Eindampfen der Laugen die Zuckerarten, sodass bei der Gärung die Spritausbeuten geringer sind. In dem 1919 von Erik Oeman, Stockholm, patentierten Verfahren, welches sich aber bisher in der Technik wegen der Kostspieligkeit der Anlagen nicht durchsetzen konnte, wird das Wasser durch Ausfrieren entzogen, erfordert daher keinen Brennstoff sondern Kraft. (Zentralblatt 1919, IV. S. 101, 1920, II. S. 347, 1921, II. S. 219, 1921, IV. S. 1089).

Beim Oeman-Verfahren wird die Sulfitablauge auf -1° bis -2° abgekühlt, wobei die Eisbildung in Form von Schnee- und Eiskristallen stattfindet, die praktisch frei von organischen und anorganischen Stoffen sind. Sie werden durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgeschieden und die erhaltene etwas konzentriertere Sulfitablauge behandelt man aufs neue in der angegebenen Weise. Je dicker die Ablauge wird, umso stärker wird abgekühlt.

Da das Verfahren von Oeman nur in einer Patentschrift vorliegt und daher nähere Angaben nicht existieren, so stellte mir Herr Professor Philippi, dem ich gleich hier für die mannigfache Unterstützung bei der Durchführung der Untersuchungen meinen verbindlichsten Dank ausspreche, die Aufgabe, dieses Verfahren in wissenschaftlicher Hinsicht zu untersuchen, es auf vergorene und unvergorene Laugen anzuwenden und die Ergebnisse zu vergleichen. Es erschien von Interesse wie sich Trockengehalt und Aschengehalt beim Ausfrieren ändern würden, ob sich dabei eine Anreicherung oder Verarmung des Aschengehaltes zeigen würde, die sich für spätere technische Zwecke als brauchbar erweisen könnte. Ein Teil der Ablaugen wird neuerdings auf Sulfitsprit verarbeitet, wodurch ungefähr 10% der Trockensubstanz gewonnen wird. Der Zucker

der Ablaugen stammt aus den in Wasser löslichen Kohlenhydraten des Fichtenholzes. Da SO_2 für die Hefe und für die Gärung sehr schädlich ist, wird die Lauge gelüftet und mit Kalk und Kalziumkarbonat neutralisiert. Ausserdem müssen für die Gärung nötige mineralische Stoffe, Ammoniumsalze und saure Alkali- oder Erdalkaliphosphate zugesetzt werden. Da dadurch der Aschengehalt vergrössert wird, war zu erwarten, dass auch beim Ausfrieren andere Verhältnisse vorliegen würden.

Für die Versuche mit unvergorener Lauge verwendete ich eine Sulfitablauge aus der Zellulosefabrik Gratwein in Steiermark, für die Versuche mit vergorener Lauge eine Sulfitablauge aus Redenfelden in Südbayern.

Es folgen die Mengen, die bei einer solchen Reihe von Ausfrierungen gemessen wurden.

1000 g unvergorene Sulfitablauge vom spez. Gew. 1.050 gaben:

nach d.1. Ausfrieren	718 g S.L.	vom spez. Gew.	1.069	u.	270 g H_2O	(1.007)
" " 2.	586 g	" " "	1.095	"	119 g	" (1.002)
" " 3.	447 g	" " "	1.100	"	120 g	" (1.006)
" " 4.	371 g	" " "	1.120	"	70 g	" (1.005)
" " 5.	313 g	" " "	1.148	"	49 g	" (1.012)
" " 6.	253 g	" " "	1.157	"	51 g	" (1.014)
" " 7.	226 g	" " "	1.170	"	23 g	" (1.015)
" " 8.	207 g	" " "	1.190	"	16 g	" (1.015)
" " 9.	190 g	" " "	1.210	"	14 g	" (1.018)

Das Ausfrieren hatte, sobald eine Lauge vom spez. Gew. 1.210 erreicht war, keinen Erfolg mehr, da das Ganze eine sirupartige Masse bildete und das Eis sich nicht mehr absaugen liess. Es wurde später versucht, aus der teilweise erstarrten Lösung mittels Tauchnutsche die konzentrierte Lauge abzusaugen und

es wurde dadurch eine Lauge vom spez. Gew. 1.232 erreicht, was einem Trockengehalt von 45.49 entspricht. Auch wurde später durch stärkeres Abkühlen erreicht, dass die Lauge schon nach 5 - 6 maligen Ausfrieren ein spezifisches Gewicht von ungefähr 1.210 hatte.

Materialbilanz:

1000 g Sulfiteblauge vom spez. Gew. 1.050	enthalten	111 g	Trocken-
			substanz
190 g " " " " 1.210	"	80.43g	"

Es sind daher beim Ausfrieren 30.57 g Trockensubstanz verloren gegangen, d.h. 72% der Trockensubstanz wurden gewonnen.

Nach den ersten drei Ausfrierungen stieg der Trockengehalt von 11.10% auf 21.2%; es gingen dabei 16.24 g Trockensubstanz verloren, d.s. 53% vom Gesamtverlust.

Nach den nächsten drei Ausfrierungen stieg der Trockengehalt auf 32.5%; es gingen dabei 12.54 g Trockensubstanz verloren, d.s. 40% vom Gesamtverlust.

Nach den nächsten drei Ausfrierungen stieg der Trockengehalt auf 42.33%; es gingen dabei 2.21 g Trockensubstanz verloren d.s. 7% vom Gesamtverlust.

