

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXI. Jahrgang.

Heft 46.

13. November 1908.

### Generalregister der Zeitschrift für angewandte Chemie.

Der Vorstandsrat des Vereins deutscher Chemiker hat am 10. Juni d. J. zu Jena beschlossen, „daß die Redaktion der Zeitschrift für angewandte Chemie durch eine Rundfrage bei den Lesern der Zeitschrift feststellen soll, ob ein Bedürfnis für ein Generalregister der Bände 1—20 der Vereinszeitschrift vorliegt. Der Vorstand soll sodann nach freiem Ermessen und auf Grund einer rein geschäftlichen Beurteilung beschließen, ob ein solches Register gemacht werden kann.“

Im Auftrage des Vereinsvorstandes beabsichtigt demnach die unterzeichnete Redaktion, ein Generalregister für die Jahrgänge 1888 bis 1907 (Band 1—20) der Zeitschrift für angewandte Chemie, sowie für den einen Jahrgang 1887 der Zeitschrift für die chemische Industrie ausarbeiten zu lassen und herauszugeben, falls sich eine hinreichende Zahl von Abnehmern dafür findet.

Das Generalregister wird gegen 1000 Seiten des Formats der Zeitschrift umfassen und den Subskribenten zum Preise von 25 Mark bis spätestens am 1. April 1910 übersandt werden.

Nach Schluß der Subskription wird das Generalregister nur durch den Buchhandel zum Preise von 36 Mark zu beziehen sein.

Die Herstellung des Registers kann nur in Angriff genommen werden, falls bis zum 1. Januar 1909 mindestens 500 feste Bestellungen eingehen.

Wir bitten die Leser unserer Zeitschrift, von der diesem Heft beiliegenden Bestellkarte Gebrauch zu machen. Das Ergebnis der Subskription werden wir den Bestellern anfangs des Jahres 1909 mitteilen.

### Die Redaktion der Zeitschrift für angewandte Chemie.

Prof. Dr. B. Rassow.

### Zur Frage der Bildung von Alkohol aus cellulosehaltigen Stoffen.

Von Dr.-Ing. THEO KOERNER.

(Aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden. Mitgeteilt von E. v. Meyer.)

(Eingeg. d. 12./10. 1908.)

Der Gedanke und das Bestreben, aus Holz Alkohol zu gewinnen durch Hydrolyse, das heißt Umwandlung in Traubenzucker und nachherige Vergärung, ist älter, als man annehmen sollte. Bereits im Jahre 1819 findet sich in Gilberts Annalen der Physik (63, 348) und Ann. Chim. (12, 172) eine Abhandlung: „Über die Verwandlung des Holzstoffes mittels Schwefelsäure in Gummi, Zucker, und eine eigentümliche Säure, und mittels Kali in Ulmine“, entdeckt von H. Braconnot. Diese Arbeit wurde vom Verf., der Professor in Nancy war, am 4. November 1819 der französischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt. Ein Jahr später wurde sie im Dingl. Journ. (1, 312) abgedruckt.

Braconnot führt aus, daß sich die alten Chemiker mit der Ansicht begnügt hätten, Schwefelsäure wirke verkohlend auf Pflanzensäuren ein.

Unter den neueren Chemikern habe Berthollet, später Fourcroy und Vauquelin sich bemüht, diese Erscheinungen weiter aufzuklären. Er sei nun zu anderen Resultaten gelangt, und zwar habe er beim Behandeln mit kalter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,827 (91,5%) eine starke Erhitzung unter Entweichen von schwefliger Säure beobachtet. Beim Verdünnen, Abfiltrieren und Neutralisieren mit Kalkcarbonat habe sich eine gummiartige Masse ausgeschieden. Erhitze man nun diese gummiartige Substanz mit verdünnter Schwefelsäure, so entstehe Zucker. Dieser sei auskristallisierbar und vergärbar gewesen.

Die Entdeckung erregte Aufsehen, und es wurden große Hoffnungen an ihre technische Ausführung geknüpft. Schon 1820 findet sich eine weitere Abhandlung über diesen Gegenstand von Vogel, der ähnliches wie Braconnot fand

und seine Versuche auf Papier, Baumwolle, Stroh, Kork und alte Manuskripte ausdehnte.

1854 lenkt Arnould wieder das allgemeine Interesse auf das Verfahren durch eine Abhandlung im Dingl. Journ. (134, 219). Er hofft durch die Einführung der Alkoholgewinnung aus Holz einen großen Teil des Getreides wieder seiner ursprünglichen Verwertung zuzuführen. Nach seinen Angaben hat er 80—90% von bestimmten Hölzern in lösliche Produkte verwandeln können durch Anwenden von 110 Teilen konzentrierter Schwefelsäure auf 100 Teile Holz. Melson schreibt 1855 in „Génie industriel“ über das Vermindern der Konzentration der angewendeten Schwefelsäure auf 3—5% und wendet das Verfahren hauptsächlich auf Fabrikationsrückstände an. Er ist der erste, der im Autoklaven arbeitete und Temperaturen bis zu 180° anwendete.

Auf eine Anregung des polytechnischen Vereins zu München beschäftigte sich 1855 Pettenkofer mit diesem Thema und veröffentlichte seine Resultate im Bayr. Kunst- und Gewerbeblatt 1855 (S. 136). Er führte dort vergleichende Rechnungen zwischen Brennereiverfahren und Holzhydrolyse aus, die zum Nachteil der letzteren ausfielen. Tribouillet versuchte schon 1854, die konzentrierte Schwefelsäure der verzuckerten Holzlösung anderweitig auszunutzen, indem er die Aufschlüsse zur Zersetzung der Kalkseifen der Stearinkerzenfabrikation verwendete.

