

Im Anschluß an eine frühere kurze Veröffentlichung der vorliegenden Theorie²⁹⁾) bemerkte H. Vollmann²⁷⁾, daß „im Sinne dieser Vorstellung also Butadien, das, in der Dichte seiner Doppelbindungen auf das Gesamt molekül berechnet, sicherlich dem Holzöl überlegen ist, ein wenigstens ebenso großes Gelgerüst besitzen müsse wie dieses; als Ausfluß dessen leicht trocknen und eine hohe Viscosität aufweisen müsse, was nicht der Fall ist“. Vollmann glaubt daraus den Schluß ziehen zu dürfen, daß die hier entwickelten Vorstellungen versagen, wenn man sie im Gesamtrahmen der organischen Chemie betrachtet. Nun läßt sich aber Butadien ebenso wie seine Homologen bekanntlich zu kautschukartigen Produkten polymerisieren. Weiterhin wurde übersehen, daß Butadien im Vergleich zu dem Elaeostearinsäureglycerid des Holzöles eine außerordentlich kleine Molekülgröße besitzt, und daß deshalb trotz der beiden Doppelbindungen keine Analogie im Verhalten zum Holzöl zu erwarten ist.

Mit Absicht wurde in vorliegender Betrachtung sowohl auf strukturchemische als auch kolloidchemische Vorstellungen verzichtet, da die ersteren im Gebiete hochpolymerer Verbindungen weitgehend versagen²⁸⁾) und die letzteren sich vielfach nicht genügend auf physikalisch-chemischen Grundbegriffen aufzubauen. [A. 64.]

Literaturübersicht.

- ¹⁾ Vgl. u. a. A. Eibner, Ztschr. angew. Chem. 39, 38 [1926]. A. V. Blom, ebenda 40, 146 [1927]. J. Scheiber, ebenda 40, 1279 [1927]. H. Wolff, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 35, 313 [1928].
- ²⁾ B. Scheifele, Farben-Ztg. 31, 2666 [1926].
- ³⁾ A. Eibner, Ztschr. angew. Chem. 39, 38 [1926].
- ⁴⁾ A. Eibner, L. Widemann u. E. Schild, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 34, 312 [1928].
- ⁵⁾ W. Krumphaar, Chem.-Ztg. 1916, 937.

- ⁶⁾ A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, 1. Auflage, S. 457.
- ⁷⁾ Vgl. K. Fajans, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 643 [1920].
- ⁸⁾ B. Scheifele, Farben-Ztg. 33, 207 [1927].
- ⁹⁾ Ponzio u. Gastaldi, Gazz. chim. Ital. 42, II, 92—95; Chem. Ztrbl. 1912, II, 1154.
- ¹⁰⁾ Böeseken u. Ravenswaay, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 241 [1925]. H. P. Kaufmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1393 [1926].
- ¹¹⁾ A. Eibner, Fette Öle, München 1922, S. 271. Der selbe, Ztschr. angew. Chem. 39, 38 [1926].
- ¹²⁾ W. Nernst, Theoretische Chemie, 11.—15. Aufl., 1926, S. 362.
- ¹³⁾ W. Fahrion, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 1917, Nr. 8, bis 1918, Nr. 8. H. Wolff, Farben-Ztg. 1913, S. 1171.
- ¹⁴⁾ J. Marcusson, Ztschr. angew. Chem. 33, 234 [1920]. H. Staudinger u. H. A. Bruson, LIEBIGS Ann. 447, 110 [1926].
- ¹⁵⁾ Vgl. Seeligmann-Zieke, Handbuch, Berlin 1923, S. 206.
- ¹⁶⁾ Vgl. J. Scheiber, Ztschr. angew. Chem. 40, 1283 [1927].
- ¹⁷⁾ A. Eibner, Fette Öle, München 1922, S. 79 f. u. Ztschr. angew. Chem. 39, 39 [1926].
- ¹⁸⁾ F. H. Rhodes u. T. T. Ling, Ind. Eng. Chem. 17, 508 [1925]. ¹⁹⁾ J. Scheiber, Farbe u. Lack 1927, 27.
- ²⁰⁾ A. Eibner, Fette Öle, München 1922.
- ²¹⁾ A. Eibner, ebenda.
- ²²⁾ A. Eibner, Ztschr. angew. Chem. 39, 39 [1926].
- ²³⁾ Eibner u. Munzert, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 33, 188 [1926].
- ²⁴⁾ Vgl. Anm. 20.
- ²⁵⁾ Vgl. Anm. 20.
- ²⁶⁾ B. Scheifele, Farben-Ztg. 33, 739 [1927]. Ubbelohde, Handbuch, Leipzig 1929, Bd. 1, S. 271 f.
- ²⁷⁾ H. Vollmann, Farben-Ztg. 33, 1531 u. 1599 [1928].
- ²⁸⁾ K. H. Meyer, Neue Wege in der organischen Strukturlehre und in der Erforschung hochpolymerer Verbindungen, Ztschr. angew. Chem. 41, 935 [1928].

