

die Eigenschaften, die sich aus dem periodischen System für die Elemente der Gruppe VIII b ergeben, auf das beste mit den Eigenschaften der Edelgase übereinstimmen, und daß daher kein Grund vorliegt, die Edelgase aus der Gruppe VIII auszuscheiden. Ich trete daher für die von Paneth angegebene verkürzte Form des periodischen Systems ein, nur mit der Abänderung, daß die Platinmetalle und die Edelgase nicht die Überschriften VIII und 0, sondern die gemeinsame Überschrift VIII, mit den Untergruppen a und b erhalten, ebenso wie die Elemente der übrigen Gruppen. So geringfügig diese Änderung auch äußerlich zu sein scheint, ist sie doch von tiefgehender prinzipieller Bedeutung. In der vom übrigen periodischen System abweichenden Form der Überschrift der letzten Gruppe liegt doch die Behauptung, daß die im ganzen periodischen System herrschende Gesetzmäßigkeit, in der letzten Gruppe und besonders bezüglich der Edelgase versagt. Tatsächlich herrscht aber die allerbeste Übereinstimmung. Es ist aber auch von sachlicher Wichtigkeit, daß mit der gewaltsamen Unterbringung der Edelgase in eine 0 te Gruppe, diesen prinzipiell jede Fähigkeit zu chemischen Reaktionen abgesprochen wird. Die Stellung in der Gruppe VIII b läßt aber die Möglichkeit der Bildung von Verbindungen mit negativen Elementen offen. In Analogie mit den Halogenen wären daher Verbindungen der schwersten Edelgase mit Sauerstoff und besonders mit Fluor durchaus möglich. Zum gleichen Ergebnis kommt auch schon Kossel<sup>4)</sup> auf der Grundlage des Atombaus. Dafür, daß die Edelgase durchaus nicht aller Kraftäußerungen nach außen bar sind, spricht ja auch eine Reihe von bekannten Erscheinungen, wie z. B. 1. die Größe der van der Waalschen Konstanten a; 2. die zum Teil bedeutende Löslichkeit in Flüssigkeiten<sup>5)</sup>; 3. das Auftreten von Banden im Spektrum<sup>6)</sup> und schließlich 4. das, besonders in den Kanalstrahlen zu beobachtende Verhalten bei elektrischen Entladungen<sup>7)</sup>. Zusammenfassend läßt sich somit sagen, daß die Edelgase vorbehaltlos in die Gruppe VIII, Untergruppe b des verkürzten periodischen Systems gehören, und daß ihre maximale Wertigkeit oder Valenzzahl gleich 8 ist<sup>8)</sup>. Damit ist auch die prinzipielle Möglichkeit der Bildung von chemischen Verbindungen zugegeben, und es wären am ehesten Reaktionen der schwersten Edelgase mit den negativsten Elementen Sauerstoff und Fluor zu erwarten. Diesbezügliche Versuche sind in Angriff genommen. [A. 47.]

## Die Hydrolyse der Cellulose und des Holzes vermittels Säure als ein Quellungs-Alterungs- und Oberflächenproblem.

Von Prof. CARL G. SCHWALBE, Eberswalde.

Nach einem Vortrag, gehalten vor der A.-G. für Anilin-Fabrikation in Wolfen, Kreis Bitterfeld, am 16. Januar 1924.

(Eingeg. 12.2. 1924.)

**Einleitung:** Die Hydrolyse, d. h. der Abbau der Cellulose zu Traubenzucker ist im letzten Jahrzehnt in den der Glucose nahestehenden Stufen des Abbaus auf das genauste erforscht. Dagegen sind unsere Kenntnisse über die Abbaustufen, welche der Cellulose selbst noch nahestehen, recht bescheiden, so daß eine Erörterung der Begriffe „Hydrocellulose“ und „Hydratcellulose“ oder, besser gesagt, „gequollene Cellulose“ von Interesse sein dürfte. Noch notwendiger erscheint jedoch eine Darlegung der möglicherweise die Hydrolyse beeinflussenden Faktoren der Alterung, Trocknung und Quellung, Probleme, die bisher bei der wissenschaftlich-technischen Bearbeitung der Hydrolyse noch nicht gebührend berücksichtigt worden sind.

Die Geschichte der Hydrolyse der Cellulose läßt sich in zwei Perioden einteilen. Die erste Aufgabe, welche sich die Chemiker stellten, war: Erforschung der Bedingungen, unter denen die Hydrolyse quantitativ zur Glucose führt. Bei der Lösung dieser Aufgabe können die Arbeiten von Bracconnot, Flechsig, Ost, Willstätter und Irvine als Marksteine gelten. In der zweiten Periode hat man, fußend auf diesen Arbeiten, das Konstitutionsproblem der Cellulose in Angriff genommen. Die Literatur der letzten Jahre ist reich an Erörterungen über dieses hochwichtige Problem. Aus den Arbeiten von Pringsheim, Ost, Heß, Karrer, Irvine, Hibbert, Herzog und anderen läßt sich entnehmen, daß in aller Kürze eine Klärung der Konstitutionsfrage zu erwarten ist.

<sup>4)</sup> W. Kossel, Ann. d. Ph. 49, 229 [1916].

<sup>5)</sup> A. von Antropoff, Proc. Roy. Soc. A. 83, 474 [1910]. Z. f. Elektroch. 25, 269 [1919].

<sup>6)</sup> W. Gerlach, Materie, Elektrizität, Energie S. 169, 1923.

<sup>7)</sup> F. W. Aston, Isotope. Deutsche Übertragung S. 105, 1923.

<sup>8)</sup> Nur für das Helium würde sich aus gleichen Gründen die maximale Valenzzahl 2 ergeben.

### Hydrolyse der Cellulose durch Säuren.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirken verdünnte Säuren nur dann auf Cellulose ein, wenn die Flüssigkeit in dem Fasermaterial eintrocknen kann. Die Faser wird brüchig und mürbe, eine Reaktion, die jedoch Wochen und Monate erfordern kann, sofern man sie nicht nach dem Eintrocknen durch ein Erhitzen an feuchtwärmer Luft beschleunigt. Wird z. B. ein mit einer Lösung von wenig Hundertsteln Prozent Schwefelsäuregehalt beladenes Gewebe bei einer Luftfeuchtigkeit von 80 % auf eine Temperatur von 80–90° etwa 8 Stunden lang erhitzt, so tritt vollständige Zermürbung ein.

