

Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 481—496

Aufsatzteil

12. September 1913

Die Gewinnung von Cellulose aus Holz und Gespinnstfasern sowie die Beseitigung der hierbei abfallenden Laugen.

In Gemeinschaft mit Dr. J. HASENBÄUMER und Dr. M. BRAUN
ausgeführt von

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. J. KÖNIG, Münster i. W.

(Eingeg. 12./7. 1913.)

(Nachdruck verboten.)

Die Cellulose für die Papierfabrikation wird jetzt zum bei weitem größten Teile nur aus Tannen- u. Kiefernholz hergestellt, und zwar nach zwei Verfahren, nämlich dem Sulfitverfahren (Dämpfen mit schwefliger Säure bzw. Calciumbisulfit) oder dem Natronverfahren (Dämpfen mit Natronlauge). E. Kirchner¹⁾ gibt für 1905 und 1906 und C. G. Schwalbe²⁾ für 1908 über die Größe der Gewinnung von Cellulose im Deutschen Reiche folgende Zahlen:

	1905 t	1906 t	1908 t
Strohstoff	41 800	50 000	—
Natronzellstoff	18 000	20 000	19 629
Sulfitzellstoff	368 700	384 000	681 818
	428 500	454 000	701 447

Hiernach macht die aus Stroh gewonnene Cellulose nur rund $\frac{1}{10}$ von der aus Holz aus, und beträgt die nach dem Natronverfahren gewonnene Menge Cellulose nur etwa $\frac{1}{20}$ bzw. $\frac{1}{35}$ von der nach dem Sulfitverfahren gewonnenen Menge. Die absoluten Mengen dieser Zellstoffarten werden sich seit der Zeit noch vermehrt haben, und auch in dem Verhältnis zueinander dürfte noch eine Änderung zugunsten der Sulfitcellulose eingetreten sein. Auch spielen sonstige Rohstoffe für die Herstellung von Cellulose, wie die Lumpen bzw. Gespinnstfasern u. a. in früheren Zeiten, heute kaum mehr eine Rolle.

Für die Verarbeitung des Holzes und die Verwendung der Ablaugen ist eine große Anzahl von Vorschlägen gemacht worden — man zählt gegen 300 hierauf abzielende Patente. — Um die Bedeutung dieser Vorschläge beurteilen zu können, muß man sich die Zusammensetzung der Zellmembran und die Eigenschaften ihrer Bestandteile klar machen. Man kann in Holz wie in jeder älteren, d. h. nicht eben neugebildeter Zellmembran folgende Gruppen und Eigenschaften von Bestandteilen unterscheiden, nämlich:

1. Die Hemicellulosen (Hexosane wie Pentosane), sie werden durch verdünnte Mineralsäuren (auch zum Teil durch organische Säuren) hydrolysiert und gelöst.

2. Die Inkrusten; hiervon sind:

a) die Bitterstoffe, Gerbstoffe, Farbstoffe, die Pektinverbindungen, die gummi- und schleimgebenden Stoffe, die aromatischen Aldehyde (Hadromal, Coniferin und Vanillin), Harze u. a. teils in Säuren, teils in verdünntem Alkali löslich.

b) die esterartigen Verbindungen Cutin und Suberin, verseifbar bzw. löslich in Ätzalkalien, dagegen unlöslich in Säuren und Kupferoxydammoniak.

3. die Lignine zum Teil auch löslich in Ätzalkalien, vorwiegend aber oxydierbar durch schwache Oxydationsmittel bzw. löslich durch Calciumbisulfit unter Druck und auf diese Weise trennbar von der wahren Cellulose.

4. Die wahre Cellulose; sie ist unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien, nicht oxydierbar durch schwache Oxydationsmittel, dagegen löslich in konz. Mineralsäuren und Kupferoxydammoniak (oder auch in einer

Lösung von Zinkchlorid in der 2fachen Gewichtsmenge von Essigsäureanhydrid bzw. Salzsäure).

Nach diesen Eigenschaften der Bestandteile der Zellmembran gegen Lösungs- und Oxydationsmittel lösen die zur Gewinnung der Cellulose aus Holz vorgeschlagenen Verfahren ihre Aufgabe in verschiedenem Grade und Sinne.

Zunächst können die einfachen Oxydationsverfahren, z. B. die Behandlung der von wasser-, alkohol- und ätherlöslichen Stoffen befreiten Zellmembran mit schwacher Salpetersäure und chlorsaurem Kali nach Fr. Schulze, mit Chlor nach Cross und Bevan, mit Brom nach H. Müller oder mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd nach J. König, wie letzterer und Fr. Hühn³⁾ gezeigt haben, niemals reine Cellulose liefern. Die Oxydationsverfahren beseitigen nur die Gruppe der Lignine und einen Teil der Inkrusten, auf die Beseitigung der Hemicellulosen (Pentosane und Hexosane) üben sie kaum einen Einfluß aus; die Oxydationsrückstände sehen zwar weiß aus, aber sie sind keine wahre Cellulose und führen diese zum Teil in Oxycellulose über.

Durch die alleinige Behandlung mit verdünnten Säuren werden nur die Hemicellulosen, durch die alleinige Behandlung mit Alkalien nur die Inkrusten und ein Teil der Lignine gelöst.