Die Verluste werden hauptsächlich durch das Eis verursacht, das nicht vollständig von der Sulfiteblauge getrennt werden kann und dessen Menge bei den ersten Ausfrierungen viel grösser ist, als bei Laugen höherer Konzentration. In der Technik würden sich durch Zentrifugieren und Nachwaschen mit verdünnter Ablauge wesentlich bessere Ausbeuten erzielen lassen. Der Trockengehalt stieg nach jedem Ausfrieren durchschnittlich um 3.2% an.

Für die vergorene Lauge ergaben sich folgende Werte:

1000 g Sulfitablauge vom spez. Gew. 1.036 ergeben:

nach d.	1.	Ausfrieren	670 g	S.L.vom	spez. Gew.	1.050	u.	300 g	H ₂ O	(1.002)		
"	"	2.	417 g	"	"	"	"	1.075	"	220 g	"	(1.005)
"	"	3.	290 g	"	"	"	"	1.100	"	125 g	"	(1.005)
"	"	4.	186 g	"	"	"	"	1.140	"	80 g	"	(1.010)
"	"	5.	150 g	"	"	"	"	1.170	"	40 g	"	(1.015)
"	"	6.	110 g	"	"	"	"	1.210	"	35 g	"	(1.020)

Materialbilanz:

1000 g	Sulfitablauge	vom	spez.	Gew.	1.036	enthalten	74.3 g	Trocken-
								substanz
110 g	"	"	"	"	1.210	"	44.11g	"

Beim Ausfrieren sind 30.19 g Trockensubstanz verloren gegangen, d.h. 59.36% der Trockensubstanz wurden gewonnen.

Nach den ersten zwei Ausfrierungen stieg der Trockengehalt von 7.43% auf 15% ; es gingen dabei 11.75 g Trockensubstanz verloren, d.s. 39% des Gesamtverlustes.

Nach den nächsten zwei Ausfrierungen stieg der Trockengehalt auf 27.6% ; es gingen dabei 11.22 g Trockensubstanz verloren, d.s. 37% des Gesamtverlustes.

Nach den letzten zwei Ausfrierungen stieg der Trockengehalt auf 40.1% ; es gingen dabei 7.22 g Trockensubstanz verloren, d.s. 24% des Gesamtverlustes.

Der Trockengehalt stieg nach jedem Ausfrieren, das erste ausgenommen, um 5 - 7% an, ein im Vergleich zur unvergorenen Lauge etwas höherer Wert. Das ist aber jedenfalls darauf zurückzuführen, dass stärker gekühlt und mit der Tauchnutsche gearbeitet wurde.

Wenn man die gefundenen Werte vergleicht, so sieht man, dass es zweckmässiger ist, von der unvergorenen Lauge aus-

zugehen, denn

1. ist die vergorene Lauge bedeutend verdünnter und man muss schon einmal ausfrieren, um eine Lauge vom spez. Gewicht der unvergorenen, nämlich 1.050, zu erhalten;
2. erhielt man, wenn man von 670 g unvergorener Lauge ausginge, entsprechend den vorhergehenden Werten 127 g Lauge vom spez. Gw. 1.210, während man von 670 g vergorener Ablauge 110 g Lauge vom spez. Gew. 1.210 erhält.

Von diesen Sulfitablaugen verschiedener Konzentration wurden einige physikalische Eigenschaften untersucht.

1. das spezifische Gewicht.

Das spezifische Gewicht wurde mittelst Pyknometers bestimmt. Die zuerst nur mit dem Aräometer ungefähr bestimmten Werte wurden genau bestimmt, um den Zusammenhang zwischen spezifischen Gewicht und Trockensubstanz in den einzelnen Laugen festzulegen.

2. Bestimmung des Trocken- und Aschengehaltes.

Es wurde von jeder Lauge eine Menge von ungefähr 1.5 g (genau gewogen) bei 110° bis zu Gewichtskonstanz getrocknet und dann die Trockensubstanz verascht. Um nicht bei solchen Bestimmungen immer Trockengehalt und Aschengehalt bestimmen zu müssen, wurde versucht, ob nicht zwischen spezifischen Gewicht und Trockengehalt eine graphisch darstellbare Beziehung gilt, welche eine Möglichkeit gibt, für jedes spezifische Gewicht die zugeordnete Trockensubstanz aus der graphischen Darstellung zu entnehmen. (Beilage I. und II.)

Die graphische Darstellung ergibt für beide Ablaugen annähernd eine Gerade, die bei konzentrierteren Laugen etwas nach

oben gekrümmt ist. Der Trockengehalt wurde für vergorene Laugen kleiner gefunden, da ja alle vergärbaren Zucker aus der Ablauge entfernt wurden, während der Aschengehalt durch die Neutralisation und Zusätze von mineralischen Stoffen vor der Gärung vergrössert wurde.

Bei unvergorenen Laugen beträgt der Anteil der Asche am Gesamtrockengehalt bei Laugen vom spez.Gew. 1.052 11.4%, geht dann bei Laugen vom spez.Gew. 1.094 zurück auf 10.5% und 9.4%, bei einer Lauge vom spez.Gewicht 1.148 und steigt dann wieder langsam an, bis 9.9% bei einer Lauge vom spez.Gew. 1.232. Das Verhältnis von Trockensubstanz zu Asche zeigt gegenüber dem Ausgangsmaterial eine schwache Abnahme, da durch das die anorganischen Bestandteile von Schmelzwasser leichter gelöst werden, als die organischen.

