

⁸⁶⁾ J. N. Pring, C 13 I, 1565. — ⁸⁷⁾ H. Heymann, C 13 I, 489. — ⁸⁸⁾ A. Thiel usw., C 12 II, 1894. — ⁸⁹⁾ G. Charpy usw., C 12 I, 1287. — ⁹⁰⁾ D. Tsakalotos, C 9 I, 1853. — ⁹¹⁾ Th. W. Richards usw., C 07 I, 1175. — ⁹²⁾ A. Lessing, C 07 I, 932. — ⁹³⁾ B. Foresti, Gazz. chim. ital. 53, 487. — ⁹⁴⁾ Vgl. auch das Referat Z. ang. Ch. 38, 803 [1925]. — ⁹⁵⁾ Vgl. z. B. Tubandt, Z. Elch. 26, 558 [1920]; 29, 313 [1923]; Z. anorg. u. allg. Chem. 115, 105 [1921]; H. Braune u. O. Hahn, Z. phys. Chem. 112, 270 [1924]; G. C. Schmidt, Z. Elch. 30, 440 [1924]; J. N. Frers, Ber. 57, 1693 [1924]. — ⁹⁶⁾ Vgl. hierzu z. B. H. Jung, Z. anorg. u. allg. Chem. 142, 73 [1925]; W. Biltz, Z. anorg. u. allg. Chem. 143, 231 [1925]; G. Wilke, Z. anorg. u. allg. Chem. 144, 345 u. a. O. [1925]. — ⁹⁷⁾ H. L. Riley, C 24, II, 1049. — ⁹⁸⁾ J. F. Corrigan, C 20, III, 74. — ⁹⁹⁾ Über den negativen Wasserstoff vgl. Klemenc, Z. Elch. 27, 470 [1921]. — ¹⁰⁰⁾ Eucken, Ja. Ra. 16, 395 [1920]; Kratzer, Ann. d. Phys. 67, 127 [1922]; Mülliken, Nature 13, 489 [1924]; Bonhoeffer, Z. Elch. 31, 521 [1925]. [A. 153.]

Verwendung von Bambus zur Gewinnung von Zellstoff.

Mitgeteilt aus der Facultad de Química Industrial y Agrícola de la Universidad Nacional del Litoral

von G. FESTER und G. MAIDANA (Santa Fe).

(Eingeg. 15. 9. 1 25)

Die Verwendung von Bambus als Rohmaterial für die Papierfabrikation in Ostasien geht bis in sehr frühe Zeiten zurück. Trotzdem sind die Grundlagen der modernen Zellstofffabrikation bisher kaum auf Bambus angewandt worden — eine Anlage soll in Britisch Indien arbeiten —, wiewohl es keineswegs an Vorschlägen und Versuchen gefehlt hat¹⁾, diese in den Tropen und Subtropen, auch in der südlichen gemäßigten Zone überreichlich vorkommenden Gräser dem genannten Industriezweig nutzbar zu machen. Technische Schwierigkeiten in der Verarbeitung des Materials sind jedenfalls keine vorhanden, und die Vernachlässigung dieses Rohstoffs durch die Industrie dürfte wohl im wesentlichen auf wirtschaftliche und industrie-geschichtliche Gründe zurückzuführen sein.

Das Gebiet der Argentinischen Republik ist besonders reich an Bambusvorkommen, die, mit 13 verschiedenen Arten, sich auf drei getrennte florengeographische Zonen verteilen²⁾. Die nördlichste Zone besteht in der Hauptsache aus dem tropischen Charakter tragenden Territorium Misiones, das mit Paraguay und den benachbarten Teilen Brasiliens eine pflanzengeographische Einheit bildet. In diesem Gebiet kommen sieben verschiedene Bambusarten vor, während die Einheimischen vier Arten unterscheiden mit den Namen bambú, caña tacuara, c. tacuaruzú und c. tacuarambó. Die Bambusvorkommen dieser Zone erstrecken sich erheblich weit nach Süden, und zwar in den sumpfigen Niederungen auf dem rechten Ufer des Rio Parana, wo sie den Nordteil der Provinz Santa Fé erreichen. Eine weitere Bambuszone mit nur einer Spezies „caña de la sierra“ befindet sich in der feuchtheißen Niederung der Provinz Tucuman; diese Art kommt auch in Bolivia, Perú und Mexiko vor. Die dritte Zone endlich liegt weit im Süden, wo an den Seen und in den Gebirgstälern der Territorien Neuquen und Rio Negro die beiden Bambusarten „quila“ und „colihué“ des chilenischen Regen-Urwaldes die Anden überschreiten.