Die Entwicklung der Celluloseverzuckerung und Holzspiritusgewinnung.

Von Dr. H. BAUSCH, Berlin.

(Eingeg. 5. Juli 1929.)

Im Jahre 1819 war es Braconnet gelungen, Holz durch Behandlung mit 90%iger Schwefelsäure und nachfolgendem Erhitzen mit verdünnter Säure in vergärbaren Zucker überzuführen. In dem seither verflossenen Jahrhundert hat es nicht an Bemühungen gefehlt, für diese Verarbeitung cellulosehaltiger Materialien auf vergärbaren Zucker und weiter auf Alkohol ein technisch und wirtschaftlich befriedigendes Verfahren ausfindig zu machen. Die Verzuckerung mit konzentrierter Schwefelsäure liefert zwar gute Alkoholausbeuten (Flechsig 1882, Ost und Wilkening 1910), stellt sich aber zu teuer, welchen Nachteil auch Ekström (1906) durch Verringerung des Säurebedarfs und Waldhoff-Mannheim (1917) durch Verwertung der gebrauchten Säure zu Ammoniumsulfat nicht genügend beheben konnten.

Schon 1855 hatte Melsens versucht, die Anwendung konzentrierter Säure zu umgehen, indem er cellulosehaltiges Material mit nur 4%iger Schwefelsäure im Autoklaven bei 180° behandelte, wobei jedoch nur eine geringe Ausbeute an vergärbarem Zucker erhalten wurde. Simonsen (1898) stellte später fest, daß der bei der Hydrolyse gebildete Zucker teilweise wieder zerstört wird, wenn Kochdauer und Druck ein bestimmtes Maximum überschreiten. Classen (1900) glaubte die Verzuckerung durch schweflige Säure allein bei etwa 135° auf ökonomische Weise erreichen zu

können, seine späteren Patente schreiben indessen noch die anschließende Einwirkung von Schwefelsäure vor.

Den Ersatz der Schwefelsäure durch Salzsäure, deren Rückgewinnung, theoretisch wenigstens, leichter möglich ist, hatte als erster Béchamp (1856) vorgeschlagen. Im Jahre 1880 ließ sich dann Dauzivillé ein Verfahren patentieren, wonach die Cellulose zunächst durch Befeuchten mit Salzsäure und Sättigen mit Chlorwasserstoffgas gelöst und dann durch Kochen mit verdünnter Salzsäure verzuckert werden soll; auch die Rückgewinnung der Salzsäure ist in der Patentschrift bereits vorgesehen. In neuerer Zeit haben in Deutschland u. a. besonders Neumann (1910), Schwalbe (1910), Willstätter (1913), Hägglund (1915) sowie Krull (1916) auf dem Gebiete der Holzverzuckerung gearbeitet. Die Feststellung Willstätters, daß eine Salzsäure von 38,9 und höherem Prozentgehalt Cellulose bei gewöhnlicher Temperatur glatt zu lösen vermag, veranlaßte Bergius¹⁾ im Jahre 1916 zu seinen Versuchen, welche zunächst zur Errichtung einer Versuchsanlage in Rheinau führten. Im Jahre 1924 wurde sodann der fabrikmäßige Betrieb in Genf aufgenommen nach Einigung mit der Inhaberin des von Terrisse und Levy ausgearbeiteten sogenannten Prodror-Verfahrens, welches, wie es schon Dauzivillé

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 1202 [1926] u. 41, 707 [1928].

vorgeschlagen hatte, eine Behandlung des Holzes mit gasförmigem Chlorwasserstoff vorsieht.