Aus dem Grunde können auch die beiden Verfahren, welche jetzt vorwiegend zur Gewinnung von Holzcellulose dienen, keine reine Cellulose liefern. Das Sulfitverfahren hat den Vorzug, daß es die Lignine fast ganz und die Hemicellulosen zum großen Teil entfernt, dabei auch eine ziemlich weiche faserige Masse zurückläßt, aber die Inkrusten (Cutin, Harze u. a.) werden hierdurch nicht oder nur zum Teil gelöst, und es liegt in dem Vorhandensein dieser Stoffe als Sauerstoffüberträger wohl mit die Ursache des raschen Gelbwerdens von Papier aus Holzcellulose bei Licht- und Luftzutritt. Das Natronverfahren löst zwar die Inkrusten, Harze, Cutin und zum geringen Teil auch die Lignine, wirkt aber nicht oder kaum lösend auf die Hemicellulosen und beeinträchtigt die Faserigkeit der Zellmembran, so daß der Rückstand — abgesehen von der durchweg bräunlichgelblichen Farbe — nur für die Herstellung von Pappe und geringen Papiersorten geeignet ist.

Wir untersuchten nämlich 17 verschiedene Sorten Sulfitcellulosen aus deutschen Fabriken, je zwei Natroncellulosen, sowie Holzschliffe und fanden darin im Vergleich zu Tannen-, Kiefern-, Eichen- und Buchenholz, auf Trockensubstanz berechnet:

Gegenstand	Benzol-Alkohol-auszug (Harz u. a.) %	Pentosane %	Asche %	Lignine*) %
Tannenholz	2,42—3,30	13,1—14,2	0,69—1,18	25,5—28,9
Kiefernholz	4,23—5,95	13,40	0,52	27,0
Eichenholz (junges)	2,53	26,68	0,57	12,16
Buchenholz	0,93	28,70	0,22	12,50
Holzschliff	1,34—1,70	11,54	0,43—0,84	15,2—16,1
Sulfitcellulose				
ungebleicht	0,71—1,34	4,89—7,26	0,43—1,26	0,14—0,57
gebleicht	0,68—1,26	5,20—5,81	0,41—0,74	0,03—0,25
Natroncellulose	0,49—0,68	8,59—11,15	1,29—1,45	1,45—3,94

³⁾ Vgl. J. König und Fr. Hühn, Bestimmung der Cellulose in Holzarten und Gespinnstfasern. Berlin 1911.

⁴⁾ Die Lignine wurden in der Weise bestimmt, daß das Holz erst mit Wasser, Alkohol und Benzol ausgezogen, dann nach dem Verfahren von Ost und Wilkening mit 72%iger Schwefelsäure behandelt wurde; die Cellulosen und der Holzschliff wurden direkt verwendet. Der verbleibende Rückstand sieht schwarzbräunlich aus, zeigt aber noch deutlich Zellstruktur; er enthält aber 2—5% Schwefelsäure, wahrscheinlich als Sulfoverbindung.

¹⁾ E. Kirchner, Das Papier 1907, III, 615.

²⁾ C. G. Schwalbe, Die Cellulose 1912, 522 bzw. 530.

Daß die Erzeugnisse zum Teil noch weit von reiner Cellulose entfernt sind, erhellt auch aus folgenden qualitativen Reaktionen und Ergebnissen:

Holzstoffe	Reaktion mit					Methylzahl	Gramm-calorien ⁵⁾
	Phloroglucinsalzsäure	Jodjodkalium	Jodschwefelsäure	Anilinsulfat	p-Nitranilin		
Sulfitcellulose gebleicht	unverändert	kaum gefärbt	blau	farblos	farblos	Spuren	4306,6
„ ungebleicht	schwach gelblich	gelblich	„	gelblichweiß	gelblich	3,96	4397,0
Natroncellulose	gelblich	gelbbraunlich	„	gelblich	rötlichbraun	4,23	4486,1
Holzschliff.	rot	gelbbraun	violettblau	gelb	rot	26,34	4870,4

Hiernach kann nur die sorgfältig gebleichte und ausgewaschene Sulfitcellulose als rein angesehen werden. Die nicht oder nicht ausgiebig gebleichte und auch die Natroncellulose sind hiervon noch weit entfernt.

Dazu kommt, daß die abfallenden Laugen, die fast die Hälfte der organischen Stoffe des verwendeten Holzes enthalten, nicht nutzbringend verwertet oder nicht genügend gereinigt werden können, so daß die Klagen über die starke Verunreinigung der Flüsse, besonders durch die Abwässer der Sulfitcellulosefabriken, fast überall zur Regel geworden sind und in einigen Fällen sogar den Betrieb unmöglich machen. Nur in den seltensten Fällen ist es möglich, die Abwässer direkt in die Flüsse abzuführen. Eine Reinigung durch Berieselung auf Land oder nach dem biologischen Verfahren oder die Verwendung als Düngemittel — durch Eindampfen und Zusatz von Kalk oder Thomasmehl — ist wegen des geringen Gehaltes an Düngstoffen (Stickstoff, Phosphorsäure und Kali) bzw. wegen der schwer zersetzbaren organischen Substanz nicht angängig. Die Verarbeitung auf einzelne verwertbare Bestandteile, Schwefel, Alkohol, Harz u. a. wird entweder zu teuer oder erzeugt neue lästige Abgänge. Die Verwendung als Staubbinde-mittel kann ernstlich wohl nicht in Frage kommen, weil sie in vielen Fällen eine Verlegung des Übels bedeuten würde, und vor der Verwendung als Mittel gegen Maul- und Klauen-seuche in genügendem Umfange nach einem neuen Vorschlage möge uns der Himmel bewahren. Eine völlige Abhilfe kann nur eine Eindampfung der Ablaugen und irgendeine wirtschaftliche Verwertung, sei es zur Pappenfabrikation, zum Gerben oder als Kittmittel für Briquets u. a. bringen, aber die Vorschläge dieser Art scheinen bis jetzt noch zu keinem allgemein befriedigenden Ergebnis geführt zu haben. Die höchste wirtschaftliche Verwertung der Ablaugen würde die als Futtermittel sein, weil die darin befindlichen Kohlenhydrate (Zucker, Dextrin u. a.) zur Erzeugung tierischer Produkte dienen würden. Auch fehlt es nicht an Vorschlägen zu dieser Verwertung; sie sind aber bei der jetzigen Fabrikationsweise daran gescheitert, daß einerseits bei dem Sulfitverfahren die vorhandene Menge schädlicher schwefliger Säure sich nicht oder nur mit großen Kosten beseitigen läßt, andererseits die große Menge Natron bei dem Natronverfahren diese Art Verwertung ebenfalls ausschließt, indem sich die organischen Stoffe nicht ganz und nutzbringend ausfällen lassen.