1855 wurde unter der Leitung des Chemikers Pelouze in Paris eine Fabrik zur Bereitung von Weingeist aus Holzfaser gegründet. Sie scheint aber nicht lange existiert zu haben; denn nur noch einmal (1859) finden wir einen Hinweis durch eine von Pelouze veröffentlichte Abhandlung (Dingl. Journ. 150, 394), die nichts wesentlich Neues bringt.

Außer dieser Fabrik sollte nach Varenntrappe (Dingl. Journ. 181, 233) noch eine fabrikmäßige Ausübung der Weingeistbereitung aus Holz in Genf versucht werden, die neben Papierstoff aus den inkrustierenden Substanzen „große Mengen“ Alkohol zu gewinnen gedachte.

1867 erschienen Versuche von Payne über die Cellulose. Sie gehen auch von der Papierstoffdarstellung aus, indem aus den ligninhaltigen Ablaugen als Nebenprodukt Alkohol erhalten werden soll. Dr. J. Matthew will aus Torf vergärbare Dextrose gewinnen.

Am 2./12. 1894 patentierte man (D. R. P. 92079) in Deutschland dem Chemiker Simonsen aus Christiania ein Verfahren zur schnellen Verzuckerung cellulosehaltiger Materialien mit Hilfe von 0,4—0,8%igen Säuren bei 7 Atm. Druck und darüber. Der Prozeß soll in 10—30 Minuten beendet sein. Simonsen gewann aus 1 kg Holz 60 g Alkohol, also eine gegenüber früheren Angaben recht bescheidene Ausbeute.

Im Frühjahr 1898 wurde eine längere Arbeit des eben erwähnten Erfinders in Deutschland bekannt. Sie wurde von dem polytechnischen Vereine zu Christiania mit der goldenen Medaille belohnt und durch diese Zeitschrift (11, 195 [1898]) verbreitet. Simonsen stellte Versuche über den Einfluß des Druckes, der Wassermengen, der Inversionszeit und der Säuremengen bei der Inversion cellulosehaltiger Materialien an. Er gelangte bei Anwendung von

Sulfitcellulose zu Zuckerausbeuten von 45%, er hält aber höhere Ausbeuten für ausgeschlossen, da die hohe Temperatur bei der Inversion der Cellulose eine teilweise Zersetzung des gebildeten Zuckers bewirke. Leider bestimmte er die Zuckermengen mit Fehlingscher Lösung und versuchte nur an einem Beispiel den Nachweis zu führen, daß aller durch Fehlingsche Lösung bestimmte Zucker vergärbar sei. Bei den Versuchen mit Sägespänen findet er die vorteilhafteste Ausbeute bei 1/4stündigem Erhitzen von 100 g Sägespänen mit 500 ccm 0,5%iger Schwefelsäure unter 9 Atm. Druck. Die Vergärungsversuche des erhaltenen Zuckers führten nur bei wenigen Versuchen zu positiven Resultaten. Hier wurde als Höchstausbeute aus 100 g Sägespänen 6,5 ccm (d. s. 5,1 g) absoluter Alkohol erhalten.

Er kommt zu dem Schluß, daß Holz sich wider Erwarten leichter als Cellulose invertieren lasse; und die Versuche scheinen die Annahme zu bestätigen, daß der entstandene Zucker der Cellulose des Holzes entstamme, da bei Sägespänen die Zuckerausbeute der aus Cellulose des Holzes zu erhaltenen entspricht.

Am 15. Februar 1899 wurde dem Dr. Alexander Classen aus Aachen das erste Patent auf ein Holzverzuckerungsverfahren erteilt (D. R. P. 118 868). Es besteht in starkem Pressen eines Gemisches von Sägespänen und Schwefelsäure von 57° Bé. Die Masse erhitzt sich von selbst, wird dann zerkleinert und mit Wasser gekocht. Ein Verfahren (D. R. P. 118 540), die Ausbeute bei der Holzinversion durch Kochen mit schwefliger Säure und Schwefelsäure oder nur schwefliger Säure, und durch nachherige Oxydation derselben zu Schwefelsäure, zu erhöhen, wurde ihm am 24./9. 1899 geschützt. Hieran schließen sich drei Patente vom 12./5. 1900 (D. R. P. 118 542, 118 543, 118 544). Das erste besagt, daß man die Holzsubstanzen mit Chlorwasser im Autoklaven erhitzt und dann schweflige Säure zur Bildung von Schwefelsäure einführe. Das zweite Patent will die Ausbeute an Zucker dadurch erhöhen, daß man das Rohmaterial mit schwefliger Säure erhitzt und dann zur Bildung von Schwefelsäure Chlor einleitet. Das dritte Patent besteht darin, daß man erst die Sägespäne mit schwefliger Säure erhitzt und zu deren Umwandlung in Schwefelsäure Luft oder Sauerstoff einführt. Die Einführung der schwefligen Säure, der Chlors und der Luft oder des Sauerstoffs soll nach allen drei Patenten bei 120—125° erfolgen. — In einem Patent vom 17./10. 1900 (D. R. P. 121 869) wird Classen die Behandlung des Holzes mit Schwefelsäureanhydrid dämpfen patentiert. Zu diesem wird im Zusatzpatent 123 911 vom 17./10. 1900 auch auf das nachherige Erhitzen auf 125—135° Anspruch erhoben.

Während Classen durch Zusatz von schwefliger Säure eine Erhöhung der Ausbeute erzielen will, suchen Gentzen und Dr. Roth (D. R. P. 147 844a vom 26./5. 1901) im Ozon das die Ausbeute erhöhende Agens. Der Zusatz von Ozon soll einerseits die Ligninsubstanzen zu vergärbaren Produkten oxydieren, andererseits die die Gärung hindernden Stoffe durch Oxydation ausscheiden. Nach den Angaben der Patentschrift erhält man bei Anwendung von Ozon aus 100 kg Kiefernholz 34 kg vergärbare Dextrose und aus 100 kg Fichtenholz

sogar 40 kg. Man arbeitet mit 3—4%iger Schwefel- oder Salzsäure und bei einem Drucke bis zu 20 Atm. Die Dauer des Prozesses liegt zwischen 10 bis 30 Minuten.

