

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 9.

Spiritus aus Cellulose und Holz.

Von

E. Simonsen.

(Mit der goldenen Medaille des polytechnischen Vereins zu Christiania belohnt.)

Cap. I. Allgemeine Bemerkungen.¹⁾

Die Litteratur über dieses Problem ist in hohem Grade mangelhaft. Man findet eine Reihe ganz unmöglich Aufgaben, viele Widersprüche und augenscheinliche Incorrectheiten. Betreffs Inversion bei Hochdruck existiren keine systematischen Untersuchungen über die Einwirkung der verschiedenen Faktoren, wie Wassermenge, Druck, Säuremenge und Zeit. Weiter fehlen parallele Untersuchungen über Inversion von Cellulose und Holz, welche, mit einander verglichen, möglicher Weise Auskunft über das Verhältniss der incrustirenden Bestandtheile während der Inversion geben könnten. Dass nichtsdestoweniger Fabriken in Betrieb gewesen sind, deutet darauf hin, dass vielleicht systematische Untersuchungen zwar gemacht, aber geheim gehalten worden sind. Diese Untersuchungen könnten doch kaum die Inversion mit Hochdruck berühren, da diese Methode erst in den letzten 20 Jahren als im Grossen praktisch durchführbar zu betrachten ist. Dass überhaupt Fabrikation von Spiritus durch Inversion der cellulosehaltigen Rohmaterialien mit so ungünstigen Verhältnissen getrieben werden konnte, dass über 100 Proc. Schwefelsäure, auf trockenes Holz berechnet, gebraucht werden mussten und ferner eine hierzu entsprechende Menge von kohlensaurem Kalk — trotz der damaligen hohen Preise,

und mit einer Inversion durch mehrere Stunden —, dass eine solche Inversion betrieben wurde, scheint zu beweisen, dass eine rationnelle Fabrikation mittels Holzabfälle als Rohmaterial die Methode der Zukunft werden muss, wenn nur systematische Untersuchungen ein den Apparaten der Jetztzeit entsprechendes Verfahren schaffen können.

Es ist höchst wahrscheinlich, dass man mittels der modernen Hochdruckkessel (dieselben, welche in den Cellulosefabriken angewendet werden) die Inversionszeit ganz erheblich verkürzen kann. Die Erfahrung dafür hat man in den modernen Stärkezuckerfabriken, wo man die Inversionszeit von 4 bis 6 Stunden bis auf 20 Minuten und weniger verkürzt hat. Braucht man außerdem die besten Verhältnisse mit Rücksicht auf Wassermenge, Druck, Säuremenge und Zeit, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass man mit einer einigermaassen reichlichen Zuckerausbeute, aus z. B. Sägespänen, mit der Fabrikation aus Kartoffeln concurriren kann, ein Material, welches bei uns im Grossen ungefähr 50 Mal kostbarer ist. Man muss jedoch auch nicht vergessen, dass Sägespäne ungefähr 7 Mal so voluminos als Kartoffeln sind.

Der Wassergehalt der Kartoffeln (ungefähr 75 Proc.) macht, dass dieselben keineswegs als ein besonders günstiges Material angesehen werden dürfen, obschon die Stärke sich leicht in Zucker überführen lässt. Vergleichen wir die Zusammensetzung der Kartoffel mit den allgemeinen Holzsorten, Tanne und Kiefer, so wird man ersehen, dass, wenn die Cellulose und die incrustirenden Substanzen, zusammen für Tanne etwa 83,3, Kiefer 83,4, Birke 83,7 Proc.²⁾, ganz oder zum grössten Theil in Zucker übergeführt werden könnten, so muss man sagen, dass Holz in seiner Zusammensetzung ein sehr vorzügliches Rohmaterial ist. Wie weit nun die incrustirenden Substanzen (Lignin) sich in Zucker überführen lassen, darüber weiss man bis jetzt noch nichts mit Sicherheit. Dass Cellulose bis zu einem gewissen Theil jedenfalls invertirbar ist, das ist zweifellos. Wie weit, ist doch noch unbekannt.

Meine Aufgabe ist die gewesen, durch eine systematische Reihe von Untersuchungen

¹⁾ Litteratur:

Ann. de Chim. et de Physique 12 (1819), 172.
Dingl. I (1820), 312; 25 (1827), 81; 134, 219
und 316; 136, 387.
Annales mensuelles, April, S. 103.
Erdmann, J. 5 (1835), 217 bis 228.
Compt. rend. 1854.
Repertory of Patent-Invention 1855 Mai, S. 436.
Dingl. 138 (1855), 79, 80 und 426; 151 (1859),
394; 181 (1866), 233; 185 (1867), 308; 273, 276;
287, 91.
Wagner, J. 1855, 200 und 220; 1856, 225 und
242; 1859, 40 und 401.
Z. f. Spirit. 1883 No. 7.
Lindsay, Inaugural-Dissertation 1891.
Muspratt, Techn. Chemie 4. Aufl., Bd. I S. 601.
¹⁾ Hier etwas abgekürzt.
Ch. 98.

²⁾ Wagner, Chem. Techn. 12. Aufl. S. 519.

