

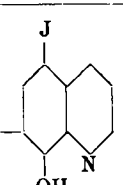
Tabelle I.
Milligramm pro Gramm Rattengewicht.

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	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, 	28	0,07
Alival $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	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 Beschauer 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 erstrebtes Ziel erreicht ist.

Zu besonderem Danke 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 Spirit 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 veröffentlicht¹⁾ und in der Fachpresse besprochen worden²⁾ ³⁾.

¹⁾ Ztschr. Spiritusind. 1929, 219—221. Franz. Pat. 654 072.²⁾ Bausch, Ztschr. angew. Chem. 42, Nr. 30 [1929].³⁾ 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. Meiler⁴⁾ ausgearbeiteten Modifikation der Willstätterschen⁵⁾ Methode hergestellt worden war.

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

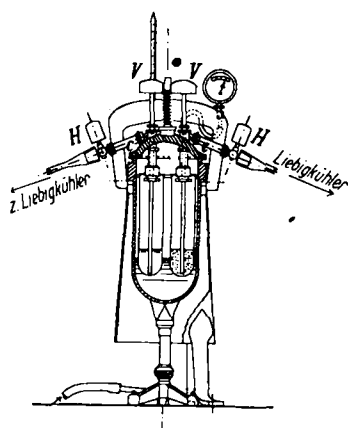


Abb. 1.

Die erhaltenen Resultate hat F. Thiersch⁶⁾ mathematisch ausgewertet. Das Ergebnis dieser Studien war folgendes⁷⁾:
1. Die bei der Einwirkung verdünnter Säure auf Cellulosedextrin stattfindende Zuckerbildungs- und Zuckerzersetzung wurde hinsichtlich ihrer Kinetik aufgeklärt. Das Cellulosedextrin wird quantitativ zu Traubenzucker abgebaut. Dieser Abbau folgt der monomolekularen Reaktion. Die gleichzeitig auftretenden Zersetzungs Vorgänge 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

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

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

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

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

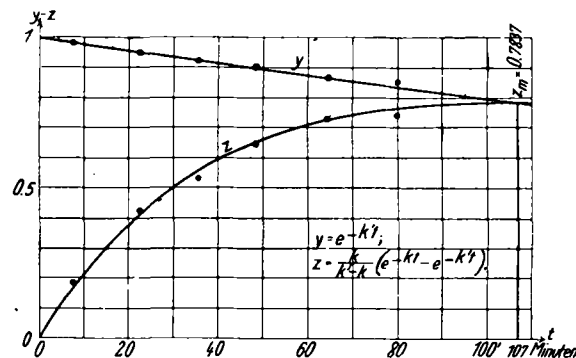


Abb. 2.

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.

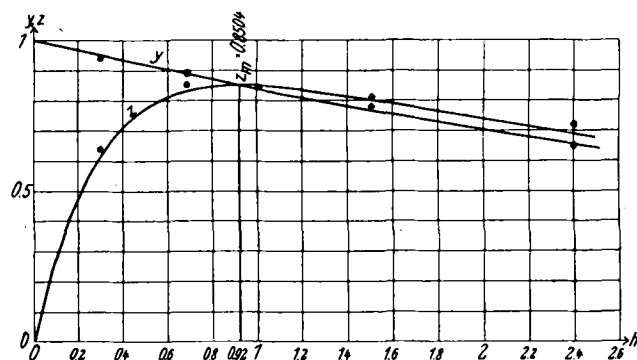


Abb. 3.

4. Bezüglich 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

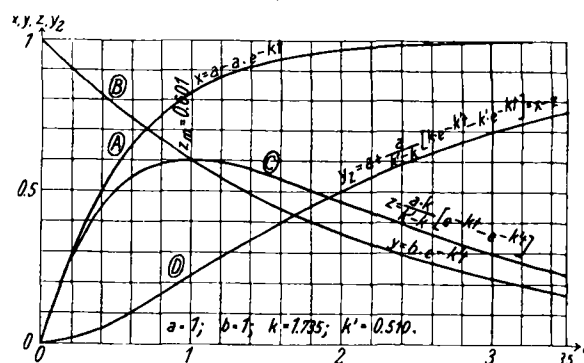


Abb. 4.

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-

⁴⁾ Diss. Meiler, München, Techn. Hochschule, 1923.

⁵⁾ Willstätter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2401 usw. [1913].

⁶⁾ Thiersch, Ztschr. physikal. Chem. Bd. 111, S. 175 bis 189.

⁷⁾ Diss. Scholler, München, Technische Hochschule 1923.

wählten 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 Zersetzungsprodukten 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 Versuchsanordnung in den Jahren 1926 und 1927 erzielt.

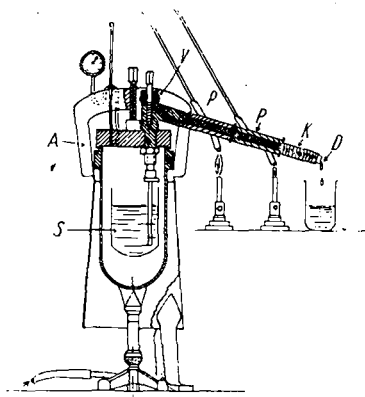


Abb. 5.