Am 4./9. 1904 sprach der Dipl.-Ing. Reifeischedt in einer Versammlung des Bezirkvereins Sachsen-Anhalt über die Gewinnung von Alkohol aus Holzabfällen. Er hat durch Versuche die Simonschen Zahlen und einzelne andere Arbeiten, z. B. das Patent von Clasen nachgeprüft. Er kommt im Gegensatz zu Payne und übereinstimmend mit Simonsen zu der Überzeugung, daß der Alkohol nur aus Cellulose stamme, und das Lignin bei der Holzverzuckerung eher störend als fördernd wirke. Er findet dann, daß bei den Clasen-schen Patenten am besten 8,5—9,5%ige schweflige Säure angewendet wird und die günstigste Versuchsdauer 1 Stunde sei; die günstigste Temperatur liege zwischen 140—150° bei 4—5 Atm.

Im Jahre 1905 (8./6.) wurde dem Kaufmann Arnobörnen aus Wien in England ein Patent für die Darstellung von Zucker aus cellulosehaltigen Materialien erteilt. Es behandelte die Rohmaterialien mit 5%igen Lösungen von Ätzalkalien bei 30—40°, wobei ein Teil der Bestandteile, die er „amyloidartig“ nennt, in Lösung geht. Durch Kochen der abfiltrierten Laugen sollen die „amyloidartigen“ Bestandteile in Zucker übergehen.

Werfen wir noch einen Rückblick auf das Gesagte, so finden wir, daß die Angaben über die Ausbeute an Zucker und Alkohol sehr auseinandergehen. Die höchsten Angaben sind in der ältesten Literatur verzeichnet; so will Bracqnot 1817 aus 20,4 g Leinwand 23,3 g Zucker gewonnen haben. Oft beschränkte man sich bei den Ausbeuteangaben auf den Ausdruck „große Mengen“ Zucker. Arnould fand 1854 noch aus 100 g Holz 110 g Zucker. Später treten auch Angaben über die Alkoholausbeute auf, doch sind diese schon bedeutend kleiner; so fand Bassett aus 100 g Holz 32 ccm Alkohol, Ludwig 36,6 g (ca. 41 ccm) Alkohol. 1867 stellte Payne aus 100 g Holz 21,3 g Zucker dar und Ende 1898 Simonsen 60 g Alkohol aus 1 kg Holz.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, wie oft man sich schon mit der Verzuckerung der Cellulose beschäftigt hat, und die großen Unterschiede, die in den Ausbeuten enthalten wurden, zeugen von der Unkenntnis der wichtigsten Einflüsse. Die einzige Übereinstimmung wurde wohl von Simonsen und von Reifeischedt erzielt, die beide aus 100 g Holz ca. 6 g Alkohol erhielten, eine Ausbeute, die auch durch die vorliegende Arbeit bestätigt wird. Die Verschiedenheit und wohl besonders die Unvollständigkeit der Abhandlungen erschweren natürlich die Ausführung solcher Versuche und die Nachprüfung der Angaben bedeutend.

Die Anordnung meiner Versuche war im allgemeinen folgende. Das Rohmaterial (Holzsägespäne, Sulfitecellulose von Hösch in Heidenau und Strohstoff von Dietrich in Weißenfels) wurde, je und jeden Versuchen entsprechend, kürzere oder längere Zeit mit verdünnter oder konzentrierterer Schwefelsäure, teils mit, teils ohne Zusatz in einem ca. 2 l fassenden Autoklav erhitzt. Der Autoklav war aus Kupfer mit Blei ausgefüllt und von der ihn erhitzenden Glasflamme durch eine Luftsicht ge-

schiützt, so daß die Bunsenflamme keine direkte Zersetzung der eingeschlossenen Substanzen bewirken konnte. Oft wurde auch im Wasserbade gearbeitet. Nach Beendigung der Kochung wurde die saure Flüssigkeit vom festen Rückstand abfiltriert und die ersten 500 ccm zur weiteren Verarbeitung verwendet. Das Filtrat war nach der Art der Ausgangsmaterialien verschieden gefärbt, vom dunklen Rotbraun bis zum hellen Orange. So sahen Filtrate von Holzeinschlüssen rotbraun aus, diejenigen von Sulfitecellulose rot und Ansätze mit Strohstoff schön rotgelb. In saurer Lösung stehen gelassen, schieden sich nach einiger Zeit noch den Rückständen ähnliche Massen aus. Durch Alkalien wurden die Lösungen dunkel gefärbt, die von Sägespäne herührenden dunkler als die aus Sulfitecellulose stammenden und diese wieder dunkler als diejenigen aus Strohstoff. Bei den ersten Versuchen wurde der Zuckergehalt mit Fehlingscher Lösung durch Wägung des zu Kupferoxyd oxydierten Kupferoxyds bestimmt. Es stellte sich aber bald heraus, daß der aus dieser Zuckermenge berechnete Alkohol nicht in allen Fällen dem durch Gärung gewonnenen gleich kam, wie dies Simonsen (diese Z. 11, 225 [1898]) annimmt, da sich zwei hierüber angestellte Versuche wie 21,6 : 20,0 verhielten, also nur 8% Unterschied ergaben und man beim Brennereiverfahren mit 10—20% Verlust rechnen muß.