In wässriger Lösung findet eine Festigkeitsverminderung dann statt, wenn man Temperaturen von 40–50° erreicht hat. Mit zunehmender Temperatur nimmt auch die Festigkeitsverminderung rasch zu. Aber selbst bei Kochtemperatur kann man die Hydrolyse nur zum kleinsten Teil bis zur Glucose führen. Durchschnittlich werden in 12 Std. doch nur 7–8 % Glucose bei Baumwollcellulose gebildet<sup>1)</sup>. Günstiger werden die Ausbeuten, wenn man Hochdruck anwendet und etwa auf 170° während eines kurzen Zeitraumes von höchstens 1/2 Std. erhitzt. Die Glucoseausbeute steigt dann auf 10–20 %. In der Patentliteratur sind Verfahren beschrieben, bei denen die Ausbeuten durch Verwendung von Gemischen verschiedener Säuren, z. B. Salz- und Schwefelsäure oder Schwefelsäure und schweflige Säure oder Salzsäure und schweflige Säure, erhöht werden kann. Auch Katalysatoren, wie Chlormagnesium, werden als wirksam bezeichnet<sup>2)</sup>. Da diese Versuche sich im wesentlichen auf die Cellulose im Holze beziehen, werden sie noch unten näher zu erörtern sein. Von den organischen Säuren wirken Oxalsäure und Weinsäure wie die Mineralsäuren. Ameisensäure wirkt schwächer, und Essigsäure vermag nicht zu hydrolyseren. Wenn man sie trotzdem bei der Hydrolyse im Gemisch mit Mineralsäuren verwendet hat und eine Zunahme der Glucoseausbeute beobachtet haben will, so wird ihre Wirkung nicht auf ihre hydrolyserende Kraft, sondern auf die noch zu besprechende Quellung zurückzuführen sein.

Eine vollständige Verzuckerung der Cellulose kann nur erreicht werden, wenn die Cellulose mit hochkonzentrierten Säuren behandelt wird, sei es, daß man eine 78 %ige Schwefelsäure nach Flechsig, eine 72 %ige Schwefelsäure nach Ost, oder eine 41 %ige Salzsäure nach Willstätter verwendet. Bei Anwendung dieser konzentrierten Säuren beobachtet man eine Quellung, die von Lösung gefolgt wird. Aus der Lösung lassen sich, wenn man nicht zu lange wartet, gallertige Stoffe durch Verdünnen mit Wasser abscheiden. Diese Stoffe stellen aller Wahrscheinlichkeit nach Cellulosedextrine dar. Sie sind charakterisiert durch ihre gute Hydrolysfähigkeit vermittels verdünnter Säuren. Ein Kochen mit diesen unter Atmosphärendruck reicht hin, um die Cellulosedextrine in Traubenzucker überzuführen. Bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure entstehen Ester, die allmählich der Zersetzung anheimfallen und schließlich die Glucose liefern. In der Patentliteratur sind auch Gemische von konzentrierten Säuren empfohlen, teilweise jedoch nicht wegen erhöhter Hydrolysfähigkeit, sondern in Rücksicht auf die leichtere Regenerierbarkeit der verwendeten Säuren.

**Einfluß der physikalischen Beschaffenheit.** Bei der Einwirkung verdünnter Säuren könnte der anatomische Bau der Fasern eine Rolle spielen. Die Baumwollfaser, bestehend aus einem an einem Ende geschlossenen Zellkanal mit einer Cuticula ist verschieden von den Holzzellstofffasern, deren Zellkanal meist an beiden Enden offen ist, und deren Wandung bei Nadelholzzellstoff die charakteristischen fensterartigen Hoftüpfel zeigt. Da einer chemischen Einwirkung auf diese Fasergebilde eine vollständige Durchtränkung mit dem Reagens vorausgehen hat, wäre ein Einfluß des anatomischen Baues wohl denkbar, ja er ist sogar wahrscheinlich. Bei der Schwierigkeit der genauen Bestimmung des Endproduktes der Hydrolyse, der Glucose, ist bisher noch nicht eindeutig bewiesen, daß die Cellulose der Holzzellstoffe stärker angegriffen wird als die Baumwollcellulose. Ein etwaiger Nachweis gestaltet sich um so schwieriger, als die Holzzellstoffe nicht einheitlich sind, merkliche Mengen von hydrolysbarem Manan und Pentosan enthalten. Durch weitgehende Zerkleinerung müßte der Unterschied im anatomischen Bau verschiedener Zellstofffasern verschwinden. Es sollte die Hydrolyse erleichtert werden, da infolge der Zertrümmerung der Membran der langdauernde Diffusionsprozeß abgekürzt würde. Verwandelt man jedoch Cellulose auf trockenem oder nassem Wege in Pulver oder Schleim, so ist eine bessere Hydrolyse und raschere Traubenzuckerbildung nicht zu bemerken.

Von Einfluß auf den hydrolytischen Vorgang könnte auch das Alter der Fasergebilde sein. Es ist bekannt, daß frisch gebildete

<sup>1)</sup> Wohl: Z. f. ang. Ch. 34, I, 489 [1921].

<sup>2)</sup> Classen: F. P. 24 882 vom 30.5. 1921, Zusatz zu F. P. 518 140.

Cellulosemembrane außerordentlich empfindlich gegen den Einfluß der Chemikalien in wässriger Lösung sind, während ältere Membranen eine erhebliche Widerstandsfähigkeit zeigen. Bei der Hydrolyse dieser letztgenannten Membranen kann aber doch noch ein relatives Alter in Betracht kommen insofern, als man dieses Lebensalter von dem Augenblick der Tötung der lebenden Zelle bemäßt. Eine solche Alterung wird, da es sich um ein kolloides Gebilde handelt, zunächst in einer Eintrocknung bestehen. Weil solche Eintrocknung stets an der Oberfläche beginnt, vermögen sich dichtere, weniger durchlässige Schichten, mehr oder weniger horngesättigte Hämpe zu bilden. Formt man z. B. einen Zellstoffbrei etwa zu einem Kuchen und trocknet diesen in einem Trockenofen, so läßt sich die äußere Schicht wesentlich schwerer wieder in Wasser zur Aufschwemmung bringen als das Innere des Saugkuchens, eine Folge der stärkeren Schrumpfung an der Außenseite des Zellstoffkuchens. Eine solche Hautschrumpfung sollte die Diffusionsfähigkeit vermindern, auch auf das Saugvermögen von Einfluß sein, wenn es auch bei den Löschpapieren mehr auf die Kapillaren zwischen den Fasern ankommt. Tatsächlich kann man beobachten, daß jahrzehntelang gelagertes Filterpapier und Löschkarton an Filter- und Löschfähigkeit beträchtlich eingebüßt haben, wahrscheinlich, weil die Oberfläche der einzelnen Fasern schwer durchdringbar für die Flüssigkeit geworden ist. Vielleicht spielt auch eine schwere Benetzungsfähigkeit, eine andere Oberflächenspannung eine Rolle. Sehr deutlich zeigt sich eine Wirkung des Alterns bei der Analyse von Holzzellstoffen nach Krull. Zellstoffe, die seit etwa 12 Jahren gelagert sind, lassen sich nach der von Sieber verbesserten Vorschrift von Krull nicht oder nur bei erheblicher Verlängerung der Reaktionszeit hydrolyseren zwecks Ligninbestimmung. Frische Holzzellstoffe dagegen bereiten bei Befolgung der Vorschriften keinerlei Schwierigkeiten. Auch hier wird man diese Erscheinung auf eine Verminderung der Diffusionsfähigkeit, auf eine Hautbildung zurückführen können.

