

Zur Kenntnis der Hydrolyse der Stärke, der Cellulose und des Torfs durch Salzsäure.

Von Prof. P. P. BUDNIKOFF und A. I. SWORYKIN.

Mitteilung aus dem Laboratorium für anorg.-chemische Technologie des Polytechnischen Instituts zu Iwanowo-Wosnessensk.

(Eingeg. 12./9. 1922.)

Fast jede Säure vermag, wie bekannt, Stärke zu hydrolysieren, doch eignen sich am besten dazu verdünnte Mineralsäuren; ihre hydrolytische Fähigkeit sowohl als auch ihre Fähigkeit, Zucker zu invertieren, ist ihrer chemischen Energie proportional, der auch ihre elektrische Leitfähigkeit entspricht¹⁾. Wenn man die hydrolytische Fähigkeit 1 Äquivalent Salzsäure = 100 setzt, so ist die hydrolytische Fähigkeit für 1 Äquivalent Schwefelsäure = 73, für Salpetersäure = 100, für Milchsäure = 1 usw.

In der Fabrikpraxis bevorzugt man die Anwendung der Schwefelsäure, da sie sich nach Beendigung der Verzuckerung durch Neutralisation mit Kreide leicht entfernen läßt und als Gips ausgeschieden wird. Zu verschiedenen Zeiten wurden als Ersatz der Schwefelsäure andere Säuren für die Hydrolyse vorgeschlagen. So empfahl A. Seyberlich²⁾ die Salpetersäure, die man mittels schwefliger Säure reduziert, worauf man die Schwefelsäure durch Kreide aus der Lösung entfernt. A. Berger³⁾ empfahl die schweflige Säure; F. Malinski⁴⁾ die Fluorwasserstoffsäure, welche nach der Reaktion restlos durch Calciumcarbonat ausgeschieden wird. Die Konzentration der Lösungen zeigt in diesem Falle keinen Einfluß auf die Reaktion, so daß man infolgedessen sogar Produkte mit geringem Stärkegehalt verwenden kann; auch erhält man nach der ersten Filtration einen farblosen Sirup. Endmann⁵⁾ hat vorgeschlagen, mittels Orthophosphorsäure die Stärke in Dextrose zu verwandeln; die Säure kann als Kalksalz entfernt werden. Krötke hat zur Verkürzung der Siededauer vorgeschlagen, statt Schwefelsäure allein, ein Gemisch derselben mit Salpetersäure zu verwenden.

Wie schon erwähnt wurde, bevorzugt man in der Praxis die Anwendung der Schwefelsäure, besonders aber dort, wo man festen Zucker zu erhalten wünscht. Für die Herstellung von Sirup (Melasse) dagegen verwendet man häufig mit Erfolg Salzsäure, die man nachher mit Soda neutralisiert. In diesem Falle fügt man zu 100 Teilen trockener Stärke 200 Teile Wasser und 0,75 Teile konzentrierter Salzsäure (22° Bé) hinzu und erhitzt in einem Kupferkessel eine halbe Stunde lang bei 2–2½ Atm. Druck. Diese Methode verzuckert ungefähr 50% Stärke. Die erhaltene Lösung neutralisiert man mit Soda, wobei ungefähr ½% derselben als Chlornatrium zurückbleibt, darauf filtriert man durch Knochenkohle, dampft zu Sirup ein, filtriert noch einmal durch Knochenkohle und kocht im Vakuum auf 40–42° Bé ein.

Für die Verzuckerung zieht man der Schwefelsäure die Salzsäure vor, da man infolge ihrer größeren elektrolytischen Dissoziation dasselbe Resultat mit der halben Menge der benötigten Schwefelsäure erreichen kann. Der Nachteil dieser Methode dagegen besteht darin, daß man nach der Verzuckerung die Salzsäure mit Soda als Chlornatrium ausscheiden muß.

