

Tabelle I.  
Milligramm pro Gramm Rattengewicht.

Nr.		Dosis toxica
1	Pyridin	1,0
2	2-Pyridon	1,5
3	Nicotin	0,01
4	2-pyridon-5-arsinsaures Natrium	6,0
5	Selectan	1,0
6	Uroselectan	8,0

don; Jod verringert ein wenig die ertragbare Menge im Vergleich zum Pyridon, dagegen wird die Verträglichkeit eine überraschend große, wenn mit Jod in 5-Stellung zugleich an Stickstoff der Essigsäurerest tritt.

Die außergewöhnliche Ungiftigkeit des Jodes in Form von Uroselectan im Vergleich mit anderen Jodverbindungen zeigt Tabelle II.

Tabelle II.

	Jodgehalt in g Jod pro 1 kg Ratte (intravenös)	Dosis toxica in g Jod pro 1 kg Ratte (intravenös)
Uroselectan	42,1	3,27
Natriumjodid	84,7	0,6—1,2
Selectan	51	0,51
Yatren, HO <sub>3</sub> S— J—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	28	0,07
Alival CH <sub>2</sub> J·CHOH·CH <sub>2</sub> OH	62,8	0,037



(Aus der urolog. Abt. des St.-Hedwig-Krankenhauses in Berlin.)

#### Pyelogramm.

Durch intravenös dargereichtes Uroselectan. Rechtsseitige intermittierende Hydronephrose. Aufnahme während der Entleerung. Links normale Niere und Ureter.

Die Abbildung zeigt ein Beispiel der mannigfachen röntgenologischen Ergebnisse. Man sieht auf der rechten Seite des Patienten (links vom Besucher aus) Hydronephrose, d. h. das Nierenbecken ist durch Stauung und Behinderung des Abflusses krankhaft erweitert, desgleichen der vom Nierenbecken nach unten führende Harnleiter.

Dem neuen pyelographischen Verfahren wird, wie aus dem Referat von v. Lichtenberg und der darauf folgenden Diskussion beim Kongreß der deutschen Röntgengesellschaft, Berlin 1930, hervorgeht, umwälzende Wichtigkeit zugeschrieben, so daß hier durch vereinte chemische und klinische Arbeit ein seit Jahrzehnten erreichtes Ziel erreicht ist. —

Zu besonderem Dank sind wir dem Ministerium für Landwirtschaft, Domänen und Forsten, dem Reichsministerium des Innern, der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft verpflichtet für die großzügige und vieljährige Unterstützung der Arbeiten im Chemischen Institut der Landwirtschaftl. Hochschule Berlin. [A. 45.]

## Das Celluloseverzuckerungsverfahren von H. Scholler.

Von Prof. Dr. H. LÜERS, München.

Laboratorium für angewandte Chemie der Technischen Hochschule München.

(Eingeg. 10. April 1930.)

Im vorigen Jahr hat der Reichsrat der Brennerei und Preßhefefabrik Tornesch G. m. b. H., Tornesch in Holstein, ein jährliches Brennrecht für 3 500 000 Liter Sprit verliehen zur Ausbeutung des von H. Scholler in München erfundenen Verfahrens der Verzuckerung von Cellulose durch Druckperkolation mit verdünnten

Säuren. Die dem Verfahren zugrunde liegenden Schutzrechte sind inzwischen veröffentlicht<sup>1)</sup> und in der Fachpresse besprochen worden<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Ztschr. Spiritusind. 1929, 219—221. Franz. Pat. 654 072.

<sup>2)</sup> Bausch, Ztschr. angew. Chem. 42, Nr. 30 [1929].

<sup>3)</sup> Ztschr. Spiritusind. 1929, 235—236.

Nachdem ich an der Entwicklung der Erfindung von den ersten Anfängen an, seit etwa acht Jahren, teilgenommen habe, bin ich in der Lage, im folgenden einige Mitteilungen über die theoretischen Grundlagen, den Werdegang und den gegenwärtigen Stand des Verfahrens zu machen.