Von diesen Erfahrungen ausgehend, habe ich zunächst in Gemeinschaft mit Dr. M. Braun zu ermitteln gesucht, ob nicht aus Holz reine Cellulose durch andere und solche Aufschließungsmittel gewonnen werden könne, die eine direkte Eindampfung und Verwertung als Futtermittel gestatten. Es lag nahe, solche Aufschließungsmittel in einer doppelten Behandlung mit verdünnten Alkalien und verdünnten Säuren zu suchen. Wir wählten dazu einerseits Sodalösung und Salzsäure, andererseits Ammoniak und Schwefelsäure, nachdem sich herausgestellt hatte, daß Ammoniak Harze und sonstige Inkrusten der Zellmembran bei Coniferenholz leichter löst als Soda. Die Konzentration der Säuren wurde nach manchen vergeblichen Versuchen zwischen 1–2% gewählt und dabei z. B. auf eine 1%ige Salzsäure eine 1,6%ige Lösung von wasserfreier Soda gewählt, so daß nach Zusammengeben beider Ablaugen ohne weitere Neutralisation Chlornatrium entstand, welches den Tieren im Futter auch sonst wohl gegeben zu werden pflegt. Bei Anwendung von Ammoniak als alkalischem Aufschließungsmittel — in der Regel erwies sich 3–5%iges

Ammoniak als am zweckmäßigsten — wählten wir als Säure eine 1,5–2,0%ige Schwefelsäure, welche mit dem Kalk neutralisiert werden kann, der nötigenfalls zum Abtreiben⁶⁾ des Ammoniaks gedient hatte. Salzsäure, die im allgemeinen stärker hydrolysierend als Schwefelsäure wirkt, empfiehlt sich in diesem Falle nicht, weil sonst Chlorcalcium ins Futter gelangen würde, welches den Wert des Abdampf-rückstandes als Futtermittel beeinträchtigen könnte. Als Überdruck beim Dämpfen erwiesen sich nach vielen Versuchen 2–3 Atm., als Zeit 4–6 Stunden je nach der Art und Dicke des Holzes als die geeignetsten.

Säuren wie Alkalien wurden zuletzt in der Regel 2mal benutzt, indem der Gehalt bzw. die Flüssigkeitsmenge nötigenfalls auf das ursprüngliche Volumen, nämlich der 4–5 fachen Menge des Holzes, ergänzt wurden.

Wir erhielten auf diese Weise je nach dem Gehalt der Aufschließungsmittel, der Dämpfzeit und der Bleichung 30–45% Cellulose aus Coniferenholz. Mehr wie 45% können aus letzterem auch nicht erhalten werden. Denn man kann nach unseren vielfachen Untersuchungen im Coniferenholz 3–5% Harz, 18–24% Hemicellulosen (Hexosane und Pentosane) und 20–26% Lignine annehmen. Daß es aber möglich ist, auf diese Weise reine Cellulose zu erhalten, möge folgender Versuch zeigen:

Tannenholz wurde mit 5%igem Ammoniak 6 Stunden bei 2 Atmosphären und mit 2%iger Schwefelsäure 5 Stunden bei 2 Atmosphären unter Wiederverwendung der abgesaugten Ablauge gedämpft.

Die Rückstände der in diesen beiden Versuchsreihen ausgeführten Dämpfungen wurden mit etwa 1–2%iger Natriumhypochloritlösung stufenweise gebleicht. Die erhaltenen schneeweißen Cellulosen, welche unter dem Mikroskop vollständig die Faserstruktur des Holzes zeigten, wurden sowohl qualitativ als auch quantitativ auf Reinheit untersucht.

Cellulose aus Versuchsreihe	Qualitative Ligninreaktionen ⁷⁾ mit						
	Phloroglucin-Salzsäure	Jodjodkalium ⁸⁾	Jod und Schwefelsäure ⁹⁾	Anilinsulfat	Nitranilin	Reagens nach	
15	unverändert	kaum gefärbt	blau	farblos	farblos	farblos	farblos
16	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.

Cellulose aus Versuchsreihe	Quantitative Bestimmungen, auf Trockensubstanz berechnet					
	Pentosane	Asche	Methylzahl ¹⁰⁾	Gramm-calorien	Elementarzusammensetzung ¹¹⁾	
15	1,97%	0,80%	Spuren	4313,2	44,78%	6,32%
16	1,82%	0,54%	„	4275,8	43,56%	6,29%

⁵⁾ Reine Cellulose hat 4292 g-calorien und darf kein Lignin mehr enthalten, also keine Methylzahl liefern.