Schon früher waren mehrfach Fabriken zur Umwandlung von Cellulose in Zucker bzw. Alkohol errichtet worden, welche jedoch nach relativ kurzer Zeit wegen Unwirtschaftlichkeit wieder stillgelegt werden mußten, so z. B. schon 1855 von Pelouze in Paris (mit konz. Schwefelsäure), um die Jahrhundertwende von Simonsen in Oslo (mit verd. Schwefelsäure), ab 1908 in den Ver. Staaten zunächst nach Classens Patenten und später auch mit verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure (Harrisburg, Hadlock, Chikago Highs, Georgetown²⁾, Fullertown) und schließlich während des Krieges in drei Fabriken in Deutschland. Die Genfer Fabrik ist somit die einzige zurzeit in Betrieb befindliche Anlage zur Hydrolyse von Cellulose; der dort in guter Ausbeute anfallende Holzzucker scheint allerdings als solcher in Form eines Kraftfuttermittels verwertet und nicht weiter auf Alkohol vergoren zu werden.

In neuester Zeit sind nun zwei Verfahren über Holzverzuckerung bekannt geworden, welche zumindest die Inbetriebnahme einer weiteren technischen Versuchsanlage zur Gewinnung von Holzzucker und Spiritus in Deutschland zur Folge haben. Zunächst liegt von der französischen Firma „Distilleries des Deux-Sèvres“ mit der Priorität vom 14. 5. 1928 das englische Patent Nr. 311 695 vor. Danach wird völlig trockenes, cellulosehaltiges Material mit konzentrierter Ameisensäure unter Zusatz kleiner katalytisch wirkender Mengen von Mineralsäure (oder Bisulfat, Benzolsulfosäure, Calcium-, Eisen- oder Zinkchlorid) vorteilhaft unter Erwärmung in Cellulose-ameisensäure-ester umgewandelt³⁾, worauf ohne Abtrennung unter allmählicher Zugabe kleiner Mengen Wasser, Rühren und Erhitzen die Hydrolyse erfolgt. Die viscose Reaktionsmasse wird schließlich in wäßrige Lösung gebracht und zwecks Abbau der Dextrin in Zucker noch gekocht. Vorteilhaft soll eine Vorbehandlung des cellulosehaltigen Materials mit 5%iger Schwefelsäure oder Bisulfat sein, wodurch die Cellulose mehr oder weniger weit zu Hydrocellulose umgesetzt wird, und gleichzeitig die Pentosane zu Pentosen abgebaut werden, welch letztere abgetrennt und auf Furfurol verarbeitet werden können. Die Rückgewinnung der Ameisensäure kann erfolgen, 1. durch Einblasen von Benzoldämpfen, welche mit der Säure ein binäres bevorzugtes Gemisch vom Sd. 71° und 31% Gehalt an Ameisensäure bilden, 2. durch Überführung in einen flüchtigen Ameisensäureester und Destillation oder 3. durch Extraktion mit einem in Wasser unlöslichen Lösungsmittel. Über den quantitativen Verlauf orientiert folgendes Beispiel: 100 kg trockene Sägespäne, welchen vorteilhaft zuvor die Pentosane entzogen sind, werden mit 196 kg wasserfreier Ameisensäure und 4 kg 96%iger Schwefelsäure 6 Stunden lang bei etwa 80° gerührt und dann allmählich mit 25 l Wasser verdünnt. Das gebildete Dextrin-Zucker-Gemisch wird mit möglich wenig Wasser herausgewaschen, die Ameisensäure abgetrennt, und die verbleibende Lösung eventuell unter Zusatz von etwas Mineralsäure fertig verzuckert. Nach Neutralisation soll sich der Zucker leicht und schnell mit einer Ausbeute von 25—35 l 100%igem Alkohol vergären lassen. H. Scholler hat am 30. 6. 1929 das belgische Patent