In den Jahren 1922 und 1923 hat H. Scholler in meinem Laboratorium über die Kinetik der Celluloseverzuckerung mit verdünnten Säuren gearbeitet. Als ein geeignetes, homogenes Ausgangsmaterial für die damaligen Versuche diente ein Cellulosedextrin, das nach einer von L. Meiler<sup>4)</sup>) ausgearbeiteten Modifikation der Willstätterschen<sup>5)</sup> Methode hergestellt worden war.

Mittels der in Abb. 1 dargestellten Versuchsausrüstung wurde gleichzeitig das Verhalten von Cellulosedextrin einerseits und von Glucose andererseits bei Gegenwart verdünnter Säuren unter Druck und bei hohen Temperaturen studiert.

Die erhaltenen Resultate hat F. Thiersch<sup>6)</sup> mathematisch ausgewertet.

Das Ergebnis dieser Studien war folgendes<sup>7)</sup>:

1. Die bei der Einwirkung verdünnter Säure auf Cellulosedextrin stattfindende Zuckerbildung- und Zuckerzersetzungreaktion wurde hinsichtlich ihrer Kinetik aufgeklärt. Das Cellulosedextrin wird quantitativ

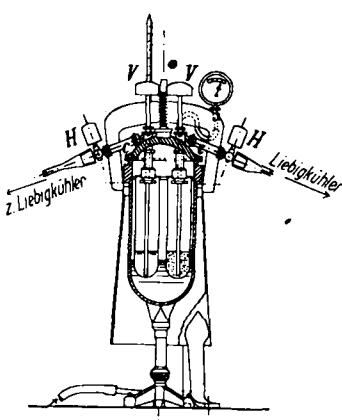


Abb. 1.

zu Traubenzucker abgebaut. Dieser Abbau folgt der monomolekularen Reaktion. Die gleichzeitig auftretenden Zersetzungsvorgänge beschränken sich auf den gebildeten Traubenzucker und betreffen entgegen früherer Anschauung das vorhandene Dextrin nicht. Die Zersetzung reiner Traubenzuckerlösungen folgt ebenfalls der monomolekularen Reaktion. Zuckerbildung aus dem Cellulosedextrin und Zuckerzersetzung verlaufen in gekoppelter Reaktion. Der Zusammenhang der beiden Reaktionen ließ sich mathematisch erfassen und experimentell bestätigen. Ist  $t$  die Reaktionszeit,  $k$  die Reaktionskonstante der Zuckerbildung,  $k'$  die Reaktionskonstante der Zuckerzersetzung,  $a$  die Anfangskonzentration des Cellulosedextrins und  $e$  die Basis des natürlichen Logarithmus, so ergibt sich die zur Zeit  $t$  vorhandene Zuckerkonzentration  $z$  nach

$$z = \frac{a \cdot k}{k' - k} \cdot [e^{-kt} - e^{-k't}]$$

2. Hinsichtlich des Einflusses der Säurekonzentration auf den Verlauf von Zuckerbildung und Zuckerzersetzung wurde gefunden, daß sowohl die Geschwindigkeit der Zuckerbildung wie die Geschwindigkeit der Zuckerzersetzung der Säurekonzentration proportional ist. Ist  $h$  die Wasserstoffionenkonzentration,  $x$  und  $x'$  die Reak-

tionskonstanten bei  $h = 1$ , so ergibt sich für die Gleichung der beiden gekoppelten Reaktionen

$$z = \frac{a \cdot x}{x' - x} \cdot [e^{-xh \cdot t} - e^{-x' \cdot h \cdot t}]$$

3. Nach der bisherigen Anschauung wird die Zersetzungskinetik des Traubenzuckers durch Erhöhung der Zuckerkonzentration gesteigert. Durch eigene Versuche