⁶⁾ Das Ammoniak läßt sich aber auch ohne Zusatz von Kalk nahezu quantitativ wieder gewinnen, so daß man die Schwefelsäure beim Eindampfen der Lösung auch mit Calciumcarbonat neutralisieren kann.

⁷⁾ Alle Reaktionen, ausgenommen die mikroskopischen in der Hitze.

⁸⁾ Unter dem Mikroskop.

⁹⁾ In der mit Benzolalkohol ausgezogenen Substanz.

Um die Verwertung der abfallenden Laugen als Futtermittel zu prüfen, untersuchten wir diese zunächst auf Gehalt, besonders an Zucker, indem wir die sauren und alkalischen Auszüge — die ammoniakalischen erst nach Abtreiben des Ammoniaks — zusammen eindampften; wir fanden z. B. auf diese Weise durch Dämpfen:

Nr.	Dämpfflüssigkeit	Stund.	Atm.	Benutzung d. Laug.	Organische Stoffe %	Zucker %
1	5 %iges Ammoniak 2 %ige Schwefelsäure	5	2	1mal	—	18,96
2	1,5 %ige Sodalösung 1,5 %ige Salzsäure	5	2	1 "	30,50	14,77
3	1,5 %ige Sodalösung 1,25 %ige Salzsäure	4 u. 5	2	2 "	17,08	10,08
4	5 %iges Ammoniak 2 %ige Schwefelsäure	desgl.	2	2 "	23,86	12,08
5	1,5 %ige Sodalösung 1,25 %ige Salzsäure	6 u. 5	2	2 "	18,80	9,50
6	1,5 %ige Sodalösung 1,5 %ige Salzsäure	desgl.	2	2 "	21,44	10,86
7	5 %iges Ammoniak 2 %ige Schwefelsäure	desgl.	2	2 "	23,60	11,78

Hiernach findet sich bei nur einmaliger Benutzung der Ablaugen verhältnismäßig mehr Zucker als bei 2 maliger Benutzung; das erklärt sich daraus, daß Alkali und Säure bei der zweiten Verwendung 3—4% weniger als beim ersten Male aus dem Holze lösen, und daß bei der nochmaligen Benutzung der bei der ersten Kochung gelöste Zucker in geringem Maße caramelisiert wird.

Wir haben dann die zur Sirupdicke eingegengten Endlaugen von Trockentrebern — durchschnittlich auf den aus 100 Teilen Holz erhaltenen Extrakt von etwa 25 bis 30 Teilen Trockentrebern — aufsaugen lassen und haben für die auf diese Weise gewonnenen Futtermittel folgende Zusammensetzung der Trockensubstanz gefunden:

Versuch	Futtermittel	Protein %	Fett %	Zucker %	Sonstige N-freie Extraktstoffe %	Rohfaser %	Asche %
1	Trockentreber I, allein	27,31	5,62	0	45,01	17,95	4,01
2	desgl. + Holzextrakt 3	18,75	3,68	7,67	44,86	13,36	11,72
3	Trockentreber + Holzextrakt 4	15,86	3,17	8,80	39,82	10,85	21,50
4	Trockentreber II, allein	24,21	6,85	0	46,12	20,37	2,45
5	desgl. + Holzextrakt 5	15,56	4,58	7,99	40,44	13,06	18,37
6	Trockentreber II + Holzextrakt 6	15,66	3,97	8,50	46,61	12,63	12,63
7	Trockentreber II + Holzextrakt 7	16,02	3,53	10,55	40,66	13,34	15,90

Trotz des verhältnismäßig hohen Gehaltes an Kochsalz und Gips wurde das Mischfutter, das einen brotartigen und bei Verarbeitung von Coniferenholz durchweg einen schwachen Vanillengeruch besaß, von Kaninchen, Ziegen und Schweinen gern gefressen.

Das Verfahren ist dann aber von Dr. J. Hasenbäumer und mir noch weiter ausgebildet, und wir haben gefunden, daß der Gehalt an Säuren zur Lösung der Hemicellulosen wesentlich niedriger als in vorstehenden Versuchen sein kann, und daß man den Gehalt des Mischfutters an Salzen noch weiter herabmindern kann, wenn man bei Anwendung von Schwefelsäure den nach Zusatz von Kalk oder Calciumcarbonat beim Eindampfen sich abscheidenden Gips abfiltriert oder abpreßt. Ferner läßt sich bei Anwendung von Ammoniak zum Aufschließen das gelöste wertvolle Harz unter Wiedergewinnung des Ammoniaks leicht getrennt für sich erhalten.

a) Um den Einfluß der Konzentration der Säuren und die Zeit des Dämpfens auf die Zuckerbildung festzustellen, wurden 1,0- und 0,5%ige Salzsäure, 1,34- und 0,67%ige Schwefelsäure bei 2 Atm. Druck 6 und 12 Stunden lang einwirken gelassen und zwar auf geraspelttes Tannenholz. Die Ergebnisse waren, auf Trockensubstanz berechnet, folgende:

Bestandteile	Behandlung mit Salzsäure				Behandlung mit Schwefelsäure	
	1 %ige 6 Std. gedämpft	12 Std. gedämpft	0,5 %ige 6 Std. gedämpft	12 Std. gedämpft	1,34 %ige 6 Std. gedämpft	0,67 %ige 6 Std. gedämpft
1. Gebildeter Zucker	20,62%	17,84%	22,95%	20,66%	21,45%	23,11%
2. Rückstand	60,12 „	—	67,44 „	—	68,05 „	70,94%

Hiernach liefern verdünnte Säuren und kürzere Dämpfzeit mehr Zucker als konz. Säuren und längere Dämpfzeit. Durch konzentriertere Säuren und längeres Dämpfen muß daher ein Teil des Zuckers revertiert werden. Im übrigen bilden äquivalente Mengen Salzsäure und Schwefelsäure nahezu gleiche Mengen Zucker; da aber die Menge des ungelösten Rückstandes nach der Behandlung mit Salzsäure geringer ist, so wirkt die Salzsäure stärker lösend auf die Holzsubstanz als Schwefelsäure, indem sie gleichzeitig eine stärkere Reversion des gebildeten Zuckers bewirkt.