Nr. 351 363 (deutsche Priorität vom 7. 9. 1928) erhalten. Danach werden cellulosehaltige Stoffe durch sehr verdünnte Säure — bei Schwefelsäure sollen noch unter 0,1% liegende Konzentrationen genügen — unter Druck nahezu quantitativ in Glucose übergeführt, und gleichzeitig auch mit guter Ausbeute eventuell vorhandene Stärke. Durch Perkolation, d. h. Verdrängen, mit sauren Lösungen wird der gebildete Zucker laufend rechtzeitig aus dem Reaktionsgefäß entfernt und dann noch durch Abkühlung, Entspannung oder Neutralisation vor Zersetzung geschützt. Das cellulosehaltige Material wird vorteilhaft in mehrere hintereinandergeschaltete Reaktionsgefäße eingepreßt, so daß die perkolierende Flüssigkeit nach dem Gegenstromprinzip zuerst in die am weitesten erschöpfte Cellulosemasse eintritt. Der Arbeitsdruck muß so gehalten werden, daß er an keiner Stelle des Systems unter den Dampfdruck der Perkolationsflüssigkeit sinkt. Als letztere dient angesäuertes Wasser, welchem auch vergorene Würze oder Sulfitablauge zugesetzt sein kann, und ferner als Hefenährstoffe für die spätere Vergärung stickstoff- und phosphorhaltige Stoffe, wie Malzkeime oder Lupinen, die während der Perkolation ebenfalls einen Abbau und teilweise Verzuckerung erfahren. Das Ausführungsbeispiel gibt an: 130 Gewichtsteile feuchte Fichtenholzspäne entsprechend 100 Teilen Trockensubstanz, welche in 3 m hoher Schicht in einem Perkolationsgefäß sich befinden, werden 12 Stunden mit 0,2%iger Schwefelsäure bei etwa 170° perkoliert, wobei der Druck in der Strömungsrichtung von 15 atm. auf 10 atm. abfällt. Die Umlaufgeschwindigkeit der Perkolationsflüssigkeit wird so geregelt, daß die Dichte der Zuckerlösung zwischen 1 und 10° Balling (1—10% Extrakt) liegt. Es werden so insgesamt 1000 Gewichtsteile Zuckerlösung erzielt. Bezogen auf die 100 Gewichtsteile Holztrockensubstanz werden erhalten 43% reduzierender Zucker oder 38% gärfähiger Zucker und 30% Ligninrückstände, welch letztere nach Auswaschen sehr reines Lignin darstellen. Rechnet man den gärfähigen Zucker als Glucose, so sind nach der Theorie aus 38 kg maximal 24,5 l 100%iger Alkohol durch Gärung zu gewinnen.

Zur Beurteilung der Ausbeuteangaben in den vorstehenden Patenten sei vermerkt, daß man den Cellulosegehalt von Holztrockensubstanz im Mittel zu 50% annehmen kann, und dann theoretisch 100 kg trockenes Holz 55,6 kg Glucose und weiter nach der Gärungsgleichung von Gay-Lussac 35,77 l 100%igen Alkohol bestenfalls ergeben können. Bei den erwähnten früheren fabrikatorischen Versuchen wurden im günstigsten Falle 9 l reiner Alkohol erhalten, und nur die Prodorgesellschaft soll bei Versuchen im kleinen Maßstabe 25 l Ausbeute erreicht haben. Das Scholler-Verfahren wurde gemeinsam mit der Brennerei- und Hefefabrik Tornesch ausgearbeitet, welcher Firma vor kurzem vom Reichsrat auf Antrag die Herstellung von jährlich bis zu 35 000 hl Spiritus in einer nach dem neuen Verfahren zu errichtenden Fabrikanlage genehmigt wurde. Die Herstellungskosten sollen bei Verwendung von Holzabfällen sehr niedrig sein und sich angeblich auf nur rund ein Drittel des Branntwein-Übernahmepreises von 60,— RM., welchen die Monopolverwaltung derzeitig dem Erzeuger pro Hektoliter zahlt, belaufen.

Es ist indessen zunächst abzuwarten, wie sich das neue Verfahren in der Praxis bewährt, bevor die Frage zu diskutieren ist, wie die vorhandene Spiritusindustrie und -wirtschaft dadurch beeinflußt werden könnte.

[A. 120.]

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 26, 786 [1913], Bericht von R. Demuth.

³⁾ Am 13. 9. 21 war schon den Ver. chemischen Werken u. K. Lüdecke das franz. Patent Nr. 541 048 erteilt worden, welches zur Hydrolyse ein Gemisch von organischen Säuren mit wenig Mineralsäure vorschreibt.