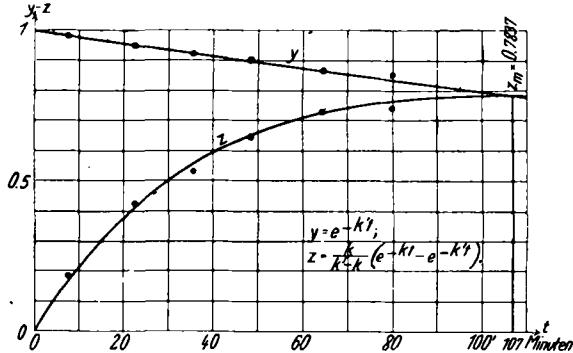


Abb. 2.

wurde erwiesen, daß die prozentuale Zersetzung des Traubenzuckers innerhalb der Grenzen des unternommenen Versuchs unabhängig von seiner Konzentration ist. Auch der prozentuale Abbau des Cellulosedextrins wird nicht von seiner Konzentration beeinflußt.

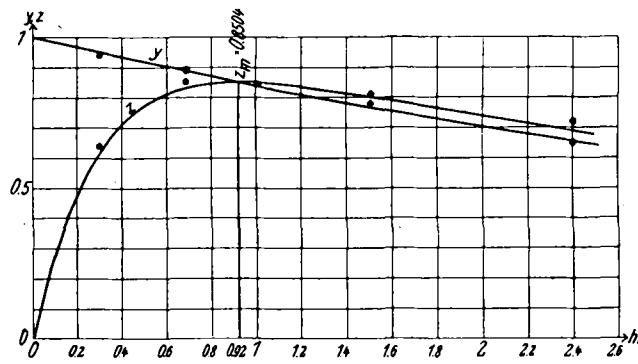


Abb. 3.

4. Bezuglich des Einflusses der Temperatur ergab sich, daß beide Reaktionskonstanten  $k$  und  $k'$  fast in gleicher Weise temperaturabhängig sind. Beiden Reaktionen kommt eine Arrheniusche Konstante  $A$  von

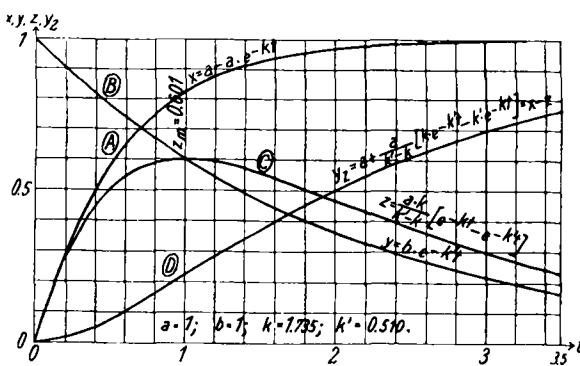


Abb. 4.

etwa 30 000 für ein Temperaturintervall 170–120° zu. Dagegen ist der Zahlenwert der Konstanten  $k$  im Bereich von 120–180° etwa zehnmal so groß als jener von  $k'$ . Im Zusammenhang mit diesen Tatsachen ergibt sich für Verzuckerung im geschlossenen Autoklaven für den er-

<sup>4)</sup> Diss. Meiler, München, Techn. Hochschule, 1923.

<sup>5)</sup> Willstätter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2401 usw. [1913].

<sup>6)</sup> Thiersch, Ztschr. physikal. Chem. Bd. 111, S. 175 bis 189.

<sup>7)</sup> Diss. Scholler, München, Technische Hochschule 1923.

wähnten Temperaturbereich eine höchstmögliche Ausbeute von rund 80% reduzierenden Zuckers aus dem Cellulosedextrin.