Die Apparatur besteht aus dem Autoklaven A mit dem Ventil V und dem Säuregefäß S, den heizbaren Perkolatoren P, dem Kühler K und der Drosselschraube D. Das Säuregefäß S ist mit Wasser umgeben und enthielt etwa 1%ige Schwefelsäure. Die Perkolatoren, die von Heizmänteln umgeben waren, wurden mit Nadelholzstäbspänen 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 Beseitigung dieses Mangels wurde noch 1927 die Anwendung gepreßten Cellulosematerials und die Durchführung des Prozesses in im Gegenstrom geschalteten Batterien von Perkolatoren erkannt^{a)}.

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 Perkolationsssäure 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 erstmalig mit im Gegenstrom geschalteten Batterien in größerem Maßstabe 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 Perkoliererraum 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 durchfließen 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 andererseits die Möglichkeit gegeben, durch Herabsetzung der Durchfließgeschwindigkeit eine Konzentrationssteigerung des Zuckers in der Lösung herbeizuführen.

Ich hatte Gelegenheit, eine kleine Batteriegegenstromanlage im Dauerbetrieb zu beobachten. Die Anlage, die in Abb. 6 dargestellt ist, bestand aus sechs gleichartigen Perkolatoren (P 1 bis P 6), 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 Perkolatorbatterie standen zwei druckfeste Säuregefäße (S), die ihrerseits an eine Stickstoffbombe angeschlossen waren. Die Säuregefäße waren so geschaltet, daß ohne Betriebsunterbrechung Gefäße abgeschaltet und aufgefüllt werden konnten.

Die Heberleitung (H) führte von den Säuregefäßen 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

^{a)} Zeitschr. Spiritusind. 1929, 219.

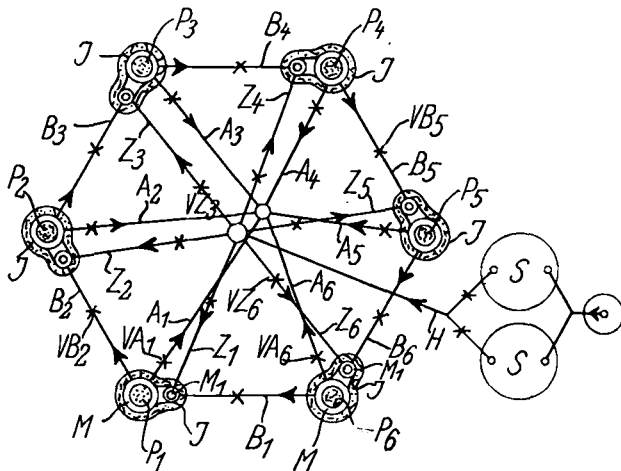
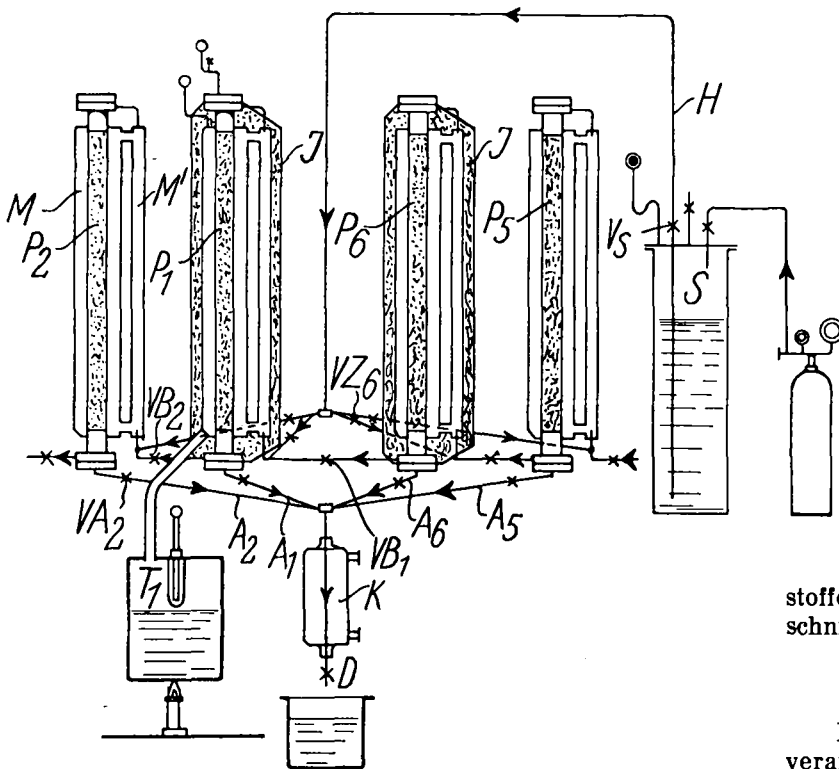


Abb. 6.

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 Feinreguliertventil (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 Körper⁹⁾ in Funktion und zwei zwecks Entleerung und Füllung abgeschaltet. Zur Perkolationsdiente 1%ige Schwefelsäure. Bezogen auf Holztrockensubstanz wurde dabei als Ausbeute erzielt:

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

⁹⁾ 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%
Vergärbbarer 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 Zellaufbau 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 Gärthermostaten¹⁰⁾ 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 Schollersche 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 verlohnen, 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.]

¹⁰⁾ F. u. M. Lautenschläger, München, Lindwurmstraße.