Das Eintrocknen ruft eine Schrumpfung und Verhärtung, ein Welken und Runzeln der Oberfläche hervor. Von großem Einfluß auf diese Oberflächenausbildung ist die Art der Trocknung. Ein Trocknen bei hoher Temperatur oder ungebührlich langer Dauer der Trocknung ist für die Reaktionsfähigkeit der Cellulose schädlich. In der Papierfabrikation bevorzugt man deshalb feuchten Zellstoff, der überhaupt noch nicht getrocknet war, und bei der Trocknung feinster Zeichenpapiere wird durch Einschalten von Windhaspeln in die Trockenpartie der Papiermaschine dafür gesorgt, daß die Trocknung vorsichtig und bei niedriger Temperatur geschieht. Die besten Filterpapiere werden durch Trocknung der geschöpften Bogen bei einer Winterkälte von 30—40° unter Null erzielt. Man hat diese Tatsache auf die mechanische Wirkung der sich bildenden Eiskristalle zurückgeführt, welche den Faserfilz des Papierblattes auflockern sollen. Viel wahrscheinlicher ist aber, daß die überaus langsame Verdunstung des Wassers bei Temperaturen unter 0° die Bildung schwer durchlässiger Oberflächen verhindert. Die Schädlichkeit einer 10 stündigen Trocknung für Holzzellstoff kann man an Holzzellstoff-Pappstreifen beobachten. Während nicht übertrockneter Zellstoff beim Einlegen in Wasser innerhalb  $\frac{1}{4}$  Stunde völlig von Wasser durchtränkt wird, erweist sich ein übertrockneter Zellstoff auch noch nach Stunden als nicht völlig benetzt. Derartig übertrockneter Zellstoff zeigt auch bei der Acetylierung mit Eisessig-Essigsäureanhydrit-Schwefelsäure-Gemisch sehr langsame Reaktion im Vergleich mit Zellstoff, der nicht übertrocknet war. Ob die Übertrocknung einen nachweisbaren Einfluß bei der Hydrolyse zu Glucose ausübt, ist nicht bekannt, aber sehr wahrscheinlich. Getrocknete Cellulosen quellen im Wasser allmählich auf. Die Quellung braucht jedoch verhältnismäßig viel Zeit. Bei Holzzellstoffen wird das Maximum der Quellung nach etwa 8 Stunden erreicht. Man kann eine solche Quellung annähernd messen durch Abschleudern der in Wasser gelegten Zellstoff-Pappstreifen und Wägen im feuchten Zustande. — Von wesentlichem Einfluß ist, ob bei der Quellung gleichzeitig eine mechanische Bearbeitung stattfindet. Eine solche Bearbeitung, z. B. im Holländer der Papiermacher, führt zu verstärkter Quellung durch das Stauchen und Quetschen der Fasern. Weitere Beschleunigung der Schleimbildung kommt zustande durch vorheriges Anätzen der Cellulose, durch unabsichtliche oder absichtliche Bildung von Hydro- und Oxyzellulose.

Es ist auch nicht gleichgültig, ob die Quellung durch flüssiges Wasser, dampfhaltige Luft oder durch Wasserdampf geschieht. Langdauernde Quellung durch Wasser scheint bei Holzzellstoffen und bei Baumwollgeweben schließlich noch den höchsten Quellungsgrad hervorzurufen, wenn man dies aus dem Färbevermögen der Materialien schließen darf. Die mit substantiven Farbstoffen gefärbten, vorher lange mit Wasser gequollenen Materialien sind am tiefsten gefärbt. Am schwächsten ist die Färbung nach  $\frac{1}{2}$ -stündiger Dampfquellung.

Möglicherweise kann durch eine langdauernde Quellung mit wasserhaltiger, aber nicht mit Wasserdampf gesättigter Luft in der „feuchten Hänge“ noch bessere Quellung bei Temperaturen von 80° erzielt werden, was man aus dem Verhalten der Fasern bei der eingangs erwähnten Hydrocellulosedarstellung bei 80° und 80% Luftfeuchtigkeit ableiten könnte.

Die durch Wasser erfolgte Quellung erfährt weitere Verstärkung, wenn dem Wasser kleine Mengen von Elektrolyten, insbesondere von Säure zugesetzt sind. Unter den Säuren wirken wiederum die organischen Säuren kräftiger als die Mineralsäuren. Mit 1%iger Essigsäure kann man bei gewissen Holzzellstoffen außerordentlich hohe Quellgrade erzielen derart, daß 100 Teile Zellstoff 500 Teile Wasser festzuhalten vermögen. Diese Quellung durch verdünnte organische Säuren oder durch gewisse organische Salze läßt sich übrigens fixieren. Hat man die Cellulosen mit 1%iger Essigsäure durchtränkt und bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur vorsichtig getrocknet, so zeigen derartige Cellulosen mit einem geringen Gehalt an organischer Säure eine außerordentlich gesteigerte Reaktionsfähigkeit. Bringt man sie in ein Acetyliergemisch und führt zum Vergleich eine Acetylierung mit nicht präpariertem, im übrigen gleichartigem Fasermaterial durch, so erzielt man bei dem mit Essigsäure vorpräparierten Material schon nach einer Stunde Glasigkeit und beginnende Auflösung der Cellulose, während das unpräparierte Material erst nach 3—4 Stunden in das gleiche Stadium gelangt. Auch bei der Herstellung von Viscose ist die Steigerung der Reaktionsfähigkeit sehr augenfällig. Holzzellstoffpappe, die mit 1%iger Essigsäure durchtränkt, dann getrocknet worden und in üblicher Weise mit Natronlauge durchtränkt ist, nimmt in einem mit Schwefelkohlenstoffdampf gesättigten Raum den Schwefelkohlenstoff weit rascher auf als nicht präparierte Zellstoffe. Die mit Schwefelkohlenstoff beladenen Holzzellstoff-Pappstreifen quellen in Wasser zu einem fast zentimeterdicken Gebilde auf, während nicht präparierte Holzzellstoff-Pappstreifen eine sehr viel geringere Quellung erfahren. Trotz dieser gesteigerten Reaktionsfähigkeit bei Acetylierung oder Viscosebildung ist eine verstärkte Hydrolyserfähigkeit der mit Essigsäure behandelten Faser nicht mit Sicherheit nachzuweisen. Eine gewisse Zunahme der reduzierenden Substanzen wird beobachtet, bleibt aber innerhalb der Fehlergrenze.

Eine wesentliche Verstärkung der Hydrolyse wird aber erreicht, wenn eine Quellung mit starker Natronlauge von 18% NaOH-Gehalt aufwärts vorgenommen wird. Eine solche Vorquellung vor der Hydrolyse wurde z. B. von der Sulfitzellstoff-Fabrik Waldhof<sup>3)</sup> empfohlen.

Auch durch hochkonzentrierte Salzlösung kann eine starke Quellung und damit eine verstärkte Hydrolyserfähigkeit erreicht werden. Die Wirkung gesättigter Chlorzinklösungen oder von hochkonzentrierten Rhodancalciumlösungen (bei der „Vulkanfiber“-Herstellung) wird als Quellung unter gleichzeitiger Hydrolyse gedeutet. Nach Dubosc<sup>4)</sup> kommt es bei den Salzlösungen auf eine bestimmte Viscosität und bestimmte Temperatur an, wenn sie quellend und lösend auf die Cellulosen wirken sollen.