Diese hier kurz zusammengefaßten Resultate werden durch vorstehende graphische Darstellungen noch veranschaulicht:

Abb. 2 und 3 geben ein Bild von der Übereinstimmung von berechneten und experimentell gefundenen Kurvenwerten. Abb. 4 zeigt vier theoretische Kurven A, B, C und D für willkürlich gewählte Konstanten, und zwar stellen dar: Kurve A Ansteigen der Zuckerausbeute bei idealer Cellulosehydrolyse ohne begleitende Zuckerzersetzung; Kurve B Zersetzung reiner Glucoselösung (Abnahme der Glucosekonzentration); Kurve C Steigen und Fallen der Zuckerausbeute bei der Cellulosehydrolyse unter gleichzeitiger teilweiser Zersetzung des gebildeten Zuckers; Kurve D Bildung von Zersetzungprodukten als Begleiterscheinung der Cellulosehydrolyse.

\*  
Durch diese Arbeiten wurde zwar die Kenntnis vom Ineinandergreifen von Celluloseverzuckerung und Zuckerzersetzung erheblich gefördert, aber es war noch nicht der Weg gefunden, um die lästige Zersetzung des sich bildenden Zuckers zu verhindern. Der erste Erfolg in dieser Richtung wurde mit der in Abb. 5 dargestellten Versuchsausrüstung in den Jahren 1926 und 1927 erzielt.

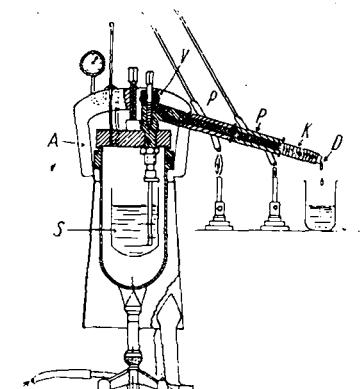


Abb. 5.

mit Wasser umgeben und enthielt etwa 1%ige Schwefelsäure. Die Perkolatoren, die von Heizmänteln umgeben waren, wurden mit Nadelholzsägespänen beschickt.

Nachdem der Autoklav auf 15 at Spannung gebracht war, wurde das Ventil V geöffnet, so daß die 1%ige Säure aus dem Gefäß S durch eine Heberleitung in die Perkolatoren durch Eigendruck floß. Die Außentemperatur der Perkolatoren wurde auf 185° gehalten. Die Drosselschraube D war so gestellt, daß die Flüssigkeit tropfenweise bei D austrat. Der durch Säurehydrolyse sich bildende Traubenzucker wurde durch das Hindurchfließen (Perkolieren) der Säure kontinuierlich aus dem System entfernt und so weitgehend vor Zersetzung geschützt.

Die Ausbeuten, bezogen auf Holztrockengewicht, betrugen 43% an reduzierendem Zucker und 33% an vergärbarem Zucker. Die erreichbare Zuckerkonzentration in der Lösung ließ aber bei dem damaligen Stand des Verfahrens noch zu wünschen übrig. Als Mittel zur Be seitigung dieses Mangels wurde noch 1927 die Anwendung gepreßten Cellulosematerials und die Durchführung des Prozesses im Gegenstrom geschalteten Batterien von Perkolatoren erkannt<sup>a)</sup>.

Zur weiteren Ausbildung und technischen Durchführung des Verfahrens, das bisher nicht über den

Rahmen des Laboratoriumsversuches hinausgegangen war, schloß H. Scholler zusammen mit seinem Bruder K. Scholler als technischem Berater ein Abkommen mit der Brennerei und Preßhefefabrik Tornesch G. m. b. H., Tornesch in Holstein. In der Folgezeit wurde dann das Verfahren in Tornesch unter tatkräftiger Mitwirkung von O. Schaal und seinen Mitarbeitern W. Beckmann und W. Karsch kleintechnisch entwickelt.