Bei vergorenen Laugen ist der Anteil der Asche am Gesamtrockengehalt bedeutend grösser, nämlich 17.4%. Der weitere Verlauf ist aber ziemlich gleich, den bei unvergorenen Laugen. Bei einer Lauge vom spez.Gew. 1.082 fällt er auf 15.4%, erreicht bei einer Lauge vom spez.Gew. 1.123 den kleinsten Wert: 14% und steigt dann wieder langsam auf 14.4% bei einem spez.Gew. 1.220.

Alle Bestimmungen wurden zweimal ausgeführt, wobei eine Übereinstimmung von 0.1 - 0.2% erzielt wurde.

a) unvergorene Laugen

spez.Gew.	Trockengehalt	Aschengehalt
1.052	11.10%	1.20%
" " 1.094	" 19.88%	" 2.10%
" " 1.105	" 22.10%	" 2.33%
" " 1.148	" 30.92%	" 2.98%
" " 1.210	" 42.33%	" 4.16%
" " 1.232	" 45.49%	" 4.53%

b) vergorene Laugen

spez. Gew.	Trockengehalt	Aschengehalt
1.036	7.43%	1.29%
" 1.082	" 16.47%	" 2.53%
" 1.123	" 24.54%	" 3.60%
" 1.162	" 31.57%	" 4.40%
" 1.200	" 38.21%	" 5.40%
" 1.220	" 41.88%	" 6.02%

3. Bestimmung der Gefrierpunkte.

Die Gefrierpunkte wurden nach der Methode von Beckmann bestimmt. Mit wachsendem Trockengehalt nimmt die Gefrierpunktserniedrigung zu.

a) unvergorene Laugen

spez. Gew.	Gefrierpunktserniedrigung
1.052	- 1.02°
" " 1.069	" - 1.27°
" " 1.094	" - 1.87°
" " 1.105	" - 2.15°
" " 1.148	" - 3.40°
" " 1.171	" - 4.27°
" " 1.191	" - 5.15°
" " 1.201	" - 5.86°
" " 1.123	" - 7.56°

b) vergorene Laugen

spez. Gew.	Gefrierpunktserniedrigung
1.036	- 0.55°
" " 1.082	" - 1.21°
" " 1.123	" - 1.90°
" " 1.162	" - 3.12°
" " 1.200	" - 5.00°
" " 1.220	" - 6.20°

Der Zusammenhang zwischen Trockengehalt und Gefrierpunkt ergab graphisch dargestellt folgendes Bild (Beilage III) Die vergorenen Laugen haben entsprechend ihrem geringeren Trockengehalte bei gleichem spezifischen Gewicht kleinere Gefrierpunktserniedrigungen als die unvergorenen Laugen gleichen spezifischen Gewichtes.

Eine durchschnittliche Berechnung ergäbe für die Molekulargewichte, ohne Berücksichtigung der Dissoziation und des auf verdünnte Lösungen beschränkten Geltungsbereiches der Gesetze folgende Werte:

a) für unvergorene Laugen

$$M = \frac{g \cdot r}{A}$$

g, Gramm Substanz in 100 g Lösungsmittel

r = 19 (molekulare Gefrierpunktserniedrigung)

A = gefundene Erniedrigung

1.) für eine Lauge vom spez. Gew. 1.052 mit dem Trockengehalt 11.10 und dem Aschengehalt 1.27 g.

Die gefundene Erniedrigung betrug 1.02° . Davon muss die Erniedrigung, die durch die anorganischen Bestandteile verursacht wird, abgezogen werden; diese wurden als Kalziumsulfat angenommen und dafür eine Erniedrigung von 0.18° berechnet.

$$\text{Es ist daher } A = 1.02 - 0.18 = 0.84^{\circ}$$

$$g = 11.10 - 1.27 = 9.83$$

$$M = 222$$

2.) für eine Lauge vom spez. Gew. 1.105 mit dem Trockengehalt 22.10 und dem Aschengehalt 2.33

$$g = 19.77$$

$$A = 2.15 - 0.33 = 1.82^{\circ}$$

$$M = 206$$

3.) für eine Lauge vom spez. Gew. 1.232 mit dem Trockengehalt 45.49 und dem Aschengehalt 4.53

$$g = 40.96$$

$$A = 7.56 - 0.63 = 6.93^{\circ}$$

$$M = 112$$

b) für vergorene Laugen

1.) für eine Lauge vom spez. Gew. 1.036 mit dem Trockengehalt 7.43 und dem Aschengehalt 1.29

$$g = 6.14$$

$$A = 0.55 - 0.18 = 0.37^{\circ}$$

$$M = 315$$

2.) für eine Lauge vom spez. Gew. 1.123 mit dem Trockengehalt 24.54 und dem Aschengehalt 3.60

$$g = 20.94$$

$$A = 1.90 - 0.50 = 1.40^{\circ}$$

$$M = 284$$

3.) für eine Lauge vom spez. Gew. 1.220 mit dem Trockengehalt 41.88 und dem Aschengehalt 6.02

$$g = 35.86$$

$$A = 6.20 - 0.84 = 5.36^{\circ}$$

$$M = 127$$

Die für die Molekulargewichte gefundenen Werte zeigen, dass die Bestimmungen für Laugen höheren spezifischen Gewichtes keine brauchbaren Werte ergeben, dass das Molekulargewicht aber für Laugen ähnlichen spezifischen Gewichtes, wenig differiert. In Bezug auf vergorene und unvergorene Laugen zeigt sich aber eine ziemlich grosse Differenz.