In einem noch höheren Quellungszustand kann Cellulose geraten, wenn man sie aus Lösungsmitteln, z. B. aus der Kupferoxyd-Ammoniaklösung oder aus der Viscoseflüssigkeit abscheidet. Derartige Cellulosen sind so stark gequollen, daß sie bedeutend leichter hydrolysiert werden als alle bisher aufgezählten gequollenen Cellulosen.

Als Lösungsmittel wirken zunächst auch hochkonzentrierte Mineralsäuren, Schwefelsäure von 72% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gehalt aufwärts, Chlorwasserstoffsäure von 41% HCl-Gehalt und hochkonzentrierte Lösungen von Phosphorsäure, dagegen nicht solche von Salpetersäure. Die hochkonzentrierten Mineralsäuren bewirken zunächst eine außerordentlich starke Quellung, der sofort die Lösung folgt. Der Lösung der Cellulose in Schwefelsäure schließt sich die Esterbildung an. Bei allen Säuren, mit Ausnahme der Salpetersäure, beginnt die Hydrolyse, die Bildung von Cellulosedextrinen, die sowohl als wasserunlösliche Gallerten als auch Kolloide in Wasser gelöst erhalten werden können. Die letzteren lassen sich von dem Wasser durch Dialyse abtrennen. Bei der Salpetersäure wird durch die Esterbildung der Reaktionsverlauf ein anderer. Die durch Wasser aus der Cellulolösung mit starken Mineralsäuren abspaltbaren gequollenen Cellulosen oder Cellulosedextrine zeichnen sich durch sehr leichte und vollständige Hydrolyserbarkeit zu Glucose aus. Es genügt ein Kochen bei Atmosphärendruck für diesen Zweck. Besser ist freilich die kurzdauernde Erhitzung mit Überdruck, weil dann die Glucose nicht so lange Zeit hoher Temperatur ausgesetzt bleibt.

<sup>3)</sup> Waldhof: F. P. 22 344.

<sup>4)</sup> Dubosc: C. C. IV, Nr. 16, S. 743 [1923].

## Tabellarische Übersicht der gequollenen Cellulosen.

Die vorstehend aufgeführten verschiedenen Arten der gequollenen Cellulosen sind in nachfolgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt, zugleich mit einigen charakteristischen, unterscheidenden Reaktionen:

## Übersicht über die Typen der „gequollenen“ (Hydrat)-Cellulosen.

1. Cellulosen, gequollen durch mechanische Deformation (Feuchtung, Stauchung bei Gegenwart von Wasser). Celluloseschleime; diese im Quellmittel schweißbar.
2. Cellulosen, gequollen durch verdünnte Mineralsäuren; insbesondere organische Säuren: in Form von Schleim im Quellmittel schweißbar.
3. Cellulosen, gequollen durch Alkalien und Mineralsäuren bestimmter Konzentration: mercerisierte Cellulosen, im Quellmittel nicht schweißbar, Jodspeicherung.
4. Cellulosen, gequollen durch hochkonzentrierte Salzlösungen: Vulkanfaser, im Quellmittel schweißbar, Jodspeicherung.
5. Cellulosen, gequollen durch Ausscheidung aus Lösungsmitteln: Kunstseiden, im Lösungsmittel schweißbar, Jodspeicherung.
6. Cellulosen, gequollen durch hochkonzentrierte, lösende Mineralsäuren: Pergament, Cellulosedextrine, im Quellmittel schweißbar, Jodspeicherung.

Mit verdünnten Säuren geben 1 bis 4 rohe Hydrocellulosen als Hauptprodukt, 5 geben reine Hydrocellulosen, 6 Glucose.

Mit Chlorzinkjodlösung geben 3 bis 6 Jodspeicherung (Blaufärbung, längere Zeit beständig beim Auswaschen).

Im allgemeinen sind die gequollenen oder Hydratcellulosen, wie man früher in Rücksicht auf einen fälschlich angenommenen Wasser gehalt sagte, charakterisiert durch erhöhte Hygroskopizität und erhöhtes Wasserbindungsvermögen. Man ersieht aus der Tabelle, daß die Eigenschaft der Schweißbarkeit, des Festhaltens verschiedener blattartiger Schichten der gequollenen Cellulose bei mäßigem Druck aneinander nur bei der durch Alkali und durch starke Salpetersäure mercerisierten Cellulose nicht zu finden ist. Voraussichtlich ist dies auf die Bildung der Alkaliverbindung oder auf die Esterbildung zurückzuführen. Die Jodspeicherung zeigt einen verhältnismäßig hohen Grad von Quellung an. Sie tritt erst auf bei der Quellung durch Alkali, während die ersten Stufen der Quellung durch Wasser oder verdünnte Säuren noch nicht Jodspeicherung hervorzurufen vermögen. Für die Beurteilung der Hydrosierbarkeit ist von besonderer Bedeutung, daß nur die mit starken Mineralsäuren gequollenen Cellulosen eines quantitativen Abbaus zu Glucose fähig sind, während alle übrigen Quellungsstufen Hydrocellulose als Hauptprodukt ergeben und verhältnismäßig nur kleine Mengen Glucose entstehen lassen.

Charakteristik der Hydrocellulosen. Diese Hydrocellulosen sind charakterisiert durch die Verminderung der Hygroskopizität und durch eine verminderter Benetzbarkeit durch Wasser. Ist beispielsweise ein Gewebe mit Säuren bespritzt worden, so stoßen nach dem Eintrocknen und langerer Lagerdauer diese Flecke Wasser bei Versuchen der Benetzung stark ab. Die Hydrocellulosen sind ausgezeichnet durch ein Reduktionsvermögen, welches bei den Hydrat- oder gequollenen Cellulosen in erheblichem Ausmaße nur bei der Quellung mit starken Mineralsäuren auftritt. In verdünntem Alkali lösen sich die Hydrocellulosen, welche aus gewöhnlicher Cellulose oder aus Cellulose stammen, die durch dünne Säuren, Alkali oder Salze gequollen ist, nur zum Teil. Dagegen löst sich Hydrocellulose, die aus einer aus Lösungsmitteln abgeschiedenen Cellulose bereitet ist (z. B. Hydrocellulose aus Viscose), vollständig in verdünntem Alkali auf. Der Rückstand bei der Behandlung mit Alkalilösung, der sich nach dem Gesagten bei der Mehrzahl aller normalen Hydrocellulosen ergibt, zeigt die Reaktion gewöhnlicher Cellulosen und ist aufs neue der Hydrocellulosebildung fähig. Die Hydrosierbarkeit der Hydrocellulosen ist gegenüber derjenigen der gewöhnlichen Cellulosen erheblich verringert. Eine Ausnahme bildet die Knoevenagelsche Hydrocellulose aus Viscose, welche verhältnismäßig leicht zu Traubenzucker hydrolysiert werden kann.