Auskunft darüber zu erhalten, ob Cellulose sich allein vollständig invertiren lässt, oder wie viele Proc. Zucker man überhaupt erhalten kann. Später werden ähnliche Versuche mit Holz ausgeführt. Durch die nachherige Vergleichung der gewonnenen Resultate würdeman wahrscheinlich ableiten können, wie sich die incrustirenden Substanzen bei der Inversion verhalten.

Inwiefern Lignin ein Kohlenhydrat ist, ist nach Lindsay's³⁾ Untersuchungen noch zu bezweifeln, indem er vergebens versucht, nennenswerthe Mengen von Lävulinsäure aus dem in der angewandten Sulfitlauge aufgelösten Lignin zu gewinnen. Die Frage darf man nach diesem negativen Resultat doch nicht als endgültig gelöst betrachten, indem die in der angewandten Sulfitlauge enthaltenen incrustirenden Substanzen vielleicht beim Kochen tiefgreifende Veränderungen erlitten haben können.

Ausser den erwähnten Untersuchungen ist es meine Aufgabe gewesen, die ökonomischeste Inversionsmethode durch Combinieren der besten Zeiten, Säuremengen, Druck und Wassermengen auszufinden, selbst wenn diese Methode eine etwas geringere Ausbeute gäbe, als was man erreicht, wenn man auf das Ökonomische keine Rücksicht nimmt.

Mein Rohmaterial war für Cellulose lufttrockene Sulfitcellulose und für die Untersuchungen von Holz gewöhnliche Sägespäne.

Damit die Untersuchungen nicht in zu kleinen Portionen ausgeführt werden sollten, ist bei den meisten Versuchen Cellulose in einer Menge von 40 g und Sägespäne in einer Menge von 100 g angewendet worden. Zu der Inversion ist ein gewöhnlicher Muencke-Autoclav von 25 Atm. benutzt worden, wo die Masse in einem Bleigefäß untergebracht war, welches unten und auswendig mit Wasser umgeben war. Hierdurch ist die Verbrennung und Destruction des Productes vermieden, die durch directe Feuerung hätte eintreten können.

Die Zeit ist von demjenigen Augenblick an gerechnet worden, in welchem der Druck auf die erwünschte Höhe gekommen war; die Luft ist im Voraus ausgetrieben worden, indem das Sicherheitsventil einige Zeit im Anfang geöffnet wurde. Nach der Abkühlung wurde die Masse ausgepresst und sorgfältig gewaschen. Die Flüssigkeit wurde genügend verdünnt, neutralisiert und mit Fehling'scher Flüssigkeit titriert. Wie weit die hierdurch gefundene Procentzahl wirklich Traubenzucker und nur Traubenzucker ist, steht vorläufig unentschieden. Spätere Gährungsversuche

werden hierüber Auskunft geben. Doch sind die gefundenen Zahlen als Zucker aufgeführt und dienen jedenfalls durch ihren relativen Werth zum Vergleiche. Nach dem Kochen war die Flüssigkeit gelb bis braun, roch bei Versuchen mit Cellulose angenehm, erinnerte ein wenig an Vanillin; bei den Versuchen mit Holz war der Geruch auch ganz angenehm, aber etwas verschieden von dem früheren. Er erinnerte bisweilen, besonders wenn der Druck unter dem Kochen hoch war, unter Anderem bedeutend an Furfurol. Im Allgemeinen entstanden in der hellen, filtrirten Flüssigkeit aus Cellulosekochungen nach einiger Zeit grössere oder kleinere Niederschläge; oft wurde die Flüssigkeit nach einigen Minuten undurchsichtig, ja fast ganz trübe. Natronlauge färbte die gelbe Flüssigkeit beinahe schwarz; bei Säurezusatz kam die gelbe Farbe wieder hervor. In der durch Kochen der Sulfitcellulose entstandenen Flüssigkeit gab Zusatz von conc. Salzsäure bedeutende Mengen von einem bräunlichen flockenartigen Niederschlage, welcher nicht erschien, wenn man anstatt Sulfitcellulose Filtrirpapier als Rohmaterial verwendete. Diesen Niederschlag sowie verschiedene andere Phänomene werde ich später untersuchen. Hier lag nur die Frage in Betreff der Zuckerausbeute vor.

[Fortsetzung folgt.]

Zur Analyse des Calciumcarbids.

Von

Dr. Heinr. Bamberger.

(Elektrochemisches Laboratorium Neheim a. d. Ruhr.)

Die Untersuchung des Calciumcarbids auf Gasausbeute geschieht bis jetzt nur auf volumetrischem Wege — wenigstens finden sich in der Litteratur keine anderen Angaben —, indem man das Carbid mit Wasser zersetzt und das Acetylen in Gasometern oder Gasuhren misst. Man beschränkt sich bei der Werthbestimmung lediglich darauf, die Anzahl Liter Acetylen aus 1 k anzugeben, wobei man wohlweislich Druck und Temperatur verschweigt. Diesen letzteren Missstand hat bereits Dr. O. Fröhlich¹⁾ hervorgehoben und den sehr berechtigten Wunsch ausgesprochen, als sicherste und kürzeste Werthangabe den Gehalt an Reincarbid einzuführen. Außerdem können sich die bisherigen Methoden der Gasausbeutebestimmung keiner allzugrossen Genauigkeit rühmen, da alle in Betracht kommen-

³⁾ Inaugural-Dissertation 1891.

¹⁾ Das Acetylen, Beilage zu Kraft und Licht, No. 1, II. Jahrg.