4. Bestimmung der Viskosität.

Es wurden die Reibungskoeffizienten beider Laugen für verschiedene Konzentrationen bestimmt. Die Bestimmungen wurden mittels des Viskosimeters von Ostwald - Luther auf folgende Weise ausgeführt: Man bringt eine genau abgemessene Menge Wasser in

den weiten Schenkel, saugt die Flüssigkeit im engeren Schenkel bis über die obere Marke empor und lässt die Flüssigkeit abfließen. In dem Augenblick, wo die Flüssigkeitsoberfläche die obere Marke passiert, misst man die Zeit bis sie durch die untere Marke hindurchgeht. Dasselbe macht man von der zu untersuchenden Flüssigkeit und wenn von beiden das spezifische Gewicht bekannt ist, kann man nach der Formel $r = \frac{t \cdot d}{t_0 \cdot d_0}$ den relativen Reibungskoeffizienten bestimmen.

Die Messungen wurden bei 20° C ausgeführt.

a) unvergorene Laugen

spez. Gew.	1.069	Reibungskoeffizient	r = 1.871
"	1.094	"	r = 2.571
"	1.105	"	r = 3.014
"	1.138	"	r = 4.523
"	1.171	"	r = 9.057
"	1.191	"	r = 14.72
"	1.210	"	r = 22.17

b) vergorene Laugen

spez. Gew.	1.036	Reibungskoeffizient	r = 1.38
"	1.082	"	r = 2.34
"	1.123	"	r = 4.35
"	1.162	"	r = 9.01
"	1.200	"	r = 21.52
"	1.220	"	r = 46.48

Jede Bestimmung wurde dreimal ausgeführt.

Man sieht aus Beilage IV., dass die Kurve für vergorene Laugen rascher ansteigt, als die Kurve der unvergorenen Laugen. Damit wurde eine Angabe von König (Zeitschr. f. angew. Chemie 37 S. 8 - 10) bestätigt, wonach die Viskosität der Ablaugen nicht durch ihren Gehalt an Zuckern bedingt wird, da ver-

gorene Ablaugen eine grössere Viskosität haben als zuckerhaltige von derselben Dichte. Da vergorene Ablaugen durch einen grösseren Aschengehalt ausgezeichnet sind, ist es möglich, dass die Viskosität bis zu einem gewissen Grade von der Menge der anorganischen Bestandteile abhängig ist.

Mit der unvergorenen Sulfitablauge wurden dann verschiedene Versuche ausgeführt.

Versuche, die Ligninsulfosäuren aus der Abblauge abzuscheiden.

a) Durch Zugabe von Alkohol.

Da bekannt ist, dass eine Mischung von 50% Alkohol und 50% Wasser erst bei -22° erstarrt, wurde zu 50 ccm Sulfitablauge vom spez. Gew. 1.210, 50 ccm Alkohol zugesetzt, in der Erwartung, dass Alkohol und Wasser beim Unterkühlen in Lösung bleiben und die Ligninsulfosäuren ausgefällt wurden. Das Gemisch wurde auf -18° abgekühlt; es zeigte sich aber keine Ausscheidung.

b) Durch Zugabe von Kochsalz.

Ligninsulfosäuren können durch NaCl ausgefällt werden. Wir versuchten dieses Aussalzen mit einer geringen Menge NaCl dadurch zu erreichen, dass in der Lösung durch wiederholtes Ausfrieren das Wasser entfernt wurde.

3000 g Sulfitablage wurden mit 120 g NaCl versetzt und durch Abkühlen zum Gefrieren gebracht. Es wurden nachfolgende Beobachtungen gemacht:

spez. Gew.	1.075	Gefrierpunktserniedrigung	-3.5°
"	1.110	"	-5.0°
"	1.165	"	-9.0°
"	1.175	"	-10.0°

spez. Gew.		Gefrierpunktserniedrigung	
1.175			- 10.0°
"	1.200	"	- 12.5°
"	1.215	"	- 14.5°
"	1.240	"	- 17.0°
"	1.250	"	- 18.5°
"	1.265	"	- 21.0°
"	1.280	"	- 22.5°

Da bei einer Lauge von spez. Gew. 1.175 das Eis sich nicht mehr absaugen liess, wurde durch eine Glasfilternutsche mit Aussenkühlung filtriert.

Für eine gesättigte Kochsalzlösung liegt der kryohydratische Punkt bei ungefähr - 21°. Das bei der mit NaCl versetzten Sulfitablauge tiefere Temperaturen, nämlich - 22.5° erreicht wurden, ist durch die Gegenwart der Ligninsulfosäuren begründet, denn durch das Ausfrieren wurde das Wasser so weit entfernt, dass die Lösung an NaCl gesättigt war. Das Eiswasser hatte bei den ersten Ausfrierungen das spez. Gew. 1.02 - 1.03. Von der Sulfitablauge vom spez. Gew. 1.280 wurden Trockengehalt und Aschengehalt bestimmt: T = 47.38% A = 16.64% und ebenso von dem beim Ausfrieren dieser Lauge aufgetauten Eiswasser: T = 32.89% A = 9.92%. Das Verhältnis von Trockengehalt zu Aschengehalt ist in beiden das gleiche. Man sieht daraus, dass das Eiswasser eine etwas verdünntere Sulfitablauge ist. Die Löslichkeit der Ligninsulfosäuren ist so gross, dass keine Abtrennung stattgefunden hatte.