Während das patagonische Bambusdickicht meist nur fingerdicke Exemplare aufweist und mehr als Verkehrs-

hindernis denn als Industrierohstoff anzusehen ist, erreicht namentlich die bambusa tacuara erhebliche Dimensionen, bis zu 25 m Höhe, wenn auch die Dicke des Rohrs nicht der der asiatischen Verwandten gleichkommt. Mit Rücksicht auf die Größe wie auf die Dichtigkeit des Vorkommens haben wir daher das gesamte Rohr für unsere Untersuchungen verwendet, zumal da das Material (hauptsächlich für Besenstiele) in der Provinz Santa Fé Marktartikel ist. Unsere Versuche, zu denen wir durch einen Grundbesitzer aus dem Norden der Provinz angeregt wurden, haben bestätigt, daß besondere technische Schwierigkeiten bei der Verarbeitung nicht bestehen. Neu ist an den Versuchen in der Hauptsache die Verwendung von kaustifizierter Holzaschenlauge an Stelle von Ätznatron zur Druckaufschließung, was dem europäischen Chemiker als Atavismus erscheinen mag, unter Berücksichtigung der örtlichen Umstände aber sehr wohl seine wirtschaftliche Berechtigung haben könnte. Angesichts des großen Waldreichtums des angrenzenden Chacos und der hohen Frachten für Kohle kommt nur Holz als Brennmaterial in Frage und die Asche, die im Eigenbetrieb nicht in genügenden Mengen anfällt, kann leicht von den großen Sägewerken und Quebrachoextraktfabriken beschafft werden. Insbesondere haben unsere Versuche ergeben, daß schon eine sehr geringe Alkalikonzentration zum befriedigenden Aufschluß hinreicht, so daß die Eindampfkosten für die Aschenlauge erspart werden. Abgesehen von der Druckaufschließung haben wir auch noch eine Behandlung mit konzentrierter Lauge ohne Druck und ein biologisches Verfahren versucht, doch ist das Ergebnis, wie erwartet, im wesentlichen negativ ausgefallen. Die Pektinstoffe usw. werden zwar so beseitigt, die Holzsubstanz aber im ersten Fall nur teilweise, im zweiten gar nicht angegriffen, so daß diese Verfahren höchstens als eine Art Aufbereitung in Frage kommen könnten, was aber unwirtschaftlich sein dürfte, da die dadurch erzielte Frachtersparnis wohl kaum die Mehrkosten einer doppelten Aufschließung decken würde.

Experimentelles.

1. Aufschluß mit Natronlauge.

1 kg Bambusrohr wurde in etwa 5 cm lange Stücke zersägt und 6 Stunden bei 4–6 Atm. Überdruck im Autoklav mit 4 l Natronlauge (25 g Natriumhydroxyd im Liter) behandelt. Die aufgeschlossenen Stücke ließen sich leicht zu einem homogenen Faserbrei zerdrücken, der, ausgewaschen und getrocknet, eine bräunliche Färbung aufwies, die namentlich von den ursprünglichen Knoten des Rohrs herrührt. Das Material wurde mit Chlorkalklösung von 4 Bé gebleicht (nach 40 Minuten Zugabe von Schwefelsäure), nach mehrstündiger Einwirkung ausgewaschen und in dünne Platten gepreßt. Die Farbe des Produktes zeigte nach dem Trocknen noch immer einen grauen Stich. Ausbeute: 1000 g Rohr (grün) mit 30 % Wassergehalt ergaben 320 g gebleichten lufttrocknen Zellstoff mit 6,8 % H₂O, entsprechend 42,5% Ausbeute als Trockensubstanz berechnet.

2. Aufschluß mit Holzaschenlauge.

Zum Aufschluß wurde eine Aschenlauge von 4 Bé benutzt, die durch Extrahieren der Asche von Quebracho colorado und Kaustifizieren erhalten worden war. Die Lauge enthielt 10 g Alkalihydroxyd und 3,3 g Alkalikarbonat im Liter (beides als KOH gerechnet). 594 g Bambusrohr wurde wie bei Versuch 1 mit 15 l Aschenlauge aufgeschlossen. Die starke Verdünnung erwies sich offenbar als vorteilhaft, da schon das ungebleichte Produkt eine hellere Farbe als bei Versuch 1 aufwies und auch das

¹⁾ Vgl. H. de Montessus de Ballore, la fabrication des celluloses de papeterie autres que celle du bois, Paris 1913, S. 189 f. Ein Mikrophotogramm von Bambuszellstoff findet sich bei Herzberg, Papierprüfung.