So fand ich z. B. ziemlich übereinstimmende Werte (jedenfalls innerhalb der Verlustgrenzen der Brennerei) bei folgenden Versuchen:

Sägespäne mit 0,5%iger Schwefelsäure invertiert (Nr. 1):

Alkohol aus Zuckerreduktion berechnet . . . . . 5,21 g  
durch direkte Gärung erhalten . . . . . 5,21 g

Sägespäne mit 0,5%iger Schwefelsäure invertiert nach vorherigem Behandeln mit Wasserdämpfen (Nr. 3):

aus der Zuckerreduktion berechnet . . . . . 7,39 g  
direkt durch Gärung erhalten . . . . . 6,83 g

Sulfitecellulose mit 0,5%iger Schwefelsäure unter Zusatz von 2% Wasserstoffsuperoxyd (Nr. 14) invertiert:

aus der Reduktionszahl berechnet . . . . . 16,08 g  
direkt durch Gärung . . . . . 14,64 g

Strohstoff mit 0,5%iger Schwefelsäure unter Zusatz von 2% Wasserstoffsuperoxyd invertiert (Nr. 15):

aus der durch Reduktion bestimmten

Zuckermenge berechnet . . . . . 8,51 g  
direkt durch Vergärung . . . . . 8,36 g

Im Gegensatz zu diesen stehen Bestimmungen, wo die Differenzen zum Teil sehr bedeutende sind:

(Nr. 2.) Beim Zusatz von SO<sub>2</sub> zum Einschluß des Versuches Nr. 1 ergab die aus dem Zuckerwert berechnete

Alkoholmenge 2,43 g statt 1,74 g (Nr. 2), durch Vergärung erhalten, und

Alkoholmenge 9,56 g statt 5,52 g (Nr. 6), durch Vergärung erhalten.

Der Versuch 8, in dem Sulfitecellulose einfach mit 0,5%iger Schwefelsäure bei 8 Atm. gekocht wurde, lieferte eine Flüssigkeit, deren Alkoholaus-

beute nach der Methode mit Fehling'scher Lösung 10,94 sein sollte, und die bei der Vergärung nur 8,43 ergab. Ebenso erhielt ich beim Invertieren von Strohstoff mit 0,5%iger Schwefelsäure

8,52 g aus dem Zuckergehalt statt  
5,4 g bei direkter Vergärung.

Diese Fehler röhren von anderen reduzierenden Substanzen her, die nicht vergärbarer Zucker sind; so konnten im Versuche Nr. 11 einmal größere Mengen eines Aldehyds mit schwefliger Fuchsinlösung nachgewiesen werden, die sich durch Rotfärbung von Sesamöl als Furfurol erwiesen. In diesem Versuche betrug die Alkoholmenge, aus dem durch Fehling'sche Lösung bestimmten Zuckergehalte berechnet, 7,66 g, während durch Gärung nur 2,12 g Alkohol erhalten wurden. Auch Simon will (diese Z. 8, 196 [1895]) Geruch von Furfurol beobachtet haben.

Aus diesen Gründen wurde in allen Versuchen der Alkohol durch Vergärung direkt bestimmt, und zwar auf folgende Weise: Ein Teil des auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllten Filtrats wurde mit kohlensaurem Kalke neutralisiert, vom Rückstande abfiltriert, mit wenigen Tropfen Phosphorsäure versetzt und mit Hefe bei 25—30° während zwei bis drei Tagen vergoren. Die vergorene Flüssigkeit wurde von der Hefe getrennt und nach Zusatz von wenig Tannin abdestilliert. Nachdem ungefähr ein Drittel übergegangen war, wurde die Destillation eingestellt, das Destillat zur Abstumpfung etwa gebildeter Essigsäure mit wenig kohlensaurem Kalke versetzt und noch ein bis mehrere Male (nach Bedarf) destilliert. Das spezif. Gewicht der erhaltenen, Alkohol enthaltenden Flüssigkeit wurde stets bei gleicher Temperatur mit dem Pyknometer bestimmt.

#### 1. Vergleichende Versuche über die Verzuckerung von Sägespänen, Strohstoff und Sulfitecellulose mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Frage, ob der durch Hydrolyse aus Holz entstandene Zucker der Cellulose allein entstamme, oder ob auch die Ligninsubstanzen daran Anteil haben, ist vielfach erörtert worden. So nahm z. B. 1867 Payen an, daß der Zucker aus dem Lignin entstehe, und die Cellulose nicht angegriffen werde, da er im Großen aus Holz mit Salzsäure reine Cellulose für die Papierfabrikation erhalten wollte, und die inkrustierenden Substanzen dabei in Zucker überzuführen gedachte. Daß reine Cellulose mit Schwefelsäure hydrolysierbar ist, steht heute fest, und nur die Frage, ob auch Lignin in Zucker überführbar sei, ist noch zu beantworten. So scheint das Lignin nach den Versuchen von Lindsey keine Beziehungen zu Hexose zu haben, da es nicht gelang, aus der Holzflüssigkeit (Sulfitlauge) Lävulinsäure zu erhalten, die sehr leicht aus den Kohlehydraten entsteht. Würde man Lignin bestimmt als kein Kohlehydrat erkennen, so würde auch seine Inversion so gut wie ausgeschlossen sein. — Aus Simonsen's Versuchen kommt man zu der Überzeugung, daß der bei der Inversion entstandene Zucker allein der Cellulose entstammt, da aus Holz 20% Zucker, aus Cellulose 45% Zucker erhalten wurden, und bei Annahme, daß Holz 50% Cellulose enthält, der aus

dem Holze gewonnene Zucker ungefähr dem aus der Cellulose des Holzes allein zu erhaltenen entspräche. Da die Simonsen'schen Bestimmungen mit Fehling'scher Lösung ausgeführt wurden, und diese Methode, wie bereits gezeigt, nicht einwandfrei ist, so wurden mehrere Versuche mit Holzsägespänen, Sulfitecellulose und Strohstoff unter den gleichen Bedingungen ausgeführt, indem je 40 g in 500 ccm 1/2%iger Schwefelsäure während zwei Stunden 6—8 Atm. erhitzt und dann, wie bereits oben erwähnt, weiter verarbeitet wurden. Die Ausbeuten an Alkohol waren folgende:

Holzsägespäne	Sulfitecellulose	Strohstoff
5,21%	13,69%	9,56%
6,83%	11,97%	
Mittel 6,02%	12,83%	9,56%

Die höchste Ausbeute lieferte die Sulfitecellulose mit 12,83 g Alkohol im Durchschnitt auf 100 g trockenes Ausgangsmaterial. Es ist das ungefähr das Doppelte des Ausbeutewertes für Sägespäne. Nimmt man die Sägespäne mit 50% Cellulose an, so würde der aus den Sägespänen erhaltene Alkohol dem aus der Cellulose des Holzes allein zu erhaltenen entsprechen. Die Versuche bestätigten die Simonsen'schen Angaben und befestigten die Ansicht, daß der Zucker allein der Cellulose entstamme und das Lignin nicht in Zucker überführbar ist.