Die Rückstände vom Dämpfen mit 1,0- und 0,5%iger Salzsäure wurden dann 6 Stunden bei 2 Atm. mit 1,5- und 0,75%iger Soda (Na_2CO_3) gedämpft; in diesen Rückständen fanden sich noch 27,04 bzw. 27,20% Lignin, ein Beweis, daß hierdurch Lignin nicht gelöst wird (vgl. S. 482).

b) In den weiteren Versuchen wurde geraspelttes Holz erst mit Ammoniak gedämpft und die Menge des gelösten Harzes bestimmt, sowie weiter ermittelt, wie viel von dem angewendeten Ammoniak durch Destillation der Lauge wieder gewonnen werden kann. Gedämpft wurde je 6 Stunden bei 2 Atm. und gefunden:

	25 g Holz mit 250 ccm 3 %igem Ammoniak (7,5 g NH_3)	100 g Holz mit 250 ccm 5 %igem Ammoniak (12,5 g NH_3)
Gelöste harzige Stoffe	4,49%	5,43%
Rückstand	93,17 „	92,07 „
Wiedergewonnenes Ammoniak	7,05 g	11,80 g
Oder Prozente	94,0 %	94,4 %

Durch 6 stündiges Dämpfen dieser Rückstände bei 2 Atm. mit 0,34%iger Schwefelsäure ergeben sich:

Gebildeter Zucker	16,81%	15,97%
Unlöslicher Rückstand	72,76 „	72,32 „

Die Ausbeute an Zucker ist auch hier wie in den früheren Versuchen geringer als in den Versuchen unter a); man muß annehmen, daß bei der direkten Säurebehandlung Stoffe gelöst werden, welche reduzierend wirken, und welche durch die vorherige Behandlung mit Ammoniak gelöst oder zerstört werden. Das Lignin wird auch durch das Dämpfen mit Ammoniak nicht oder nur unwesentlich angegriffen, denn es wurden in dem so vorbehandelten Holz noch 26,05% Lignin gefunden. Dagegen wurden die Pentosane durch die Behandlung mit Ammoniak und Schwefelsäure fast vollkommen beseitigt, denn in 100 g des so behandelten Holzes fanden sich nur noch 0,58% Pentosane.

c) Die weiteren Versuche wurden mit würfelförmigen Holzstückchen (etwa 1,0—1,5 cm Kantenlänge) wie in technischen Betrieben angestellt; es ergaben sich durch ein je 6 stündiges Dämpfen:

	25 g Holzwürfel mit 250 ccm 5 %igem Ammoniak u. 0,34 %iger Schwefelsäure bei 2 Atm.	50 g Holz mit 225 ccm 5 %igem Ammoniak u. 0,84 % Schwefel- säure bei 2 Atm.	bei 3 Atm.
1. Gelöstes Harz	4,98%	3,67%	4,39%
2. Gebildeter Zucker	10,53 „	17,83 „ ¹⁰⁾	8,82%

¹⁰⁾ In diesem Falle wurde erst mit Säuren und dann mit Ammoniak gedämpft.

Die Erhöhung des Druckes auf 3 Atm. scheint bei Tannenholz, wie auch das nachfolgende Bleichen zeigte, nachteilig zu wirken, eine $4\frac{1}{2}$ fache Menge der Aufschließungsflüssigkeiten aber ausreichend zu sein.

d) Von großer Tragweite aber ist es, daß sich auch Kiefernholz in Würfelform nach diesem Verfahren mit bestem Erfolge verarbeiten läßt. Je 50 g Kiefernholzstückchen lieferten durch je 6 stündiges Dämpfen zuerst mit der $4\frac{1}{2}$ fachen Menge Ammoniak und dann mit 0,34%iger Schwefelsäure:

	50 g Holz mit 225 ccm 7%igem Ammoniak bei 2 Atm.	50 g Holz mit 225 ccm 5%igem Ammoniak bei 3 Atm.
1. Gelöstes Harz . .	3,71%	4,98%
2. Gebildeter Zucker	12,47 „	13,51 „

Durch Dämpfen bei 3 Atm. mit 5%igem Ammoniak wurden hier bessere Erfolge erzielt als mit 7%igem Ammoniak bei 2 Atm. Druck.

Das Kiefernholz verhält sich hiernach anders als Tannenholz, was auch mit praktischen Erfahrungen übereinstimmt. Auch hat es nach der Aufschließung noch denselben Gehalt an Lignin (26,15%) wie im natürlichen Zustande. Aber das in vorstehender Weise aufgeschlossene Kiefernholz bleicht sich stufenweise mit 1–2%iger Javellescher Lauge und Chlorkalklösung gerade so leicht und liefert dieselbe gute faserige Masse als Tannenholz, was deswegen besonders hervorgehoben zu werden verdient, als Kiefernholz bis jetzt nur in geringen Zuschlägen zu Tannenholz nach dem Sulfitverfahren verarbeitet werden kann, und der nach dem Natronverfahren erhaltene Kiefernholzzellstoff nur zur Fabrikation von Pappe und geringwertigen Papiersorten geeignet ist.