²⁾ Privatmitteilung von Prof. Dr. Hickén, Buenos Aires.

Material der Knoten stärker aufgeschlossen war. Das gebleichte Produkt zeigte, verglichen mit gebleichtem Sulfitzellstoff, nur einen schwach grauen Stich, der durch Wiederholung des Bleichens vollständig verschwindet. Ausbeute: 594 g Rohr (stärker verholzt als bei Versuch 1) mit 17 % Wasser ergaben 241 g Zellstoff mit 6,99 % H_2O , entsprechend 45,5 % Ausbeute.

3. Aufschluß mit Ätzkali ohne Druck.

400 g Rohr wurden mit 10 l einprozentiger Ätzkalilauge 6 Stunden gekocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Da kein nennenswerter Aufschluß erfolgte, wurde die Konzentration der Lauge durch Zugabe von Kaliumhydroxyd auf 40 g : 1000 erhöht, und es wurde weitere 6 Stunden gekocht. Die Pektinstoffe usw. aus dem Innern des Rohres waren wohl herausgelöst, so daß sich die Stücke teilweise mechanisch in einzelne Fasern zerlegen ließen, doch ließ die Rinde kaum eine Einwirkung erkennen.

4. Biologische Aufschließung.

Je 30 g Rohr (grün, mit 30 % H_2O -Gehalt) wurde in 5 cm lange Stücke zersägt, die, nochmals der Länge nach gespalten, mit je 500 ccm Wasser der biologischen Röste unterworfen wurden. Versuch A wurde im offenen, Versuch B im geschlossenen Gefäß ausgeführt, beide ohne Wasserwechsel, während bei C das Wasser täglich erneuert wurde. Nach einigen Tagen wurde der Beginn eines, wenn auch verglichen mit der Flachsröste, schwachen Gärungsprozesses wahrgenommen, der an der Trübung der Flüssigkeit, der Entwicklung von Bakterienkulturen und dem Auftreten von Buttersäuregeruch zu erkennen war. Bei Versuch C kam der Prozeß, offenbar durch Auslaugen des Nährmaterials, rasch zum Stillstand. Nach 6 Wochen ließen sich die Proben A und B (bei B etwas schwieriger) durch mechanische Behandlung, Zerdrücken und Abschaben der schleimigen Zwischenschicht in einzelne Faserbündel von der ursprünglichen Länge und etwa 0,5 mm Durchmesser zerteilen. Ausbeute: Probe A 17 g lufttrocken mit 7,8 % H_2O aus 30 g grünem Rohr mit 30 % H_2O , Probe B 18 g mit 6,4 % H_2O . Beide Proben zeigen schwache Reaktion mit Anilin-, Naphthylaminchlorhydrat und Phloroglycin. Das Verfahren käme also, abgesehen davon, daß es für stark verholztes Rohr ganz ungeeignet ist, höchstens für eine örtliche Aufbereitung zum Zweck der Frachtersparnis in Betracht.

5. Chemische Analyse des Zellstoffs.

Der nach 1 und 2 erhaltene ungebleichte Zellstoff gibt sehr schwache Ligninreaktion, der gebleichte überhaupt nicht mehr. Auch freie Säure und freies Chlor sind in dem gebleichten Material nicht nachzuweisen. Die quantitative Bestimmung ergab:

Die Lignienprobe nach Klason (konz. Schwefelsäure) ergab folgende Stufenleiter der Farbtiefe:

- a) reines Filtrierpapier fast farblos
- b) Bambuszellstoff, zweimal gebleicht — Sulfitzellstoff, prima gebleicht, hochweiß, Stockstadt schwach gelblich
- c) Bambuszellstoff, einmal gebleicht . . . schwach bräunlich
- d) Bambuszellstoff, ungebleicht braun
- e) Bambusfasern, biologisch aufbereitet . . . tiefbraun

6. Mikroskopische und mikrochemische Prüfung.

Faserlänge: im Mittel 4 mm
Durchmesser: 0,015 mm

Die Fasern und der Hohlkanal erscheinen in der Aufsicht von regelmäßiger Form, die Faserenden sind gleichmäßig zugespitzt.