In unserer Arbeit haben wir uns die Aufgabe gestellt, die Salzsäure, unter Vermeidung der Neutralisation mit Soda, bei Anwendung der Elektrolyse aus der Glucoselösung zu entfernen, ferner die Möglichkeit der Verwertung des Chlors, das bei der Elektrolyse entsteht, zu klären. Zur Lösung der gestellten Aufgabe verwerteten wir den Umstand, daß Salzsäure ein guter Elektrolyt ist, während Glucoselösung eine neue Substanz darstellt, und wir unterwarfen ein Gemisch von Salzsäure und Glucose der Elektrolyse.

Versuche, Silberelektroden zu verwenden, um das Chlor als Chlorsilber an der Elektrode auszuscheiden — nach der Elektrolyse wurde der umgekehrte Strom durchgelassen, um die Elektrode zu reduzieren —, führten zu keinen positiven Resultaten, da die Elektroden sich rasch aufbrauchten, und der Säuregehalt nur um 40–45% sank. Um den Chlorsilberniederschlag an der Elektrode festzuhalten, haben wir sie mit Pergamentpapier und verschiedenen Geweben umwickelt, doch haben diese Versuche nicht genügend gute Resultate gegeben. Bei Verwendung einer Silber-, einer Kohlenelektrode sank der Säuregehalt im Mittel nur um 33,1%. Bei Verwendung zweier Kohlenelektroden war die Herabsetzung des Säuregehalts noch unbedeutender — 8,6 bis 11,40%. Außerdem wurden die Kohlenelektroden teilweise zerstört. Zum Vergleiche führen wir eine Tabelle der Herabsetzung des

Prozentgehaltes der Säure an bei Verwendung verschiedener Elektroden unter sonst gleichen Versuchsbedingungen:

Nr.	Elektrode	% der Herabsetzung des Säuregehaltes
1	Silber	40–45
2	Silber und Kohle	33,1
3	Kohle	8,6–11,4
4	Platin	64,43

Bei Verwendung von Kohlenelektroden in einem porösen Gefäße gelang es, im Mittel eine Herabsetzung des Säuregehaltes bis 22,38% zu erzielen.

Positive Resultate erhielten wir bei Anwendung von porösen Gefäßen und Platinelektroden. In diesem Falle gelang es uns, 98,74% Salzsäure auszuscheiden. Die Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt. Das äußere Glasgefäß wurde mit der zu elektrolysierenden Flüssigkeit — chemisch reiner Glucose und Salzsäure — gefüllt, und die Kathode eingeführt, das innere poröse Anodengefäß füllten wir mit mit Salzsäure angesäuertem Wasser. Der quantitative Glucosegehalt vor und nach der Elektrolyse wurde nach der Kupferzahl bestimmt, die Salzsäurekonzentration mit Normalkalilauge ausstitriert. Die Dauer der Elektrolyse und die Stromstärke wurde so festgelegt, daß die Menge des an der Kathode ausgeschiedenen Wasserstoffs äquivalent war der zur Elektrolyse verwendeten Salzsäuremenge. Der Erfolg der Arbeit selbst hängt, wie unsere Versuche gezeigt haben, ausschließlich von der Eigenschaft des porösen Gefäßes ab. Bei allzu porösem Gefäße gelingt die Chlorwasserstoff-Ausscheidung aus der Glucoselösung nur in geringem Maße, da die Salzsäure ins Anodengefäß diffundiert⁶⁾. In einigen Fällen erhielten wir niedrige Ziffern, im besten Falle gelang es 98,74% Chlorwasserstoff auszuscheiden.

Die Glucose blieb bei der Elektrolyse unverändert, — Farbe, Geschmack und reduzierende Fähigkeit für Fehlingsche Lösung blieb gleich. Diffusion der Glucose ins Anodengefäß wurde in ganz nichtigem Ausmaße beobachtet: nach einigen Stunden Elektrolyse konnten wir in der Anodenflüssigkeit bloß Spuren Glucose nachweisen.