Gewöhnliche Hydrocellulosen sind trotz einer nur teilweisen Alkalilöslichkeit von Ost<sup>5)</sup> als einheitlich aufgefaßt worden, im Hinblick auf ihr Verhalten bei der Acetylierung und die Viscosität der aus den gewonnenen Acetylcellulosen hergestellten Lösungen. Auch aus den Ausführungen von Wohl<sup>6)</sup>, welcher die Hydrocellulosen als Reversionsdextrine ansieht, könnte man schließen, daß er sie für einheitliche Stoffe hält. Die zuckerartigen Abbauprodukte der Cellulosen sollen von der kolloiden Cellulose selbst zu Reversions-

dextrinen kondensiert werden. Eine ganz andere Auffassung haben Netthöfel<sup>7)</sup> Hauser und Herzfeld<sup>8)</sup> vertreten. Ersterer hat durch hygroskopische Untersuchung wahrscheinlich gemacht, daß die alkalilösliche reduzierende Substanz als eine Art Schicht auf unveränderter Cellulose aussitzt. Wie Netthöfel meint, sind die oberen Schichten der Zellmembran angeätz. Die gleiche Auffassung vertreten auch Hauser und Herzfeld, die gezeigt haben, daß durch langes Kochen in Wasser und Ausdämpfen der rohen Hydrocellulose das charakteristische Reduktionsvermögen der Hydrocellulosen zum Verschwinden gebracht werden kann. Eine Anätzung der äußeren Schichten, eine Korrosion dieser bedeutet eine Zerstörung der Oberfläche. Das ganze Verhalten der Hydrocellulosen führt aber zu der Ansicht, daß diese äußeren Schichten durch eine Art Schrumpfung oder Verdichtung eine Verminderung ihres Diffusionsvermögens erfahren haben müssen. Es ist auffällig, daß die Verwandlung der Cellulosen in Hydrocellulose nicht die ganze Zellmembran ergreift, sondern Schichten intakter Cellulose übrigbleiben, nachdem die reduzierende Substanz durch Alkali weggelöst ist. Es erscheint demnach die Auffassung gerechtfertigt, die rohe Hydrocellulose als Cellulose, die von einer Filmschicht von echter (reiner) Hydrocellulose umkleidet ist, anzusehen. Wird diese Filmschicht durch Alkali weggelöst, bleibt Cellulose übrig mit derselben Reaktionsfähigkeit wie sie vor der ersten Hydrocellulosebildung bestand. Die mit dem Film umkleideten Fasern aber sind gegen die Wirkung der Säure außerordentlich widerstandsfähig, vermutlich deshalb, weil die Säure die äußere Schicht nicht zu durchdringen vermag. Nimmt man diese Hypothese an, so wird es erklärlich, warum die Knoevenagelsche Hydrocellulose einheitlich, d. h. alkalilöslich ist. Durch die außerordentlich starke Quellung, welche der Viscose nach ihrer Ausscheidung aus der Lösung verbleibt, ist der Zutritt der Säure zu allen Bausteinen der Zellmembran, zu den Mizellen, ermöglicht. Diese Mizellen kann man sich ebenfalls als gequollen vorstellen, so daß die Säure in das Innere der Mizellen eindringt. Es wird durch die Filmhypothese aber auch verständlich, warum eine Zerkleinerung bis zum Zellstoffschleim nicht zu vollständiger Verzuckerung führen kann. Die Mizellen sind von einer Haut von Hydrocellulose umkleidet, welche der Säure den Zutritt zum Innern der Mizellen verwehrt. Folgerichtig muß man freilich annehmen, daß bei Beginn der Hydrocellulosebildung die Säure von den äußeren Schichten der Faser adsorbiert wird, und nur das Wasser bis in die innersten Schichten der Zellmembran hineingelangt.

Von den durch starke Säuren gequollenen Cellulosen gilt daselbe wie von der Viscose. Die Quellung ist derartig weitgehend, daß die verdünnten Säuren nicht mehr von den äußeren Schichten gewissermaßen abgefangen werden, sondern bis in den Kern der Fasergebilde wandern und auch dort die Hydrolyse sich vollzieht. Es kommt demnach bei der Verzuckerung darauf an, die Bildung von Reaktionsträgern der Hydrocellulose zu vermeiden.

Von diesen Hydrocellulosen gibt es außerordentlich viele Abarten, je nach dem Quellungszustand der Cellulose, welche der Wirkung verdünnter Säuren ausgesetzt wurde. Diese Verschiedenheit prägt sich sehr deutlich in der verschiedenen Höhe der Hygroskopizität und in den verschiedenen Färbevermögen der Hydrocellulosen aus. Wenn man von einer gequollenen Cellulose ausgeht, die höhere Hygroskopizität besitzt als gewöhnliche Cellulose, wird man bei dem Angriff verdünnter Säure eine Hydrocellulose erhalten, die eine erheblich höhere Hygroskopizität besitzt als eine aus gewöhnlicher Cellulose gewonnene Hydrocellulose. So erklären sich die weit abweichenden Angaben der Literatur über die Hygroskopizität der Hydrocellulosen.

Naturgemäß wird auch das Färbevermögen bei einer Hydrocellulose, die aus gequoller Cellulose hervorging, höher sein als bei der Hydrocellulose aus gewöhnlicher Cellulose.

Aus vorstehenden Ausführungen ergibt sich zunächst, daß es bei der Hydrolyse darauf ankommt, wie schon gesagt, die Bildung von Hydrocellulose durch weitgehende Vorquellung der Cellulosefaser zu vermeiden. Man muß demnach Quellungsmittel finden, welche die gleiche Wirkung wie die starken Mineralsäuren ausüben, aber billiger sind. Ferner muß man dafür sorgen, daß die Quellungsfähigkeit einer Cellulose nicht durch Alterung oder Trocknung ungebührlich beeinträchtigt wird. Den bis zu einem gewissen Grade unvermeidbaren Einflüssen der Alterung und Oberflächenveränderung durch Trocknung kann man sozusagen durch „Frischhaltungsmittel“ entgegenarbeiten. Als solche „Frischhaltungsmittel“, die sogar die Reaktionsfähigkeit der Cellulose erheblich steigern, können verdünnte organische Säuren, aber auch organischsaure Salze, z. B. Natriumacetat angewendet werden. Die später bei der Hydrolyse des Holzes zu besprechenden

5) Ost u. Brettschneider: Z. f. ang. Ch. 34, 422 (1921).

6) Wohl a. a. O.

7) Netthöfel: Diss., Berlin 1914.

8) Hauser u. Herzfeld: Chem.-Ztg. 1915, S. 689.

Katalysatoren, wie 2 Hydroxynaphthalin-9-6-sulfonsäure und 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure dürfen als solche „Frischhaltungsmittel“ aufzufassen sein.

#### Hydrolyse von Holz.

Einfluß der physikalischen Beschaffenheit. Bei der Hydrolyse von Holz handelt es sich um Abbau einer inkrustierten Cellulose, die noch dazu nicht in der Form einzelner faserartig geformter Zellen, wie bei der Baumwollcellulose und den Holzzellstoffen, sondern in größeren Zellverbänden auftritt, so daß ganze Schichten von Zellmembran bei der Diffusion zu durchdringen sind. Die Durchdringbarkeit dieser Schichten hängt von der Art des Holzes ab. Es braucht in dieser Hinsicht nur auf die größere Dichte mancher Laubhölzer (z. B. Buche) gegenüber denjenigen der Nadelhölzer hingewiesen zu werden. Bei diesen Diffusionsvorgängen wird viel zu wenig berücksichtigt, daß die höchste Beschleunigung der Diffusion nur dann erreicht werden kann, wenn das Fasergut selbst in Bewegung ist. Bewegt man nur die Flüssigkeit, läßt man sie etwa durch Umpumpen einen Kreislauf durch größere Schichten von Sägemehl beschreiben, so sucht sich die Flüssigkeit die weitesten Kanäle aus, und zahlreiche Oberflächen etwa der Sägemehlteilchen, die aufeinander gepreßt sind, werden zur Diffusion von dem Flüssigkeitsstrom nicht oder nur ungenügend herangezogen. Wird dagegen das Fasergut selbst bewegt, so vermögen alle Oberflächen allseitig und gleichzeitig in Tätigkeit zu treten, und der erforderliche Austausch der Reagenzienlösung gegen Wasser oder Luft vollzieht sich weit rascher und vollständiger.