Die mikrochemische Prüfung des gebleichten wie ungebleichten Zellstoffs ergab:

Reagens von Herzberg (J, KJ): farblos,
Reagens von Vétillard (J, KJ), H_2SO_4): schwaches Gelbbraun, einige Fasern bleiben farblos
Chlorzink-Jodlösung: violett
Calciumnitrat-Jodlösung: zunächst farblos, beim Eintrocknen violett.

7. Beurteilung des Bleichungsgrades.

Ein Vergleich mit anderen Materialien ergab folgende Skala der Farbtiefe, soweit sich diese angesichts des verschiedenartigen Farbtons beurteilen läßt:

- a) Filtrierpapier Schleicher & Schüll 589,
- b) gewöhnliches Filtrierpapier — Bambuszellstoff, zweimal gebleicht,
- c) Sulfitzellstoff Ia gebleicht Walsum,
- d) Sulfitzellstoff Memel Ia Mch. bleichfähig (Farbton bräunlich) — Bambuszellstoff, einmal gebleicht (Farbton schwachgrau),
- e) Sulfitzellstoff Memel Ia Mch. normal (Farbton rötlichbraun) — Bambuszellstoff, ungebleicht (Farbton bräunlichgelb).

[A. 169.]

Rundschau.

Alkohol-Gewinnung in Bäckereien.

Eine Entgegnung von der Deutschen Gesellschaft für Brotalkohol.

(Eingeg. 1./12. 1925.)

Zu dem in Nr. 47 abgedruckten Artikel des Herrn Dr. Bausch erwidern wir folgendes:

1. Es ist unrichtig, daß der nach dem Andrusianverfahren gewonnene Brotalkohol 15% Amylalkohol enthalte. Die Analyse einer vom Hauptzollamt Neukölln versiegelten Flasche Brotalkohol ist vielmehr die folgende:

Spezifisches Gewicht bei 15°	0,895
Siedepunktbestimmung: Die Flüssigkeit destilliert bei 78°	
Äthylalkohol Vol.-%	67,03%
Fuselöl	Spur vorhanden
Aldehyde	deutlich nachweisbar
Methylalkohol	nicht nachweisbar
Freie Säuren	nicht nachweisbar
Metallsalze	nicht nachweisbar.

Hieraus geht hervor, daß es sich um einen ganz besonders reinen Alkohol handelt, der zum Unterschiede von dem an Fuselöl reichen Kartoffelspiritibus nur Spuren von Amylalkohol enthält. Für jeden Fachmann kann übrigens dies Ergebnis nicht überraschend sein, da es sich bei der Gewinnung von Brotalkohol im Grunde um die gleichen Vorgänge handelt, wie beim Brennen von Kornbranntwein.

2. Die von Dr. Bausch aufgemachte Rentabilitätsberechnung, die für einen mittelgroßen Bäckereibetrieb eine Jahresausbeute von 2,25 hl errechnet, geht von zwei falschen Voraussetzungen aus. Zunächst wird nach dem Andrusianverfahren aus 100 kg Mehl nicht 1 l 75%iger Spiritus, sondern 95%iger gewonnen, d. h. praktisch, da das gewonnene Produkt zwischen 60 und 80 % Spiritus enthält, werden aus 100 kg Mehl $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ l Spiritus gewonnen. Noch wichtiger ist aber die zweite Fehlerquelle der Rechnung, indem nämlich angenommen wird, daß ein mittelgroßer Bäckereibetrieb täglich 1 dz Mehl verbackt. In Wirklichkeit dürften Zwergbetriebe, die nur 1 dz Mehl täglich verbacken, kaum mehr existieren, und selbst Kleinbetriebe, die für das Andrusianverfahren gar nicht in Betracht gezogen werden und nur mit einem einzigen Backofen arbeiten, verbacken täglich 700—1200 kg Mehl. Mittelgroße Bäckereien, d. h. solche mit 3—5 Backöfen, verbacken täglich 20—30 dz, und Großbetriebe, die wir in Deutschland mit bis zu 80 Doppelbacköfen besitzen, leisten bis zu 500 dz im Tag. Hieraus ergibt sich, daß die kleinste Brotalkoholgewinnungsanlage jährlich etwa 75 bis 100 hl Spiritus liefern wird, während die landwirtschaftlichen Brennereien bekanntlich bis zu Betriebsgrößen von 10 hl herab in großer Anzahl vorhanden sind. Da sich drei Viertel der deutschen Broterzeugung in etwa 6—700 Mittel- und Großbe-