Das nach letzterer Arbeitsweise erhaltene Mischfutter mit Trockentrebern als Extraktträger hatte nach 2 Proben folgende Zusammensetzung, auf Trockensubstanz berechnet:

	Protein	Fett	Zucker	Stickstofffreie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche
Nr. 1	18,85	3,14	22,89	43,73	12,12	10,27
Nr. 2	15,56	3,90	26,55	31,49	9,55	11,95

Dieses Futtermittel, welches zweckmäßig und sinngemäß als Treberholzextrakt — oder Kleiholzextrakt, wenn Kleie als Extraktträger angewendet wird — bezeichnet werden kann, steht dem Melasse-mischfutter, das für Milchkühe, Pferde sehr beliebt geworden ist, ebenbürtig an der Seite.

Auch Buchenholz läßt sich nach dem vorstehenden Verfahren glatt und gut verarbeiten; das an sich harte Holz wird durch 6 stündiges Dämpfen mit 5% Ammoniak und mit 0,67% Säure genügend weich und liefert folgende Menge löslicher Stoffe, auf Trockensubstanz berechnet:

durch Ammoniak	durch verdünnte Säuren im ganzen	Säuren Zucker
11,39%	17,66%	15,30%

Das so vorbehandelte Holz läßt sich wegen seines geringeren Gehaltes an Lignin sogar leichter bleichen als Coniferenholz und liefert eine blendend weiße Cellulose von völlig hinreichender Faserigkeit.

In gleicher Weise verhält sich Eichenholz.

Nicht minder wichtig kann das Verfahren für Gespinnstfasern werden. Diese sind nämlich von sehr ungleichmäßiger Beschaffenheit, wie folgende Zusammensetzung der Trockensubstanz zeigt:

	Baumwolle %	Flachs %	Hanf %	Jute %	Neuseeländer Flachs %
Pentosane . .	1,96	6,56	4,66	18,86	24,64
Lignine (bzw. Pektine . . .	—	5,07	4,52	—	4,11
Cutin	—	0,82	0,19	—	1,74
Asche	0,19	0,72	0,65	1,30	1,04
Stickstoff . .	0,14	0,35	0,35	0,29	0,29
Kohlenstoff . .	43,67	45,09	44,06	46,63	—

Jute und Neuseeländer Flachs gleichen daher in ihrem Gehalt an Hemicellulosen (Pentosanen) den Holzarten, nur ihr Gehalt an Ligninen ist geringer. Auch hier lassen sich die Begleitstoffe der Cellulose nach dem vorstehenden Verfahren leicht entfernen; der Gehalt der Aufschließungsmittel, die Zeit des Dämpfens, die Höhe des Druckes und

die Menge der Bleichmittel können geringer sein als bei Holz. Die ammoniakalische Dämpfflüssigkeit von Neuseel. Flachs hinterläßt beim Eindampfen einen 16,29% der Trockensubstanz betragenden Rückstand von starker Klebekraft, der aber auch mit dem Säurerückstand zur Verarbeitung auf ein Futtermittel verwendet werden kann. Die zurückbleibende Faser des trockenen Neuseeländer Flachs, die sich im trockenen Zustande nicht verspinnen läßt, nimmt je nach der Stärke der Aufschließung und Bleichung eine hanf- oder flachsartige bis baumwolleartige Beschaffenheit an.

Das neue Verfahren zur Verarbeitung des Holzes und der Gespinnstfasern auf Cellulose unter gleichzeitiger Verwertung der Ablaugen besteht daher in folgendem:

1. Das von Rinde und Astkernen befreite in üblicher Weise zerkleinerte Holz (bzw. Gespinnstfaser) wird mit der 4–5 fachen Menge von 3–5%igem Ammoniak bei etwa 2–3 Atm. Überdruck 5–6 Stunden gedämpft, die Lauge abgepreßt, der Rückstand mit siedend heißem Wasser bzw. mit Wasserdampf ausgebrüht und Lauge mit Waschwasser für sich behufs Wiedergewinnung von Ammoniak — nötigenfalls unter Zusatz von Kalk — weiter der Destillation unterworfen, während die rückständige Flüssigkeit entweder für sich auf Harz und Gerbsäure oder auf etwaige sonstige Inkrusten verarbeitet oder auch mit dem weiteren Säureauszug zur Darstellung des Futters mit verwendet werden kann. Man kann die erste Ablauge samt dem ersten Waschwasser unter Ergänzung des Ammoniaks — infolge der Verdunstung durch das Waschwasser — auch zu einer zweiten und vielleicht noch öfteren Dämpfung benutzen.

Statt des Ammoniaks läßt sich auch 1–2%ige Soda-lösung verwenden; indes greift letztere die Holzsubstanz stärker an als Ammoniak und liefert ein weniger reines Harz; auch ist das Verfahren an sich teurer, weil die Soda nicht wie Ammoniak für den Betrieb zurückgewonnen werden kann; sie würde zuletzt nur als Chlornatrium in das Futter übergehen und dort eine entsprechende Verwertung finden.