Weitere Versuche:

1. Elektrophorese.

Es wird angenommen, dass die Ligninsulfosäuren, die einen Hauptbestandteil der Trockensubstanz ausmachen in kolloider Form in der Lösung enthalten sind. Die Mehrzahl kolloider Systeme

besitzt nach Wo. Ostwald eine elektrische Ladung, wobei die Ursache dieser Ladung eine sehr verschiedenartige sein kann. Man erkennt das Vorhandensein einer elektrischen Ladung, gleichzeitig auch den Ladungssinn in diesen Systemen, wenn man durch sie einen elektrischen Strom hindurchschickt. Beim Vorhandensein einer elektrischen Ladung wandert das Kolloid im elektrischen Felde. Wir beobachten die Erscheinung der Elektrophorese. Man benützt diese Eigenschaft in der Technik um Kolloide aus Lösungsmitteln abzuscheiden. Es lag daher der Gedanke nahe, den Hauptteil der organischen Substanz aus der Sulfitablage auf diese Weise abzuscheiden. Es wurde in einer U-förmigen Röhre bei bestimmter Temperatur unter Verwendung von Platinelektroden der elektrische Strom durchgeleitet. Es wurde keine Abscheidung eines festen Körpers, sondern nur eine Färbänderung erzielt. Folgend die verschiedenen Versuchsbedingungen:

Stromspannung	Zeit	Temperatur	Beobachtung
4 Volt	10 Min.	40°	-
9 "	10 "	40°	Gasentwicklung
14 "	10 "	40°	"
22 "	15 "	40°	Färbung an beiden Polen verschieden.
38 "	15 "	40°	es entstehen 3 verschieden gefärbte Schichten. Starke Gasentwicklung.
70 "	20 "	40°	kein merkbarer Unterschied gegen das Vorhergehende.

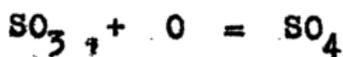
Die eigentliche Erscheinung der Elektrophorese trat nicht ein. An der Anode trat eine schwache Dunkelfärbung und an der Kathode eine Aufhellung auf. Jedenfalls ist das zurückzuführen, auf eine am negativen Pol durch naszierenden Wasserstoff auftretende Reduktion, andererseits eine am positiven

Pol durch den naszierenden Sauerstoff auftretende Oxydation. Da die Gasentwicklung durch die in der Sulfitablage enthaltenen Elektrolyten bzw. durch die sekundäre Reaktion der abgeschiedenen Ionen mit dem Wasser und den dadurch entstehenden Sauerstoff und Wasserstoff verursacht würde, wurde versucht, durch Zusatz von Bariumkarbonat die Elektrolyten auszufällen. Um zu sehen, ob durch Zugabe von Bariumkarbonat die Elektrolytmenge verringert wurde, wurde die spezifische Leitfähigkeit vor und nachher bestimmt. Die Kapazität des Gefäßes (Elektrodenabstand 2 cm) wurde mit einer gesättigten Kochsalzlösung eingestellt. Da für die Sulfitablagen^u keine Korrekktionstabellen für die Temperatur vorhanden sind, wurden alle Messungen bei 20° ausgeführt. Die Werte wurden nach der Formel $\chi = \frac{C}{W}$ berechnet, wobei C die Kapazität und W den Widerstand bedeutet. Die Sulfitlauge vom spez. Gew. 1.052 hatte eine Leitfähigkeit von 0.00729. Durch den Zusatz von Bariumkarbonat änderte sich die Leitfähigkeit nur unbedeutend.

2. Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd.

Es wurde der Aschenrückstand mit 1.27 g in 100 ccm Lauge bestimmt und dieser als 1.27 g Kalziumsulfid angenommen. Es wurde daher so viel Wasserstoffsperoxyd zugesetzt, dass es vollständig in Sulfat übergeführt werden könnte.

1.27 g Kalziumsulfid enthalten 0.85 g SO_3



80 g SO_3 brauchen 16 g O entsprechend 34 g H_2O_2 .

Die Wasserstoffsperoxydlösung enthält 32.45% H_2O_2 .

1500 g Sulfitlauge wurden mit 15.7 ccm Wasserstoffsperoxydlösung versetzt, über Nacht stehen gelassen und am nächsten Tag zur Zerstörung des Wasserstoffsperoxyd zum Sieden

erhitzt. Um zu sehen, ob noch Sulfit in der Lösung vorhanden ist, wurde sowohl in der ursprünglichen Sulfitablauge als auch in der oxydierten Lauge der Gehalt an Sulfit und Sulfat bestimmt. Der Gehalt an Sulfit wurde bestimmt, indem die schwefelige Säure durch Phosphorsäure in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf überdestilliert wurde. In der Vorlage wurde der Gehalt an schwefeliger Säure titrimetrisch bestimmt.

Der Sulfatgehalt wurde nach der Vorschrift von Sander (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1930) bestimmt, indem die Ablauge unter Durchleiten von Wasserstoff in der Siedehitze mit Salzsäure versetzt wurde, um die Sulfite ligninsulfosaures Kalzium und aldehydschweflige Säure Salze zu zerstören und alle SO_2 auszutreiben. Im Filtrat wurde die Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt.

Sulfitlauge	$\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.315\%$	oxydierte Lauge	$\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.348\%$
	$\text{H}_2\text{SO}_3 = 0.260\%$		$\text{H}_2\text{SO}_3 = 0.223\%$

Daraus ersieht man, dass die Oxydation mit der angewandten Menge einen geringen Erfolg hatte. Es wurde daher noch einmal und zwar mit der fünffachen Menge Wasserstoffsperoxyd oxydiert. Die Bestimmung der schwefeligen Säure ergab einen Wert von 0.115%.