Um auf diesen Punkt genauer eingehen zu können, wurden Bestimmungen des Cellulosegehaltes ausgeführt, und zwar für Holz und Sulfitecellulose nach der Methode von Fremy und Terreil (Anal. Chem. 7, 282). Das Aufschließen geschieht hier durch 36stündiges Stehenlassen in Chlorwasser. Darauf wird der Rückstand mit Pottasche ausgekocht, die nun die Nichtcellulosesubstanzen leicht lösen soll. Zum Schluß wäscht man noch mit verdünnter Säure aus und trocknet bei 136°; durch Wägen in einer Platinenschale, Glühen und Zurückwägen wird die Cellulose bestimmt.

Es wurden nach dieser Methode aus 0,8804 g trockenem Holz 0,4387 g Cellulose erhalten, und aus 0,8749 g 0,4224 g, was 49,83 und 48,28% entsprechen würde. Noch weniger gut stimmen die Werte für Sulfitecellulose unter sich überein. Aus 0,9386 g und 0,9617 g Sulfitecellulose wurden 0,7845 g Cellulose erhalten, d. s. 83,598 und 79,693%.

Der Gehalt des Strohstoffs an Cellulose wurde nach dem Verfahren von Henneberg und Wender (Elsner, Praxis des Chemikers bei der Untersuchung von Nahrungsmitteln, S. 44) bestimmt. Die Methode wird vielfach in der Nahrungsmittelchemie zur Bestimmung der „Rohfaser“ angewendet, eignet sich aber nicht für Holz, da das Holz scheinbar nicht fein genug verteilt war. Der Strohstoff wurde beim Kochen zu einer feinen schleimigen Masse, und die Resultate waren folgende:

Angewandte Substanz . . . . .	2,6396 g	3,3728 g
Differenz der bei 105° gewogenen Cellulose und ihrem Glührückstand . . . . .	1,8241 g	2,3167 g
in % also . . . . .	69,18	und 68,69

Stellt man die Cellulosezahlen den Ausbeuten gegenüber, so findet man folgendes:

	% an Cellulose	Alkohol- ausbeute
Holz . . . . .	49,05	6,02 ( 6,02)
Sulfitecellulose . . . . .	81,64	12,83 (10,02)
Strohstoff . . . . .	68,90	9,56 ( 8,46)

Die Zahlen verhalten sich oberflächlich proportional. Für Sulfitecellulose und Strohstoff kann man die zu erwartenden Zahlen der Ausbeuten aus den Cellulosegehalten und den Alkoholausbeuten des Holzes berechnen. Die Zahlen sind in Klammern beigefügt. Die Übereinstimmung ist eine sehr schlechte. Der Grund, daß die Ausbeuten in Wirklichkeit größer sind, dürfte auf die schlechte Methode der Cellulosebestimmung zurückzuführen sein, die zu niedrige Werte liefert.

## II. Versuche über die Wirkung der schwefligen Säure bei der Verzuckerung des Holzes.

Es wird vielfach angenommen, daß die schweflige Säure einen günstigen Einfluß auf die Ausbeute an Zucker bei der Holzverzuckerung ausübt. Die älteste Notiz in dieser Hinsicht ist wohl das amerikanische Patent 654 518 (Chem.-Ztg. 24, 693 [1900]). Über die Wirksamkeit der schwefligen Säure findet man in der Literatur zweierlei Auffassungen:

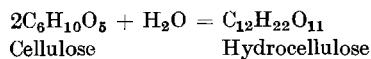
1. Man will die schweflige Säure als die bei der Inversion nötige Säure verwenden (Allgem. Chemikerzeitung 5, 646 und Classen, D. R. P. 130 980).

2. Man will durch eine Vorbehandlung mit schwefriger Säure eine leichtere Angreifbarkeit des Materials erzielen und durch Oxydation zu Schwefelsäure mittels Luft, Sauerstoff oder Chlor die für die Inversion nötige Säure schaffen. In dieser Richtung bewegen sich die Patente von Classen: D. R. P. 118 540, 118 543, 118 544.

Zuerst wurden darum zweimal je 40 g Sägespäne einer Vorbehandlung mit 2%igem SO<sub>2</sub>-Wasser während zwei Stunden bei 6—7 Atm. unterworfen und darauf mit 0,5% Schwefelsäure bei demselben Drucke gekocht. Die weitere Verarbeitung geschah, wie oben erwähnt, und ergab auf 100 g trockne Sägespäne 4,16 g und 5,52 g Alkohol. Hieraus geht hervor, daß eine Vorbehandlung mit SO<sub>2</sub> die Ausbeute an Alkohol nicht vermehrt, eher vermindert, da ohne SO<sub>2</sub>-Zusatz 6,02 g erhalten wurden.