Die Versuche in Tornesch erbrachten zunächst den Beweis, daß sich das Verfahren auch in großen Dimensionen durchführen läßt, und insbesondere, daß es möglich ist, durch viele Meter hohe Schichten gepreßten Cellulosematerials die Perkolationssäure mit hinreichender Geschwindigkeit fließen zu lassen. Ferner zeigte sich — was für die großtechnische Durchführung von großem Wert ist —, daß die in der Technik gebräuchlichen Werkstoffe und Armaturen für die Ausübung des Verfahrens genügend widerstandsfähig sind.

Im Jahre 1929 wurde dann das erstmal mit im Gegenstrom geschalteten Batterien in größerem Maßstab mit Erfolg gearbeitet. Die günstigen Resultate sind deshalb besonders bemerkenswert, da das Perkolieren durch mehrere hintereinander geschaltete Körper zu der Befürchtung Anlaß geben könnte, daß der gebildete Zucker beim Batteriesystem länger als bei Einzelkörperperkolation der Zersetzung unterliege. Das Gegenteil aber ist der Fall. Bei gleichem Verhältnis zwischen angewandter Cellulosemenge und Flüssigkeitsquantum (bzw. zwischen Perkolierraum und Flüssigkeitsquantum) ist die Zeit, welche ein Flüssigkeitsteilchen zum Durchfließen der Batterie benötigt, ebenso groß wie die Durchflußzeit bei einem Einzelperkolator. Infolge der „Gegenstromschaltung“, d. h. durch den Umstand, daß stets der Körper mit frisch eingefülltem Material zuletzt durchflossen wird, und daß frisches Material sehr energisch mit der Säure reagiert, wird die Hauptreaktion in die Nähe des Flüssigkeitsaustrittes verlegt. Hierdurch wird dann eine Abkürzung der durchschnittlichen Verweilzeit des gebildeten Zuckers bewirkt oder anderseits die Möglichkeit gegeben, durch Herabsetzung der Durchflußgeschwindigkeit eine Konzentrationssteigerung des Zuckers in der Lösung herbeizuführen.

Ich hatte Gelegenheit, eine kleine Batterie gegenstromanlage im Dauerbetrieb zu beobachten. Die Anlage, die in Abb. 6 dargestellt ist, bestand aus sechs gleichartigen Perkolatoren (P1 bis P6), die oben und unten Öffnungen für Flüssigkeitsein- und -austritt besaßen. Oben und unten waren sie mit leicht abnehmbaren Flanschen verschlossen, von welchen die oberen Abblasventile und Manometer trugen. Die Perkolatoren steckten in Heizmänteln (M), die zur Beheizung mit Sattdampf eingerichtet waren. Der vertikal aufsteigende Teil der Zuführungsleitung für Perkolierflüssigkeit war ebenfalls von einem Heizmantel (M) umgeben. Zum Schutze gegen Wärmeverluste waren sämtliche Perkolatoren mit Isoliermasse (I) umhüllt. In Verbindung mit der Perkolatoren batterie standen zwei druckfeste Säuregefäß (S), die ihrerseits an eine Stickstoffbombe angeschlossen waren. Die Säuregefäß waren so geschaltet, daß ohne Betriebsunterbrechung Gefäß abgeschaltet und aufgefüllt werden konnten.

Die Heberleitung (H) führte von den Säuregefäß zu einem sechsarmigen Verteilungsstück, das durch die Abzweigleitungen (Z) mit den Perkolatoren in Verbindung stand. Diese Leitungen waren durch Ventile absperrbar. Die Perkolatoren sind untereinander ebenfalls