Durch Ausfrieren wurden von der oxydierten Lauge verschieden konzentrierte Laugen hergestellt und in gleicher Weise wie für unvergorene Sulfitablaugen die physikalischen Eigenschaften untersucht.

1. Zusammenhang zwischen spez. Gewicht und Trockengehalt.

Beide Bestimmungen wurden in analoger Weise wie bei der unvergorenen Sulfitablauge durchgeführt und ein graphischer Zusammenhang aufgestellt (Beilage I und II.)

spez. Gew.	1.057	Trockengehalt	10.7	Aschengehalt	1.05
"	1.081	"	14.93	"	1.33
"	1.116	"	21.92	"	1.84
"	1.121	"	23.04	"	1.94
"	1.161	"	29.43	"	2.41

2. Bestimmung der Gefrierpunkte.

Die Gefrierpunkte wurden nach der Methode von Beckmann bestimmt.

spez. Gew.	1.057	Gefrierpunktserniedrigung	- 1.36°
"	1.081	"	- 2.00°
"	1.116	"	- 3.11°
"	1.121	"	- 3.32°
"	1.161	"	- 4.80°

Die Gefrierpunktserniedrigungen der oxydierten Laugen waren grösser als die der ursprünglichen Ablaugen, was darauf hindeutet, dass das Molekulargewicht verkleinert wurde. (Beilage III.)

3. Bestimmung der Viskosität.

Die Reibungskoeffizienten wurden mittels des Viskosimeters von Ostwald - Luther bestimmt.

spez. Gew.	1.057	Reibungskoeffizient	r = 1.772
"	1.081	"	r = 2.508
"	1.121	"	r = 5.343
"	1.161	"	r = 13.93
"	1.203	"	r = 33.70

Man sieht aus Beilage IV., dass durch die Oxydation die Viskosität beim selben spezifischen Gewicht bedeutend zugenommen hat. (Vgl. Nernst, physikalische Chemie, welcher angibt, dass Sauerstoff je nach seiner Bindungsweise einen Einfluss auf die innere Reibung ausübt.) Es wäre daher möglich gewesen, dass die Oxydation einer Dicklauge zu einem festen Körper geführt hätte.

Bei unseren Versuchen ist das aber bisher nicht gelungen.

3. Behandlung der Dicklauge mit trockenem Chlorwasserstoff.

Es wurde in 50 ccm Dicklauge durch mehrere Stunden getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Der Chlorwasserstoff wurde unter Freiwerden von schwefeliger Säure absorbiert.

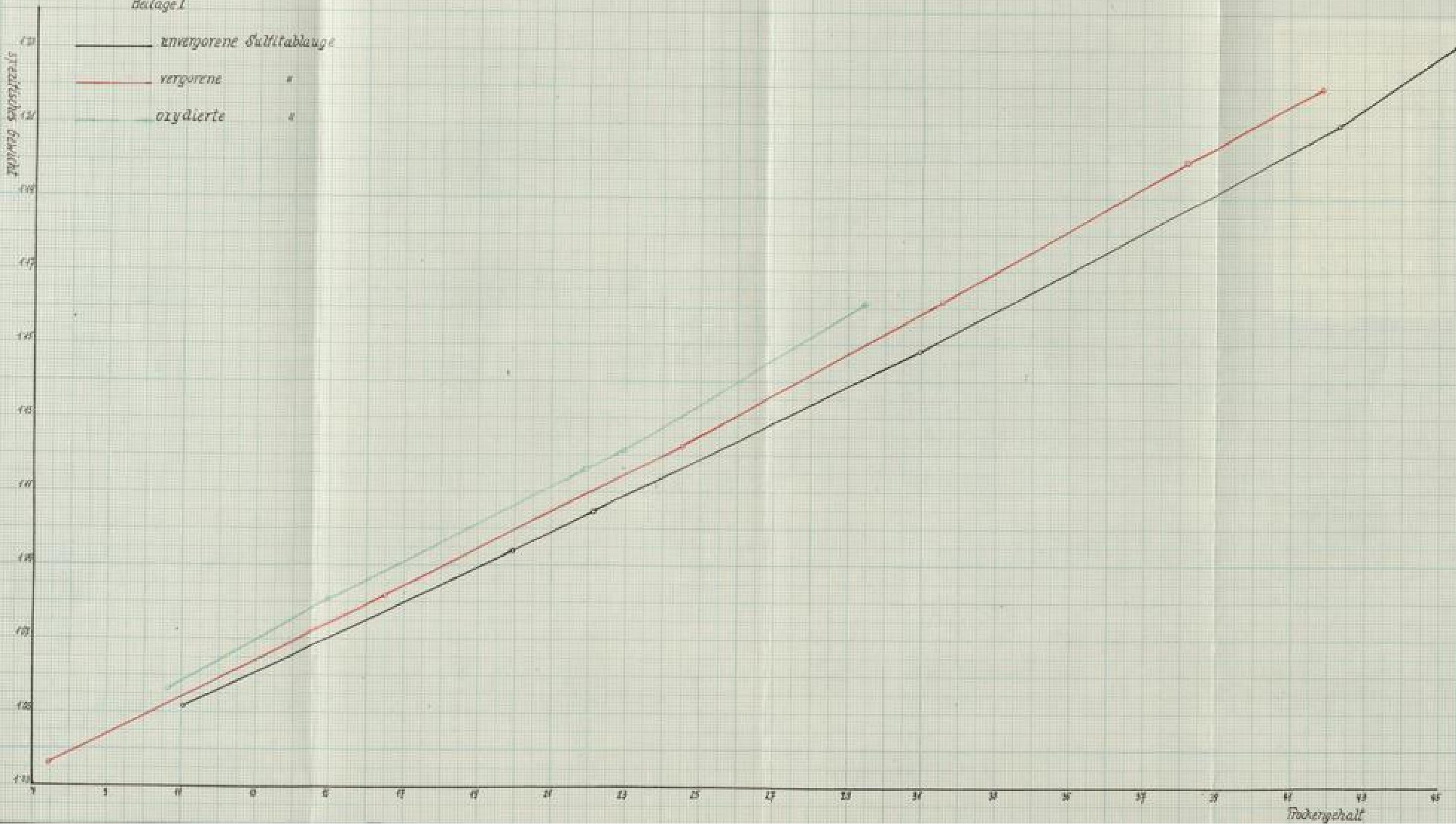
Um zu sehen, wie weit die Sulfogruppe durch Chlor ersetzt wird, wurde von einer Trockensubstanz der ursprünglichen Dicklauge und der mit Chlorwasserstoff behandelten, der Schwefelgehalt nach Carius bestimmt. Der Schwefelgehalt der Dicklauge wurde zu 6.65% und der mit Chlorwasserstoff versetzten zu 5.87% bestimmt.