Bei dem Holz spielt das Alter und die Trocknung und die dadurch bedingte Veränderung der Oberfläche eine sehr große, ja noch größere Rolle als bei der Cellulose. Es ist bekannt, daß trockner Holzschliff sich nicht so gut zu Papier verarbeiten läßt wie frischer, noch feuchter Holzschliff. Die Übertrocknung und Hornhautbildung bei Holzstückchen nimmt mit Verminderung der Teilchengröße sehr rasch zu. Während Holz in Stammform Jahre hindurch ohne merkliche Veränderung lagern kann, geht eine für die Zwecke chemischer Umsetzung ungünstige Veränderung der Oberfläche schon bei Zerkleinerung zu Hackspänen, noch mehr aber bei derjenigen zu Sägemehl vor sich. Werden Hackspäne jahrelang gelagert, so ist es beispielsweise nicht mehr möglich, sie nach dem bekannten Sulfatzellstoffverfahren mit Calciumbisulfatlösungen zu Zellstoff aufzuschließen. Beim Sägemehl zeigt sich erst recht die schädliche Übertrocknung oder Alterung. Bei Verkochung von Sägemehl auf Zellstoff werden deshalb sehr schlechte Ausbeuten erhalten.

Die mangelnde Reaktionsfähigkeit von Sägemehl hat allerdings bei Nadelhölzern noch einen anderen Grund. Während des Sägungsvorganges verdampft ein Teil des Terpentins, ein anderer Teil verharzt, erleidet Oxydation und Polymerisation, wodurch die Sägemehlteilchen infolge der Erwärmung beim Sägeschnitt mit diesem veränderten Terpentinöl aber auch mit verflüssigtem Harz und Fett sich mehr oder weniger umkleiden. Eine Entfernung der Harz-, Fett- und Terpentinbestandteile durch organische Lösungsmittel bringt aber keine Besserung hervor. Derartiges Holz kann ebenso wie übertrocknetes nicht nach dem Sulfatkochverfahren auf Zellstoff verarbeitet werden. Wahrscheinlich deshalb nicht, weil durch die weitgehende Entwässerung mit organischen Lösungsmitteln Oberflächen geschaffen sind, welche schlecht oder gar nicht diffundieren. Der schädlichen, schwer vermeidbaren Übertrocknung von Holzabfällen kann man durch vorsichtige Quellung entgegenarbeiten. Durch die Quellung wird das Diffusionsvermögen wieder etwas erhöht. Es hat sich gezeigt, daß eine Quellung mit feuchtwarmer Luft viel wirksamer ist als diejenige mit Dampf oder mit flüssigem Wasser. Die Nichtberücksichtigung der physikalischen Beschaffenheit des Holzes bei der Hydrolyse hat wahrscheinlich die außerordentlich großen Schwankungen in den Ausbeuten an Traubenzucker hervorgerufen, die bei fabrikmäßiger Herstellung von Glucose oder von Alkohol aus Sägemehl aufgetreten sind.

Hydrolyse des Holzes mit verdünnten Säuren. Die Hydrolyse des Holzes ist fabrikmäßig wohl nur mit verdünnten Säuren durchgeführt worden. Als solche Säuren haben vorwiegend Schwefelsäure und Salzsäure eine Verwendung gefunden, die meist in Mengen von 1—3 % vom Gewicht des Holzes zur Anwendung gekommen sind. Eine Hydrolyse mit so geringen Säuremengen ist nur bei Anwendung von Hochdruck möglich. Man kann sich vorstellen, daß nur bei hohem Druck die Hämle von Hydrocellulose, welche sich durch die Wirkung von verdünnter Säure zunächst gebildet haben, von eben dieser Säure durchdrungen werden können.

<sup>9)</sup> Sherrard u. Gauger: J. of Ind. and Eng. Chem. 15, 63—64 [1923]. Siehe ferner: Sherrard u. Blanco: J. of Ind. and Eng. Chem. 15, 611 [1923].

In sehr eingehenden und sorgfältigen Untersuchungen hat man die vielen Faktoren, welche die Verzuckerung beeinflussen, studiert. Besonders die Arbeiten von Kreßmann<sup>10)</sup> und Meunier<sup>11)</sup> enthalten viel wertvolles Material über die Verzuckerung von Holz. Kreßmann hat gezeigt, daß sich ein Gleichgewichtszustand ziemlich rasch bei einer Erhitzung auf 170° einstellt, und daß es unzweckmäßig ist, länger als 1/2 Stunde zu erhitzen, weil dann etwa neu gebildeter Zucker der Zerfaserung anheimfällt, und die Ausbeute nicht mehr heraufgeht.

Naturgemäß treten bei der Verzuckerung von Holz, infolge Anwesenheit von Inkrusten, wie Lignin, Manan, Galaktan, Pentosan Nebenreaktionen auf, die bei der Verzuckerung der Cellulose keine Rolle spielen. Aus dem Pentosan bildet sich beispielsweise Furfurol, und das Lignin spaltet Essigsäure und Ameisensäure und auch wohl etwas Methylalkohol ab. Diese Stoffe beeinträchtigen die Gärung und müssen vorher abgetrennt werden. Ein weiterer Übelstand der Verzuckerung mit verdünnten Säuren ist die notwendige Abstumpfung der Säure bei der Gärung. Bekanntlich üben Neutralsalze, wie Kochsalz, mehr noch Chlorcalcium, ungünstige Wirkungen auf den Gärvorgang aus.

Man hat versucht, die Wirkung der Säuren durch Katalysatoren zu verstärken. Die oben bei der Cellulose erwähnten katalysierenden Säuren, Salzsäure, schweflige Säure, Essigsäure, sind gerade bei der Holzverzuckerung eingehend studiert worden. Man wird ihre Wirkung vorzugsweise in einer Quellung des Materials zu sehen haben. Aber so stark wie diejenige durch organische Säuren ist die Quellung, z. B. durch Mineralsäuren, nicht. Diese Quellung vermag im eigentlichen Hydrolysvorgang keinen erheblichen Nutzen zu stiften, vermutlich, weil sie bei der Bildung von Hydrocellulose rückläufig gemacht wird<sup>12)</sup>. Die Wirkung der Katalysatoren, wie Bisulfat und Magnesiumchlorid, ist verhältnismäßig unbedeutend. Diese vermögen die Ausbeuten nur um etwa 10—11 %, im besten Falle (Quecksilberchlorid) zu steigern. Ihre Wirkung dürfte in einer Abspaltung von Säure im statu nascendi zu erblicken sein<sup>13)</sup>. Ganz besonders gilt dies von der Verwendung von Chloressigsäure<sup>14)</sup>.