## III. Versuche über die Wirkung von Oxydationsmitteln bei der Holzverzuckerung.

Die Hydrocellulose, deren Formel wir als C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> (C. 75, I, 933) annehmen wollen, können wir unter Zugrundelegen der einfachsten Celluloseformel uns aus zwei Molekülen Cellulose durch Aufnahme von einem Molekül Wasser entstanden denken:



Der Kohlenstoffgehalt sinkt dabei von 44,44 auf 42,11%, während der Sauerstoffgehalt von 49,39 auf 51,46 und der Wasserstoff von 6,17 auf 6,34%

steigt. Es lag nun der Gedanke nahe, daß die Hydrocellulose viel leichter in Zucker überführbar sei, als die Cellulose, da sie nach ihrer Zusammensetzung dem Zucker schon um ein Molekül Wasser näher steht, als die Cellulose. — Die Hydrocellulose wurde nach der Vorschrift von U. l. z e r (Fischer-Wagner, Jahresber. der Chemischen Technologie 1905, II, 192) dargestellt.

Mit 40 g dieser Hydrocellulose wurde eine Kochung mit 500 ccm 0,5%iger Schwefelsäure während ca. 3 Stunden auf 153—160,5° ausgeführt. Die weitere Aufarbeitung geschah, wie eben angeführt, und es wurden aus 100 g trockener Hydrocellulose 17,95 g Alkohol erhalten.

Die Zahl ist die höchste von mir erhaltene Ausbeute.

Es wurden erhalten als Mittelwerte aus:

Holz . . . . .	6,02%	Alkohol
Strohstoff . . . . .	9,56%	"
Sulfitecellulose . . . . .	12,83%	"
Hydrocellulose . . . . .	17,95%	"

Nun wurde versucht, durch Zusatz von Oxydationsmitteln aus den Ausgangsmaterialien vorübergehend der Hydrocellulose ähnliche Substanzen zu erzielen, die analog der guten Ausbeute der reinen Hydrocellulose die Ausbeute erhöhen müßten. Der Zusatz von Oxydationsmitteln zur Hydrocellulose verminderte die Ausbeute, so z. B. bei Zusatz von 2%igem Wasserstoffsuperoxyd auf 11,12%, bei Chromsäure sogar auf 3,95%.

## A. Zusätze von Wasserstoffsuperoxyd zu Einschlüssen von cellulosehaltigen Substanzen und 0,5%iger Schwefelsäure.

Es wurden in drei Ansätzen je 40 g Sägespäne, Sulfitecellulose, Strohstoff mit 500 ccm 2%igem Wasserstoffsuperoxyd und 2,5 g konzentrierter Schwefelsäure (so daß also eine 0,5%ige Säure vorhanden war), während drei Stunden bei 7,4—9 Atm. auf 163—166° erhitzt.

Nach dem Öffnen wurde noch einige Minuten gekocht und dann, wie oben angegeben, weiter gearbeitet: es ergaben sich folgende erhöhte Ausbeuten:

	bei Invertierung ohne Zusatz	Zusatz von 2%igem H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Holz . . . . .	6,02	9,05 u. 10,76
Sulfitecellulose . . . . .	12,38	14,64
Strohstoff . . . . .	9,56	10,26

Bei Holz ist die Erhöhung, die durch Wasserstoffsuperoxydzusatz bewirkt wird, am größten, bei Strohstoff am geringsten.

## B. Versuche mit chromsaurem Kalium als Oxydationsmittel.

Da dieselbe Sauerstoffmenge, wie bei den Versuchen mit Wasserstoffsuperoxyd angewendet werden sollte, so setzte ich jedem Ansatz 28,8 g bichromsaures Kalium und 38,4 g Schwefelsäure zu (500 ccm 2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> enthält 10 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder 4,7 g aktiven Sauerstoff; dieselbe Menge liefert genannte Menge bichromsaures Kalium).

Die schädliche Wirkung der Chromverbindungen auf die Hefe wurde durch Fällen mit Kalk vor der Vergärung aufgehoben.

Je 40 g Sägespäne, Sulfitecellulose oder Strohstoff wurden unter gleichen Verhältnissen während 3 Stunden auf 7,4—8,7 Atm. erhitzt. Nach dem Öffnen wurde die hellgrüne Lösung, wie oben erwähnt, weiter verarbeitet.

Die Ausbeuten stellten sich bei Invertierung

	mit Zusatz von bichromsaurem Kalium und Schwefelsäure	ohne Zusatz
Holz . . . . .	6,02	3,23
Sulfitecellulose . . . . .	12,38	2,34
Strohstoff . . . . .	9,56	3,23 .

Die Einwirkung von Kaliumbichromat verminderte nach vorstehenden Versuchen die Alkoholausbeute erheblich.

#### C. Versuche mit Kaliumpersulfat als Oxydationsmittel.

Das Kaliumpersulfat liefert beim Zerfall nach der Formel:



also 270 g Kaliumpersulfat 32 g aktiven Sauerstoff. Um nun die gleiche Menge aktiven Sauerstoffs wie bei den Versuchen mit Wasserstoffsuperoxyd und chromsaurem Kalium zu erhalten, waren 40,7 g Kaliumpersulfat notwendig.

Es wurden parallele Versuche mit je 40 g Holzsägespänen, Sulfitecellulose und Strohstoff ausgeführt, die als Ausbeuten untenstehende Zahlen berechnen ließen.

	bei Einschluß ohne Zusatz	bei Zusatz v. Kalium- persulfat
Holz . . . . .	6,02	4,22
Sulfitecellulose . . . . .	12,38	7,32
Strohstoff . . . . .	9,56	2,57

Nach Zusatz von Kaliumpersulfat sank also die Ausbeute bei der Verzuckerung der angewendeten cellulosehaltigen Rohmaterialien erheblich.