Nach 2 Tagen war die Dicklauge, in welche Chlorwasserstoff eingeleitet war ziemlich gelatinisiert, eine Abscheidung der organischen Substanz wurde aber nicht erreicht.

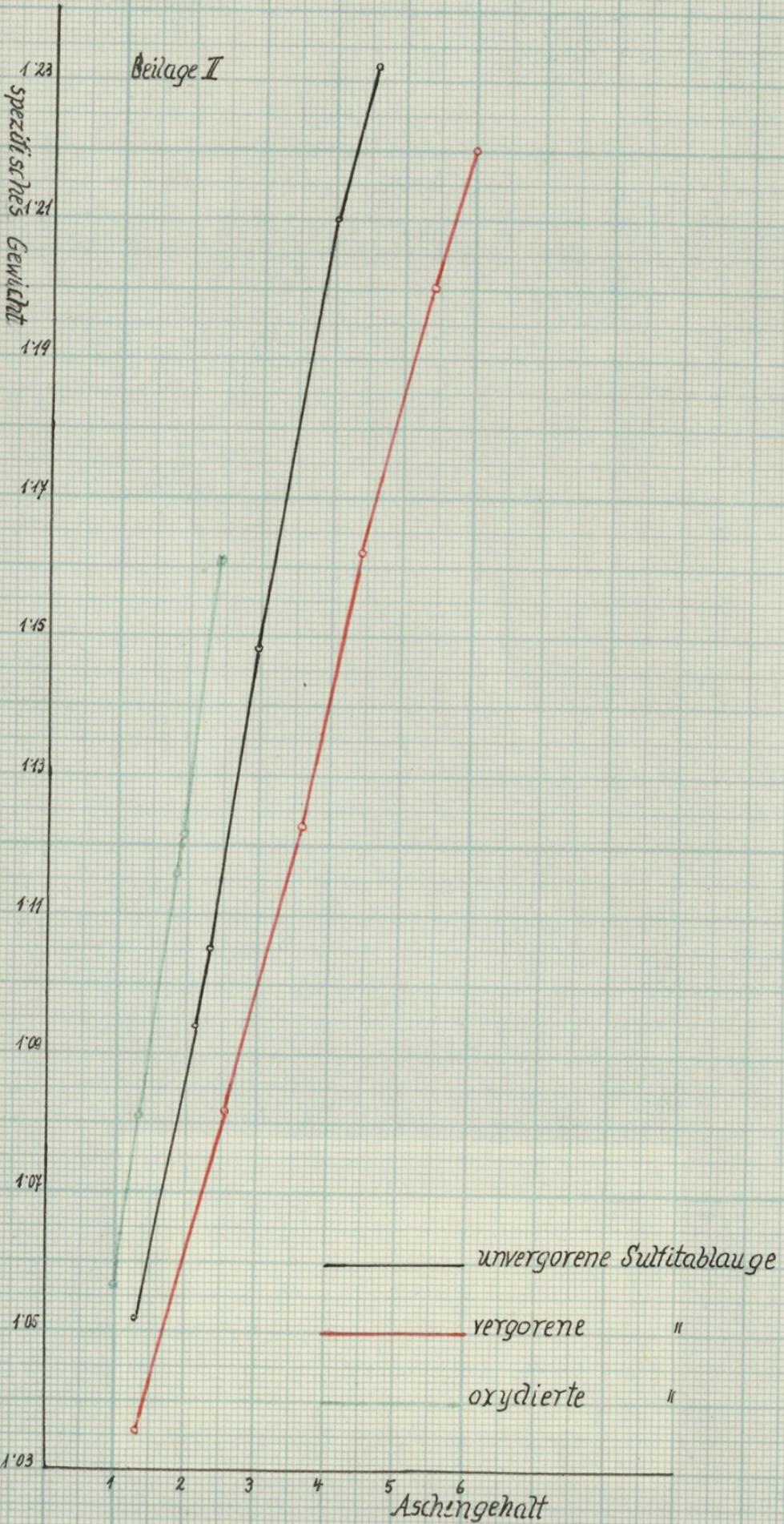
Z u s a m m e n f a s s u n g .