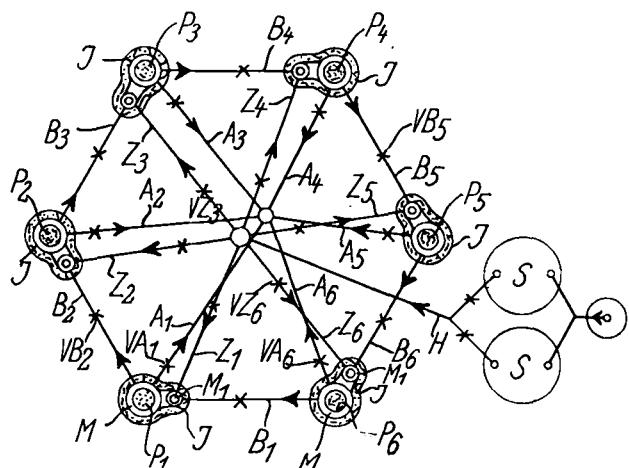
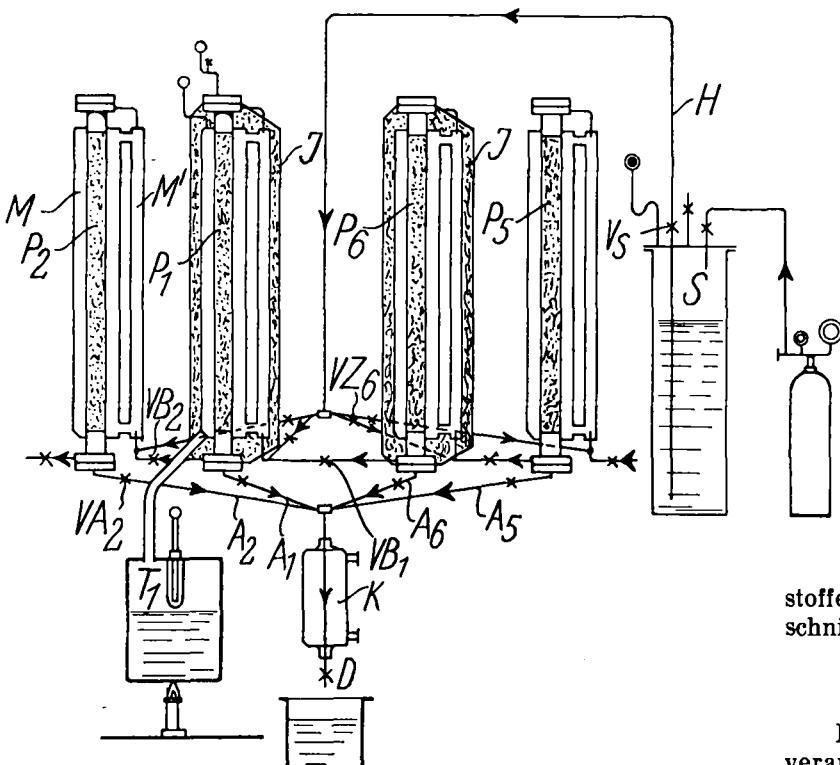


Abb. 6.

durch absperrbare Leitungen (B) verbunden. Von diesen Verbindungsleitungen zweigen die Abflußleitungen (A) ab, die ebenfalls durch Ventile geschlossen werden können. Die Leitungen (A) vereinigen sich bei dem Kühler (K), an dessen unterem Ende sich das Feinregulierventil (D) befindet, das gleichzeitig als Drossel dient. Unter der Drossel (D) ist das Meßgefäß zur Aufnahme der austretenden Holzzuckerwürze aufgestellt.

Während meiner Anwesenheit kam jeder der Perkolatoren zweimal in Betrieb, dabei waren gewöhnlich vier Körper<sup>9)</sup> in Funktion und zwei zwecks Entleerung und Füllung abgeschaltet. Zur Perkolation diente 1%ige Schwefelsäure. Bezogen auf Holztrockensubstanz wurde dabei als Ausbeute erzielt:

An Extrakt . . . . .	57%
„ reduzierendem Zucker . . .	46%
„ vergärbarem Zucker . . .	38%
„ Ligninrückstand . . . . .	30%.

<sup>9)</sup> Diese geringe Zahl von Perkolatoren ist verhältnismäßig ungünstig.