#### D. Zusatz von Ozon zu den Einschlüssen bei der Holzverzuckerung.

Von Dr. Roth und R. Gentzen wurde zur Erhöhung der Zuckerausbeute bei der Verzuckerung der Sägespäne Ozon als Oxydationsmittel vorgeschlagen und das Verfahren durch D. R. P. 147 844a geschützt. In der Patentschrift wird ausdrücklich erwähnt, daß das Ozon die Oxydation des Lignins in Zucker bewirke und gleichzeitig die gärungshindrenden Stoffe durch Oxydation ausscheide. Auffallend ist die Behauptung, daß die inkrustierenden Körper den Kohlehydraten sehr nahe stehen, während J. B. Lindsey (Inaugural-Dissertation, Göttingen 1891) ausdrücklich erwähnt, daß er aus den ligninreichen Sulfitlegumen der Sulfitecellulosefabriken nur geringe Mengen von Lävulinsäure erhalten habe und nach den Untersuchungen von Wehner (Lieb. Ann. 243, 333) die Entstehung der Lävulinsäure ein unzweifelhaftes Zeichen für die Gegenwart von Kohlehydraten ist. Dem Patente nach wird das Ozon unter 3—4 Atm. Druck während 10—30 Minuten dem Rohmaterial zugeführt und dann mit 3%iger Schwefelsäure gekocht. Angaben über Konzentration des Ozons fehlen vollständig; ebenfalls sind die Angaben über die Ausführung des Prozesses sehr mangelhaft. Es finden sich nur einige

Notizen über Ausbeute, z. B. sollen aus 100 kg Kiefernholz 34 kg vergärbare Dextrose zu erhalten sein; das sind bei einem Gehalt von 50% Cellulose 61,2% Ausbeute, bei Fichtenholz und Stroh sind sie noch höher angegeben.

Es wurden von mir zuerst zwei Versuche mit beliebigem Ozongehalt ausgeführt bei einer Einwirkungsduer von 25—30 Minuten. Der erste Prozeß wurde in der Wärme, der letztere in der Kälte ausgeführt. Die Einleitung des Ozons geschah bei gewöhnlichem Drucke, da mir Apparate zur Überwindung von 2—4 Atm. nicht zur Verfügung standen. Die Alkoholausbeute war im ersteren Falle 1,5 g aus 100 g trocknen Sägespänen und im zweiten Versuche 4,1 g; also stets geringer als bei einfaches Kochen mit Schwefelsäure.

Der folgende Versuch schließt sich an das Patent näher an, 40 g Sägespäne mit 15% Wassergehalt wurden 20 Minuten einem 2%igen Ozonstrom ausgesetzt, darauf in 3%iger Schwefelsäure während 1 Stunde auf 4—5 Atm. erhitzt. 200 ccm des auf 600 ccm aufgefüllten Filtrats ergaben bei der Vergärung 105 ccm alkoholisches Destillat vom spez. Gew. 0,99903, woraus sich auf 100 g trocknes Holz 4,72 Alkohol berechnen.

Zwei Versuche wurden mit 6%igem Ozon während 2 $\frac{1}{4}$  Stunde ausgeführt. Die Sägespäne waren mit der dreifachen Menge Wasser befeuchtet und in ein U-Rohr gefüllt, so daß der Ozonstrom darüber hinweggeleitet wurde.

Zwei weitere Versuche mit 0,7% Ozon wurden bei der Einwirkungsduer von 10' und 30' ausgeführt. Ein anderer mit 1,8% Ozon bei einstündiger Einwirkung. Die Resultate sind in untenstehender Tabelle veranschaulicht.

Leider wurde für die Darstellung des Ozons erst nach mehrfachem Wechseln ein halbwegs brauchbarer Apparat in der Berthelotschen Röhre gefunden, aber auch hier war eine vollständige Gleichmäßigkeit des Ozonstromes nicht zu erzielen, so daß die Bestimmungen der O<sub>3</sub>-Mengen sehr ungenau ausfielen; aber schon im Vergleich mit diesen Werten ist deutlich zu erkennen, daß die Zuckermenge bei steigender Ozonmenge abnimmt.

Betrachten wir folgende Versuche:

Nr.	Dauer der O <sub>3</sub> - Einwirkung	Verbrauchter O <sub>2</sub> in Litern	% O <sub>3</sub>	also O <sub>3</sub>	Alkohol aus 100 g Holz
51	10'	2	0,7	14 ccm	6,61
45	20'	4	2,0	80 ccm	4,7
53	30'	7	0,7	49 ccm	5,78
55	60'	13	1,8	234 ccm	0,6
47	135'	35	5,5	1925 ccm	0,35

Aus diesen Zahlen ist zu erkennen, wie die Alkoholausbeute sich proportional der Ozonmenge verringert. Ein Teil des Ozons wird durch die Wärme, bei der die Einleitung erfolgt ist, zerstört worden sein, aber trotzdem ist noch sehr deutlich die ungünstige Einwirkung des Ozons zu erkennen. Nach 10 Minuten (51) war bei einem 0,7%igen Ozonstrom und 50° noch keine schädliche Einwirkung zu verzeichnen. Die Ausbeute fiel aber schon bei 30 Minuten Dauer des 0,7%igen Ozonstroms. Bei Anwendung des stärkeren 2%igen Ozonstromes ist

schon nach 20 Minuten eine bedeutend größere Differenz zu ersehen, da die Menge Ozon auf 80 ccm angestiegen ist. Analog dem Steigen der Ozonmenge fällt die Alkoholausbeute bis auf 0,35 g für 100 g Holz. — Um festzustellen, wie die O<sub>3</sub>-Einwirkung auf Sulfitecellulose wirke, wurde folgender Versuch angesetzt.

40 g Sulfitecellulose von 9,5% Wassergehalt wurden mit 150 ccm Wasser benetzt und während einer Stunde einem Ozonstrom von 1,81% O<sub>3</sub> ausgesetzt, bei einer Wasserbadtemperatur von 39°. Darauf wurde die Sulfitecellulose während einer Stunde bei 155—160° mit 300 ccm 3%iger Schwefelsäure gekocht. Die Vergärung lieferte so wenig Alkohol, daß sich auf 100 g trockne Sulfitecellulose 1,42 g Alkohol berechnet.

Das Ozon wirkt also auch bei Sulfitecellulosekochung schädlich.