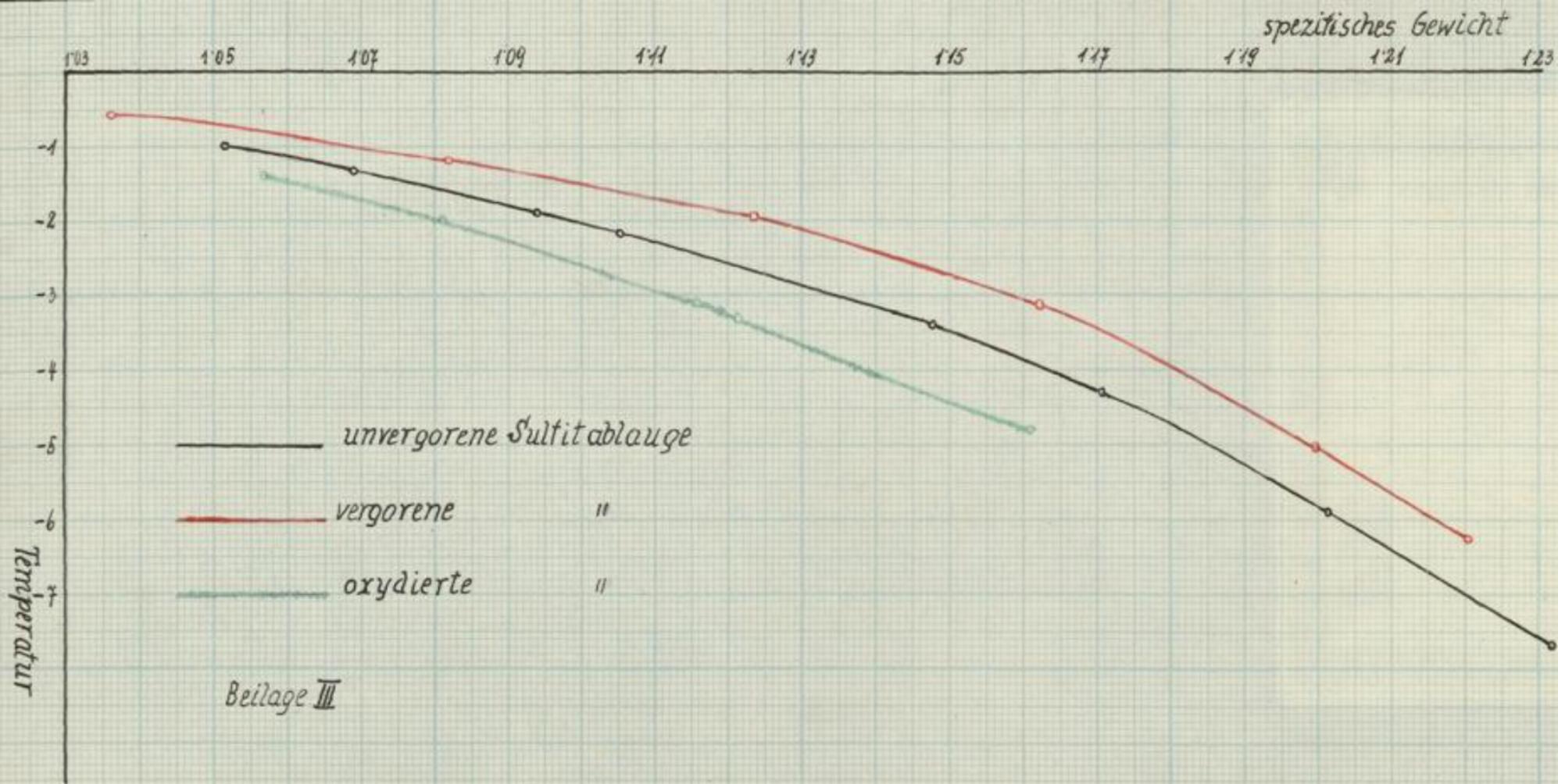
1. Für die Geman'sche Ausfriermethode sind die unvergorenen Sulfitablaugen wegen ihres höheren Trockengehaltes von vornherein besser geeignet, als die vergorenen.
2. Das spezifische Gewicht ist bei Laugen gleichen Trockengehaltes für die unvergorene Lauge niedriger, d.h. bei Laugen gleichen spezifischen Gewichtes hat die unvergorene Lauge den höheren Trockengehalt.
3. Das spezifische Gewicht bei Laugen gleichen Aschengehaltes ist für die unvergorene Lauge grösser, d.h. bei Laugen gleichen spezifischen Gewichtes hat die vergorene Lauge den höheren Aschengehalt.
4. Die vergorene Lauge hat bei gleichem spezifischen Gewicht kleinere Gefrierpunkterniedrigungen als die unvergorene Lauge.
5. Die vergorene Lauge hat bei gleicher Konzentration eine grössere Viskosität, als die unvergorene Lauge, wobei die Reibungskoeffizienten beider Laugen nicht proportional, sondern für die vergorene Lauge rascher ansteigen.
6. Versuche, die Ligninsulfosäuren durch Zugabe von Alkohol oder Kochsalz, durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd oder mittelst der Elektrophorese zur Abscheidung zu bringen, verliefen negativ.

Beilage I



Beilage I





Beilage IV