Bei der Fabrikation von Spiritus aus Holz ohne solche Katalysatoren schwanken die Ausbeuten zwischen 12 und 25 % an vergärbarem Zucker, wobei 12 Liter Alkohol nur ausnahmsweise, durchschnittlich aber nur 6 Liter Alkohol je 100 kg Holz erhalten werden sind. Die Apparatur besteht in ausgemauerten oder mit säurebeständigem „Bakelit“ ausgekleideten Kochern, die auch drehbar empfohlen werden sind. Die Drehbarkeit der Kocher dürfte in Rücksicht auf die oben gemachte Auseinandersetzung über Diffusionsbeschleunigung durch Bewegung nicht ohne Bedeutung sein. Die sehr schlechten Ausbeuten an Alkohol oder Zucker werden verständlich, abgesehen von der Nichtberücksichtigung der physikalischen Beschaffenheit, wenn man die obenerwähnte Hypothese der filmartigen Hydrocellulose annimmt. Es ist dann durchaus einleuchtend, daß selbst unter Hochdruck die Hydrolyse im wesentlichen in die „Sackgasse“ der Hydrocellulosebildung gerät. Die „Tiefenwirkung“<sup>15)</sup> der Säuren ist eben zu gering, ein Verhalten, das seine Analogie bei der Oxyzellulosebildung und bei der Einwirkung von Chlor auf verholzte Pflanzenfaser findet. Auch hier ist keine Tiefenwirkung vorhanden.

Hydrolyse mit konzentrierten Säuren. Konzentrierte Säuren sind zur Verzuckerung von Holz im Fabrikbetrieb wohl noch nicht verwendet worden. Durch die Arbeiten von Ost und Wilkening und von Voerkelius hat sich ergeben, daß man mit sehr befriedigender Ausbeute die Cellulose des Holzes verzuckern kann, indem man über 30 Liter Alkohol aus 100 kg Holz zu erzeugen vermag. Nach Ost und Wilkening wird 72 %ige Schwefelsäure angewendet, welche die Cellulose quillt, löst und nun entweder über die Ester zur Glucose oder durch die Hydrolyse der gequollenen bzw. gelösten Cellulose direkt zur Glucose führt. Die Schwierigkeiten bei diesem Verfahren, welche seine Durchführung im Fabrikbetrieb bisher verhinderten, liegen in der Regeneration der Säure. Man kann nach Verdünnung der Säure die Cellulosedextrine oder

<sup>10)</sup> Vgl. z. B. Classen: F. P. 518 140 vom 22.4. 1919.

<sup>11)</sup> Meunier: C. r. 174, 408—70.

<sup>12)</sup> a. a. O.

<sup>13)</sup> Magnesiumchlorid: Hillringhaus, Heilmann u. Chem. Fabrik Güstrow: D. R. P. 359 866 Kl. 6b vom 13.4. 1917. C. 94, II, 49 [1923]. Organische Säure: Lüdke u. Vereinigte Werke A.-G.: F. P. 541 048 vom 13.9. 1921.

<sup>14)</sup> Pink: C. C. II, 1923, Nr. 2, S. 102.

<sup>15)</sup> Man vergleiche Schwalbe, Die chem. Aufschließung pflanzlicher Rohfaserstoffe: Spinnfaser- und Zellstoffgewinnung Z. f. ang. Ch. 36, 181 [1923].

esterartige Verbindungen durch eine Dialyse<sup>15)</sup> von der Säure trennen, wobei Elektrolyse<sup>16)</sup> günstig wirken soll. Man bekommt aber dann eine verdünnte Schwefelsäure, welche wieder durch Eindampfen konzentriert werden muß. An Stelle der Eindampfung ist freilich auch Neutralisation vorgeschlagen worden, die mit Ammoniak oder Kalk erfolgen soll. Im ersten Falle entsteht das verwendbare Ammoniumsulfat<sup>17)</sup>, im letzteren Falle Gips, der mit Ammoniumcarbonat in Ammoniumsulfat und kohlensauren Kalk umgesetzt werden kann. Ein anderer Vorschlag zur Verarbeitung der verdünnten Schwefelsäure geht dahin, daß zur Neutralisation Schwefelcalcium Verwendung findet, das naturgemäß Gips und Schwefelwasserstoff liefern wird<sup>18)</sup>. Schwefelwasserstoff soll zu Schwefeldioxyd verbrannt und in Schwefelsäure übergeführt werden, die in den Prozeß zurückkehren kann. Der Gips wird durch Kohle oder die Ligninabfälle des Verfahrens wieder zu Schwefelcalcium reduziert.

Günstiger liegt die Frage der Regeneration bei Verwendung von hochkonzentrierter Salzsäure nach Willstätter. Es erscheint möglich, im Vakuum die Salzsäure weitgehend, fast vollständig aus der Zuckerlösung zu entfernen, ein Problem, dessen Lösung von der Goldschmidt A.-G. in sehr origineller Weise durch Verwendung von Ölen als Wärmeüberträger angestrebt worden ist. Bestechend bei diesem Verfahren ist, daß man die Gesamtmenge der Cellulose verzuckern kann und eine Zuckerlösung erhält, die in verschiedenster Weise verwendbar ist, indem sie auf Zucker, Zuckerfutter und Alkohol verarbeitet werden kann. Als Nebenprodukt entsteht Lignin, dessen Brennwert beispielsweise in einer Staubfeuerung oder in Form von Briketts ausgenutzt werden kann. Derartiges Abfallprodukt ist jedenfalls weit verwendbarer als dasjenige bei der Verzuckerung mit verdünnter Säure entstehende Gemisch von Lignin und Cellulose, wenn auch natürlich die ganze Fabrikation viel umständlicher ist.

Um die Vakuumdestillation zu umgehen, hat man auch versucht, die Chlorwasserstoffsäure mit Hilfe von warmer Luft auszublasen. Die abziehenden Salzsäuredämpfe sollen dann auf frisches Holzmaterial zur Einwirkung kommen, derart, daß mit Wasser oder mit starker Salzsäure durchtränktes Holzmaterial mit den abziehenden Gasen gesättigt wird<sup>19)</sup>. Für die Sättigung oder für die Austreibung des Chlorwasserstoffes ist die schleimige, schmierige Beschaffenheit des Holzmehles hinderlich, die sich bei der Quellung des Celluloseinhaltes der Holzteilchen durch Salzsäure einstellt<sup>20)</sup>. Auch muß damit gerechnet werden, daß infolge der Reaktionswärme bei der Absorption von Salzsäuregas durch das feuchte Holz die schädliche Hydrocellulose entsteht. Vorderhand ist jedenfalls das Verfahren mit hochkonzentrierter flüssiger Salzsäure dem Verfahren mit Salzsäuregas unbedingt überlegen.