Das in den Perkolatoren zurückbleibende Lignin läßt sich brikettieren und verbrennen.

Ausbeutevergleiche mit anderen Holzverzuckerungsverfahren zu ziehen fällt schwer, solange nicht einheitliche Untersuchungsmethoden zugrunde gelegt werden und die Natur der entstehenden Abbauprodukte geklärt ist. Die Konzentration der anfallenden Holzzuckerwürzen war im Durchschnitt folgende:

Extrakt . . . . .	4,9 %
Reduzierender Zucker . . . .	4,13%
Vergärbarer Zucker . . . . .	3,4 %.

Die Zusammensetzung dieser Holzzuckerwürzen gestattet allerdings ohne weitere Vorbehandlung die Durchführung einer flotten Gärung nicht. Die anfallende Würze enthält verschiedene gärungshemmende Stoffe, u. a. etwa 0,1% Furfurol und andere Aldehyde, auch fehlt es ihr an den für den Zellenaufbau unbedingt erforderlichen Nährstoffen. Die Zusammensetzung der Würze ist im Durchschnitt nämlich folgende:

Reduzierender Zucker . . . .	4–4,2%
Stickstoff . . . . .	0,003 %.

Die Vorbereitung der Würzen für die Weiterverarbeitung ist in technisch und wirtschaftlich brauchbarer Weise ausgearbeitet worden. Aus patentrechtlichen Gründen soll zur Zeit darauf nicht näher eingegangen werden. Als Stickstoffquelle gibt man zweckmäßig Malzkeime und Ammonsulfat oder noch besser Ammonphosphat zu, da künstliche Zufuhr von Phosphorsäure unerlässlich ist. Mit Hilfe des erst kürzlich von H. Fink gebauten Gärthermostaten<sup>10)</sup> ließ sich zeigen, daß die Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Vergärung derartiger zweckmäßig vorbereiteter Holzzuckerwürzen jene von reinen Glucose-Nährsalzlösungen erreicht. Das Ziel der Alkoholgewinnung aus Holz erscheint somit verwirklicht. Das Verfahren ist technisch und wirtschaftlich ohne nennenswerte Schwierigkeiten gangbar. Ebenso läßt sich natürlich auch Preßhefe aus den Holzzuckerwürzen herstellen, wie Versuche in Tornesch zeigten. Die Hefe hatte normale Zusammensetzung, gute Haltbarkeit und eine ausgezeichnete Backzahl. Auch die Herstellung höherer Alkohole und organischer Säuren hat sich als möglich erwiesen. Aber abgesehen von diesen vielleicht etwas ferner liegenden Gärproblemen eröffnet das Scholler'sche Verfahren neue Aussichten auf die Gewinnung von Futtermitteln.

Es empfiehlt sich, die Frage, ob durch moderne ökonomische Verdampfungsverfahren die mehr oder weniger verdünnten Würzen sich konzentrieren und auf festes Produkt in wirtschaftlich tragbarer Weise verarbeiten lassen, bis zum Abschluß der derzeitigen, wie es scheint sehr aussichtsreichen Versuche über Konzentrationssteigerung zurückzustellen.

Für die Futterhefeherstellung ist aber die Frage der Konzentration der Würzen wahrscheinlich nicht von Belang. Es dürfte sich deshalb verloren, wieder das Problem aufzunehmen, ob es möglich ist, aus dem vergärbaren Kohlehydrat der Holzzuckerwürze und aus anorganischem Stickstoff unter Zusatz kleiner Mengen organischen Stickstoffs (Malzkeime usw.) in großer Menge billig Hefe und damit Futtereiweiß zu gewinnen, das für die Landwirtschaft ebenso wichtig, wenn nicht noch wichtiger als Kohlehydrat ist. [A. 54.]

<sup>10)</sup> F. u. M. Lautenschläger, München, Lindwurmstraße.