Das bei der Elektrolyse ausgeschiedene Chlor kann man voll ausnützen.

Die von uns angestellten Versuche zeigen, daß man Salzsäure mit Erfolg zur Hydrolyse der Stärke verwenden und sie durch Elektrolyse entfernen kann. Bei Anwendung dieser Methode in der Technik könnten wir eine reinere Melasse erzielen ohne Neutralisation mit Kreide oder Kalk und unter Vermeidung der häufigen Filtration.

Versuche, zerkleinerten, lufttrockenen Torf mit verdünnter Salzsäure zu verzuckern und die letztere durch Elektrolyse auszuscheiden, haben ebenfalls zu positiven Ergebnissen geführt. Die besten Erfolge erhielten wir bei Einwirkung auf lufttrockenen, wenig zersetzten Torf Carex limosa und Sphagnum medium von ½ n.-Salzsäure in Verdünnung 1:10–1:15 mit oder ohne Umrühren, aber mit Rückflußkühler bei Siedetemperatur der Flüssigkeit. Der Grad der Verzuckerung beträgt im besten Falle 33,2–34,7%. Bei analogen Versuchen A. Mosers⁷⁾, die gleichen Torfarten durch Salzsäure zu saccharifizieren, ergibt die Zuckerausbeute 34,1% (Sphagnum medium) und 34,3% (Carex limosa). Die Dauer der Verzuckerung beträgt 4–5 Stunden.

Um eine Lösung mit größerem Zuckergehalt zu erreichen, ohne zur Eindampfung Zuflucht zu nehmen, verfahren wir folgendermaßen. Die zweite Torf- oder Celluloseportion wurde wie die erste mit Salzsäure behandelt, aber dann nicht mit Wasser, sondern mit der abfiltrierten Glucoselösung der ersten Portion verdünnt. Auf diese Weise stieg die Glucosekonzentration im selben Volumen Wasser ohne jegliches Eindampfen. Mit den folgenden (3., 4., 5. usw.) Portionen Torf verfahren wir genau so wie mit der zweiten, und so stieg der Glucosegehalt allmählich bei gleichbleibendem Flüssigkeitsvolumen. Nach jeder Verzuckerung wurde die Lösung abfiltriert, und darin der Zucker-(Monosaccharide-) Gehalt nach der Methode von Fehling-Bertrand bestimmt.

Zur Trennung der Salzsäure von der erhaltenen Glucoselösung verwendeten wir ebenfalls die Elektrolyse, welche positive Resultate gab.

[A. 224.]

Über Entstaubungsanlagen.

Von F. HOYER, Cöthen.

(Eingeg. 10./8. 1922.)

Da Staub einer der gefährlichsten Feinde der menschlichen Gesundheit ist, so macht sich eine möglichst restlose Entfernung aus den Fabrikräumen nötig. Der Grad der Gefährlichkeit des Staubes

¹⁾ P. P. Budnikoff u. P. W. Solotareff, Die Verzuckerung der Cellulose. Berichte des Polytechnikums zu Iwanowo-Wosnessensk 4, 119 [1921].

²⁾ Arbeiten der Torfakademie in Moskau. 1, 49 [1921].

³⁾ Siehe die Untersuch.: Allin, Journ. f. prakt. Chemie II, 22, 94; Wohl, Berichte d. deutsch. chem. Ges. 23, 2103; Soxhlet, Ztschr. f. Spiritusind. 1884, 669; Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie 29, 385.

⁴⁾ Seyberlich, Ztschr. d. Ver. f. deutsche Zuckerind. 1889, 84.

⁵⁾ D. R. P. Nr. 47572.

⁶⁾ D. R. P. Nr. 103593; Jahrb. chem. Techn. 1889, 725.

⁷⁾ Wagners Jahresber. 1883, 672.