2. Der Rückstand von der ammoniakalischen Dämpfung wird darauf in derselben Weise mit verdünnter Schwefelsäure — der von der sodaalkalischen Dämpfung mit verdünnter Salzsäure — gedämpft. Es genügen 0,4–0,6%ige Säuren in der 4–5 fachen Menge des Holzes und eine Dämpfzeit von 6–8 Stunden bei etwa 1–2 Atm. Überdruck. Durch die Art dieser Dämpfung hat man es ganz in der Hand, die Hemicellulosen (Pentosane usw.) vollständig zu lösen und in Zucker überzuführen; die Zeitdauer der Dämpfung bei niedrigem Druck und niedrigem Säuregehalt ist von günstigerem Einfluß auf die Zuckerausbeute, als hoher Druck und hoher Säuregehalt. Die öftere Benutzung der Säuren empfiehlt sich wegen der Reversion oder Zerstörung des ersten gebildeten Zuckers im allgemeinen nicht. Hat man bei Anwendung von Ammoniak mit Schwefelsäure hydrolysiert, so neutralisiert man entweder mit dem zum Abtreiben des Ammoniaks verwendeten Kalk oder durch eine entsprechende Menge Kalksteinmehl, dampft hiermit ein, entfernt zuletzt aus dem dicklichen Sirup den ausgeschiedenen Gips und verwendet den abgepreßten Sirup entweder direkt zur Fütterung, indem man ihn auf Häcksel in den Trögen ausgießt, oder man läßt ihn von Trockenfuttermitteln wie Trockentrebern, Kleie usw. aufsaugen und verwendet diese zur Fütterung. Der abgepreßte Gips kann als Einstreumittel in die Ställe oder direkt als Düngemittel verwertet werden.

Hat man Soda zum Aufschließen verwendet, so muß Salzsäure zur Hydrolyse folgen; man gibt dann beide Ablaugen zusammen, so daß sie sich neutralisieren, dampft ein und verfährt wie vorhin. Eine Abscheidung von Kochsalz findet nicht statt; es gelangt ganz in das Futter, was aber nicht ungünstig ist, weil den Tieren zur Erhöhung der Freßlust auch vielfach Kochsalz als solches aufs Futter gestreut wird, und das Extraktfutter nur bis zu 1 kg für 1 Stück Großvieh angewendet zu werden pflegt. Der bei Anwendung von Ammoniak und Schwefelsäure ins Futter gelangende schwefelsaure Kalk ist ebenfalls nur vorteilhaft, da viele der gewöhnlichen Futtermittel (wie Stroh, Spreu, Getreidekörner und deren Abfälle, Wurzelgewächse u. a.)

verhältnismäßig arm an Kalk sind und einen Zusatz von Kalksalzen zum Futter zuweilen wünschenswert erscheinen lassen. Man nimmt dazu allerdings meistens kohlen-sauren oder phosphorsauren Kalk, aber der schwefelsaure Kalk dürfte ebenfalls eine günstige Wirkung äußern, zumal die sauren Auszüge aus dem Holz fast die sämtlichen — wenn auch ansich nur etwa 0,5% betragenden — Mineralstoffe mit einschließen. Jedenfalls lassen sich die auf vorstehende Weise erhaltenen alkalischen und saueren Ablaugen durch direktes Eindampfen vollständig nutzbar verwerten.

3. Nach erschöpfender Behandlung des Holzes mit verdünnten Alkalien und Mineralsäuren verbleiben in ihm neben der reinen Cellulose nur noch die Lignine, die sich durch stufenweise Behandlung mit Bleichflüssigkeiten (wie Chlorwasser, Lösungen von unterchlorigsaurem Natron, Chlorkalk u. a.) beseitigen lassen.

Man nimmt jetzt vielfach an, daß die Lignine in chemischer Verbindung mit Cellulose in der Zellmembran vorhanden sind, und nennt diese Art Cellulose wie bei Holz „Lignocellulose“. Ich habe aber schon gezeigt¹¹⁾ — und weitere mit Herrn E. Rump ausgeführte Versuche werden folgen — daß nämlich diese Annahme unrichtig ist, daß die Lignine vielmehr mit der Cellulose nur mechanisch durchmengt bzw. durchwachsen sind. Aus dem Grunde kann man sie vollständig, und ohne daß die Cellulose mit angegriffen wird, nur durch allmählich wirkende und verdünnte Bleichflüssigkeiten beseitigen. Wenn aber das Harz und die sonstigen Inkrusten aus dem Holz beseitigt sind, so wird die Beseitigung der Lignine dadurch wesentlich erleichtert, daß sie sehr leicht oxydiert und gelöst werden. Eine Verwertung hierfür hat sich bis jetzt nicht gefunden, aber die oxydierten und gelösten Lignine wirken auch nicht mehr verunreinigend auf Flüsse, so daß die erschöpften Bleichflüssigkeiten — nach etwaiger flacher Ausbreitung in Stauteichen — unbedenklich in die Flüsse abgelassen werden können.

Die wirtschaftliche Bedeutung dieser Frage ist nicht gering. A. Frank¹²⁾ schätzt die Menge der Zellstoffabfälle im Deutschen Reiche auf 600 000 t im Jahre. Nach anderen Angaben werden zurzeit täglich etwa 4 Mill. kg Holz verarbeitet, die mindestens 2 Mill. kg Abfälle liefern. Hiervon lassen sich bei Coniferenholz, da 100 kg davon durchschnittlich 3—5 kg Harz usw. und 21—25 kg zuckerreiche Extraktstoffe liefern, 1 120 000 Kilogramm als Futtermittel nutzbare Stoffe gewinnen; da 1 kg dieser Stoffe einen Wert von wenigstens 12 Pf hat, so können täglich für 120 000—130 000 M oder jährlich für 30—40 Mill. Mark Futterstoffe gewonnen werden, die jetzt unausgenutzt in die Flüsse abgeleitet werden und dort sogar starke Verunreinigungen hervorrufen.