An Stelle von Schwefelsäure oder Salzsäure allein sind auch andere Säuren, wie Phosphorsäure oder Gemische von Säuren, wie Schwefelsäure mit Salzsäure<sup>21)</sup> vorgeschlagen worden, endlich auch Gemische von organischen Säuren<sup>22)</sup> mit Salzsäure. Die notwendige Regeneration der Säuren dürfte sich durch die Anwendung von Gemischen noch komplizierter gestalten.

Bei der Beurteilung der Wirtschaftlichkeit derartiger Verfahren muß auch die Frage erörtert werden, ob nicht noch ganz andere Ver-

15) Wohl: E. P. 146 455 vom 3./7. 1920 u. F. P. 519 691 vom 3./7. 1920.

16) Budnikoff: Z. u. P. Nr. 10, S. 227, 1923.

17) Waldhof u. Hottenroth: D. R. P. 340 212, Kl. 89 i vom 12./12. 1919.

18) Hoefft u. Samec: Ö. P. 83 367 vom 2./5. 1919. Dörner u. Reimann: Ö. P. 92 059 vom 18./8. 1921.

19) Schwalbe: D. R. P. 305 690, Kl. 89 i, Gr. 1.

20) Kinzelberger: Ö. P. 85 736 vom 18./9. 1916.

21) Hoefft u. Samec: Ö. P. 83 367 vom 2./5. 1919.

22) Waldhof: D. R. P. 340 212, Kl. 89 i, vom 12./12. 1919. Zusatz zum D. R. P. 308 150.

23) Vgl. Hawley: Wood distillation. The Chemical Catalog Company Inc. New York 1923, S. 27 u. 28. The Stafford Process and The Seaman Process.

24) Schwalbe u. Schepp: Ber. 2, 319 [1924].

25) Vgl. die Arbeiten v. Kohlschütter.

fahren zur Verwertung von Sägemehl oder Holzabfällen im Wettbewerb stehen. Als solche kämen in Frage die Herstellung von Faserstoff und diejenige von Kohle. Bei ersterem Verfahren sind die Aussichten recht ungünstig. Durch die weitgehende Zerteilung, die das Sägemehl erfahren hat, sind zu viel Fasern zerschnitten, so daß naturgemäß bei der Kochung auf Zellstoff kurzfaseriger, ja pulvelförmiger Zellstoff entstehen muß, der während der Kochung größtenteils in Lösung geht. Schon aus diesem Grunde ist also die Ausbeute an Zellstoff und dessen Qualität schlecht. Es kommen aber noch hinzu die oben schon gekennzeichneten physikalischen Faktoren, die häufige Übertrocknung und der Gehalt des Holzes an Harz und oxydiertem Terpentin. Endlich ist noch zu erwähnen, daß die Ausnutzung der Kochgefäße außerordentlich ungünstig ist. Es ist zu bedenken, daß Sägemehl, das wohl vorwiegend in Betracht kommt, ein außerordentlich sperriges Material darstellt, von dem 150 kg den Raum eines Kubikmeters erfüllen. Durch Stampfen kann man allerdings die Ausnutzung des Kocherraumes günstiger gestalten, aber die Durchdringbarkeit des festgepreßten Materials für die Kochflüssigkeit ist dementsprechend wieder ungünstiger. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Aussichten für eine Zellstoffgewinnung aus Sägemehl sehr schlecht sind.

Günstiger scheint die Wirtschaftlichkeit der Trockendestillation zu sein. Nach Mitteilungen aus den Vereinigten Staaten<sup>23)</sup> soll es gelingen sein, Sägemehl in kontinuierlichem Betriebe durch eine geschickte Apparatanordnung zu verkohlen. Es soll dabei möglich geworden sein, die im Trockendestillationsprozeß entstehende Wärme auszunutzen, so daß der ganze Prozeß mit sehr großer Wärmeökonomie arbeitet. Immerhin kann ein solcher Prozeß zwei grundlegende Übelstände der Trockendestillation nicht beseitigen, nämlich die schlechte Wärmeübertragung — jedes Sägemehlteilchen ist von einer Lufthülle umgeben und selbst ein schlechter Wärmeleiter — und die Überhitzung der Destillationsprodukte an den heißen Retortenwänden. Durch eine „nasse Verkohlung“, bei welcher man die Wärme nach den Vorschlägen von Bergius durch eine Flüssigkeit übertragen läßt, kann bei Verwendung von hochkonzentrierter Salzlösung als Wärmeüberträger eine Verkohlung bei Temperaturen unter 200° erreicht werden<sup>24)</sup>. Die Vermeidung einer Überhitzung führt zu einer wesentlich gesteigerten Essigsäureausbeute. Das vorstehend angedeutete Verfahren würde in seiner Durchführung eine weit einfache Apparatur bedingen als die Herstellung von Zucker und Sprit mit Hilfe der überkonzentrierten Salzsäure. Immerhin wird man unter besonderer Berücksichtigung der Örtlichkeit von Fall zu Fall zu erwägen haben, welches von diesen Verfahren die besten Aussichten auf Erfolg bietet.

Die vorstehenden Ausführungen haben hoffentlich gezeigt, daß das Problem der Verzuckerung durchaus nicht ein rein chemisches ist, daß vielmehr die physikalische Beschaffenheit des zu verzuckerten Materials vollste Beachtung verdient. Chemische Prozesse an faserartigen Gebilden sind eng verknüpft mit Quellungs-, Trocknungs- und Oberflächenproblemen. Die „Topochemie“<sup>25)</sup>, die Lehre von dem Einfluß der Oberflächenentwicklung auf die chemische Reaktion, wird ganz besonders in der Faserchemie eine bedeutsame Rolle spielen.

[A. 28.]

## Über Kakaobutter und deren evtl. Verfälschung mit Kokosnusfett.

Von Prof. Dr. W. VAUBEL, Darmstadt.

(Eingeg. 2./2. 1924.)

Vor einiger Zeit hatte ich Gelegenheit, Untersuchungen von Kakaobutter aus verschiedenen Stadien der Kakaofabrikation auszuführen. Da die Ergebnisse dieser Untersuchungen uns Aufschluß über immerhin bemerkenswerte Veränderungen geben, wie sie durch die einzelnen Prozeduren hervorgerufen wurden, und da ferner die Möglichkeit einer sachlichen Beurteilung der Kakaobutter vermehrt wird, seien nachstehend die betreffenden Werte wiedergegeben:

	Schmelzpunkt	V.-Zahl	Jodzahl	Art der Erstarrung	Schmelzpunkt	Art der Erstarrung
bisher benutzte Konstanten . . . . .	28—36°	192—202	28—41,7	höckerig	48—53°	etwas
Fett von Rohkakaobohnen . . . . .	24—27°	229,7	48,2	ziemlich höckerig	45—49°	etwas
Kakaobohnen, gebrochen u. geröstet . . . . .	28—32°	213,4	41,0	nicht höckerig	40—46°	wenig
geröstet u. geschröten . . . . .	25—27°	204,8	41,0	" "	43—46°	nicht
präparierte Kakaomasse . . . . .	25—27°	190,0	43,8	" "	43—45°	nicht
Kakaomasse . . . . .	31—33°	191	41,3	" "	37—39°	wenig
Kakaopulver . . . . .	28—30°	228,1	40,4	" "	45—49°	nicht