#### Zusammenfassung der gewonnenen Ergebnisse.

Bei den vergleichenden Versuchen über die Verzuckerung cellulosehaltiger Rohmaterialien, des Holzes, des Sauerstoffs und der Sulfitecellulose wurde die von Simonsen angegebene Ausbeute von 6 g Alkohol aus 100 g trockenem Holze durch zwei Versuche bestätigt. Die größte Ausbeute an Alkohol ergab die prozentual den höchsten Cellulosegehalt besitzende Sulfitecellulose mit durchschnittlich 12,83 g Alkohol aus 100 g Ausgangsmaterial. Es ist dies die doppelte Menge des aus Holz zu erhaltenden Alkohols. Da das Holz ungefähr 50% Cellulose enthält, scheint das ein untrüglicher Beweis dafür, daß der entstandene Zucker der Cellulose entstammt und nicht dem Lignin, wie es Payne annahm, und es auch heute noch oft angenommen wird.

Die Zusätze von schwefliger Säure erwiesen sich, entgegen den Angaben der Patente von Classen-Aachen, als die Zuckerbildung hindernd; auch nicht in einem einzigen Versuche wurden befriedigende Resultate erzielt.

Der Zusatz von Oxydationsmitteln zu den Einschlüssen verminderte in den meisten Fällen die Bildung von Zucker; nur beim Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd konnte eine höhere Ausbeute erzielt werden; beim Holz eine bis 50% der sonst zu erhaltenden Alkoholmenge betragende Zunahme. Aus diesem Resultat kann man schließen, daß schwache Oxydationsmittel die Cellulose in eine der Zuckerbildung geneigtere Verbindung überführen. Da die Ausbeute an Alkohol aus Hydrocellulose den Höchstwert von 17,95% erreichte, so liegt der Schluß nahe, daß das Wasserstoffsuperoxyd die Cellulose in Hydrocellulose umwandelt, und dieser die größere Zuckerbildung zu verdanken ist. Die anderen angewandten Oxydationszusätze, wie das Kaliumbichromat, das Kaliumpersulfat und das Ozon, sind zu starke Agenzien; sie oxydieren die Cellulose über die Hydrocellulose hinweg zu anderen Substanzen.

Der durch das Patent von Dr. Roth und Gentzen geschützte Zusatz von Ozon ergab das vollständige Gegenteil der dort aufgestellten Behauptung, indem der Ozonzusatz eine Verminderung an gärfähigem Zucker bewirkte. Die Abnahme der Ausbeute erfolgte ziemlich proportional den zugeführten Ozonmengen.

Im allgemeinen ist also die Ausbeute an Alkohol durch Hydrolyse des Holzes eine recht geringe, wenn man bedenkt, daß theoretisch aus 100 g Cellulose 56,91 g Alkohol entstehen können; denn selbst im günstigsten Falle wurden bei einfacher Hydrolyse nicht viel mehr als 25% der berechneten Menge Alkohol erzielt. Es liegt darum die Annahme nahe, daß aus dem Cellulosekomplex (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>x</sub> nur ein Teil abgespalten und in ver-gärbaren Zucker überführbar ist.

## Die physikalisch-chemische Analyse der Mineralwässer.

(Bemerkungen zu einer Arbeit von M. Roloff.)

Von E. Hintz und L. Grünhut.

(Eingeg. den 8./9. 1908.)

Der kürzlich erschienene zweite Band des vor trefflichen, von A. von Koranyi und P. F. Richter herausgegebenen Sammelwerkes „Physikalische Chemie und Medizin“ enthält auf S. 269 bis 319 eine von M. Roloff bearbeitete Darstellung der „Eigenschaften der Mineralwässer nach physikalisch-chemischen Gesichtspunkten“. In dieser Ausarbeitung sind auch unsere einschlägigen Veröffentlichungen wiederholt erwähnt, und zwar — wie wir im Gegensatz zu einer früheren Kontroverse<sup>1)</sup> gern anerkennen — durchaus objektiv und frei von jeder tendenziösen Färbung. Es sind schließlich nur zwei Punkte, über die jetzt noch Meinungsverschiedenheiten zwischen Roloff und uns bestehen, und in Beziehung auf welche er glaubt, uns Fehler nachweisen zu können. Sie betreffen die Berechnung des mittleren Dissoziationsgrades aus der elektrischen Leitfähigkeit und die Ableitung derselben Größe aus dem Gefrierpunkt. Im folgenden werden wir beweisen, daß unsere Berechnungsart einwandfrei ist, daß Roloff dagegen in jenen Darlegungen, die den Nachweis unserer Irrtümer erbringen sollten, selbst nicht von solchen frei blieb. Wenn wir zu der Angelegenheit das Wort an dieser Stelle ergreifen, so geschieht dies nicht aus persönlichen Gründen, also nicht nur um uns gegen den unverdienten Vorwurf der Fehlerhaftigkeit zu verteidigen, sondern aus sachlichen Motiven. Wir halten die von uns aufgestellten Formeln, auch außerhalb ihres Anwendungsbereites in der Mineralwasserforschung, für ein nützliches Werkzeug zum Studium des Verhaltens komplexer Lösungen, und wir möchten glauben, daß sie für die Bearbeitung der hiermit in Verbindung stehenden Probleme vermehrte Anwendung finden können und finden werden. Lediglich im Interesse dieser Anwendungsmöglichkeit unternehmen wir es, ihre Richtigkeit Roloffs Anzweiflung gegenüber erneut zu erweisen.

Roloff wendet sich zunächst gegen die Berechnung des mittleren Dissoziationsgrades aus der spezifischen Leitfähigkeit, die wir in unseren Arbeiten mit Hilfe einer früher<sup>2)</sup> von uns mitgeteilten

1) Vgl. diese Z. 16, 842 [1903].

2) L. Grünhut, diese Z. 15, 647 [1902].