Auch die Einträglichkeit dieses Verfahrens dürfte nicht zu bezweifeln sein. Das zu verwendende Ammoniak kann bis auf geringe Verluste für den Betrieb stets wiedergewonnen werden, der Verbrauch an Schwefelsäure ist nur gering und viel geringer als bei dem jetzigen Sulfitverfahren. Zwar muß einmal mehr gedämpft werden, als bei den jetzigen Verfahren, aber die absolute Dämpfzeit ist nicht größer als jetzt. Auch verursacht das Eindampfen der Ablaugen besondere Kosten, aber diese werden durch die verwertbaren Abdampfdruckstände reichlich aufgewogen. Es liefern 100 kg Holz 3 kg Harz (bzw. 1—2 kg Gerbsäure) und 25 kg zuckerreichen Extrakt im Werte von zusammen 3,35 M; in Wirklichkeit stellt sich der Wert aber höher, weil das Harz als Rohstoff für die Herstellung des Terpentinöls, das für die künstliche Darstellung des Kautschuks bedeutungsvoll werden wird, und die Gerbsäure in den Gerbereien verwendet werden kann, so daß man den Wert des Harzes (bzw. der Gerbsäure) und des zuckerreichen Extraktes ohne Überschätzung auf 4 M für 100 kg Holz rechnen kann. Von 100 kg Holz werden bei zwei- oder mehrmaliger Benutzung der ammoniakalischen Flüssigkeit durchschnittlich 1,5—2,0 cbm Ablaugen gewonnen, die eingedampft werden müssen. Das

läßt sich aber unter sinngemäßer Ausnutzung der Abwärme des sonstigen Fabrikbetriebes für rund 3—3,50 M erreichen, so daß nach dem neuen Verfahren noch ein kleiner Gewinn aus der Beseitigung der Ablaugen durch Eindampfen übrig bleiben würde. Dabei kann aber mindestens ebensoviel und eine reinere Cellulose gewonnen werden, als nach den jetzigen Verfahren. Die sorgfältig gebleichten Cellulosen dieser Art dürften zweifellos auch zur Kunstseidefabrikation geeignet sein. Wesentliche Vorteile des neuen Verfahrens liegen aber darin, daß die Fabriken nach ihm einerseits nicht mehr auf eine einzige Holzart angewiesen sind, sondern alle möglichen Holzarten und Abfälle verarbeiten können, andererseits der Belästigungen wegen Verunreinigung der Flüsse durch die Ablaugen überhoben sind. [A. 140.]

Bericht über die Fabrikbesichtigungen auf dem „short trip“ im Anschluß an den VIII. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Washington und New York im September 1912.

Von Dr. KARAU, Köln-Kalk.

Im Anschluß an die Sitzungen und Vorträge des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie zu Washington und Neu-York im September 1912 fanden zwei größere Besichtigungsreisen in die Industriegebiete der Vereinigten Staaten statt. Die größere Tour führte die Teilnehmer bis San Francisco und südlich bis New Orleans. §

In dem Nachstehenden will ich kurz über die Reiseeindrücke, welche ich auf dem sog. „short trip“, der Tour von Neu-York über Philadelphia, Pittsburg, Niagara Falls, Detroit nach Chicago, Cleveland und Boston empfangen habe, berichten.

Ich muß vorausschicken, daß bei den Besichtigungen der Fabrikanlagen, namentlich solange noch beide trips zusammenreisten — bis Chicago — manchmal 200 und mehr Teilnehmer vorhanden waren, und daß die Reichhaltigkeit des Programms und die Kürze der Zeit oft nur einen ganz flüchtigen Durchgang durch die Werke gestatteten.

Wenn daher auch nicht von einem eingehenden Eindringen in die Fabrikationsweisen und noch weniger von einer Kenntnisnahme und Nachprüfung von Verbrauchszahlen usw. die Rede sein kann, so wurde doch so vieles gesehen und gesehen, daß ein allgemeiner Eindruck von der Größe der Industrie Amerikas erhalten wurde, der uns unvergeßlich sein wird.

Ich halte es nicht für zweckmäßig, tagebuchartig eine Besichtigung nach der anderen der zeitlichen Reihenfolge und den Städten nach zu besprechen, sondern Zusammenhängendes zusammenzufassen und bei Gelegenheit Einzelnes über die Städte mitzuteilen.

Der Reichtum Amerikas hat seine Hauptstützen in der Montanindustrie und Landwirtschaft, das zeigten uns vor allem die riesigen Eisenwerke und die großen Fabriken, welche landwirtschaftliche Produkte verarbeiten. Einzelne Staaten sind von der Natur ganz besonders bevorzugt.

In Pennsylvanien sind Kohle und Petroleum, am Obersee große Eisen- und Kupfererzlager, in Colorado Blei- und Silbererze, und diese Lagerstätten und Vorkommen zeichnen sich aus durch die großen Mengen, durch beste Qualität und leichte Zugänglichkeit.

Eine Statistik von 1908 gibt an Kohle und Mineralgewinnung schon folgende Zahlen, welche später noch weiter gewachsen sind:

Wert der Kohlenförrerg.	in Amerika	2,5 Milliarden Mark
„ „ Eisenerze	435 Mill. Mark	
„ „ Kupfer	751 „ „	
„ „ Blei	164 „ „	
„ „ Zink	117 „ „	
„ „ Gold	408 „ „	
„ „ Silber	161 „ „	
„ „ div. Produkte	ca. 500 „ „	
Summa	5,0 Milliarden Mark	

¹¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 25, 2005 (1912).

¹²⁾ Papier-Ztg. 38, 136 (1913).