

# ANGEWANDTE CHEMIE

45. Jahrgang, S. 369–384

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 277

28. Mai 1932, Nr. 22

## Die Verzuckerung der Cellulose mit verdünnten Säuren (Scholler-Tornesch-Verfahren).

Von Prof. Dr. H. LÜERS

(Laboratorium für angewandte Chemie der Technischen Hochschule München.)

(Eingeg. 11. April 1932.)

### I. Theoretischer Teil.

Über die Entwicklung des „Celluloseverzuckerungsverfahrens von H. Scholler“ bis zum Jahre 1930 habe ich schon früher in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> berichtet. Die dort mitgeteilten theoretischen Ergebnisse von Scholler und seinen Mitarbeitern haben offenbar noch nicht die gebührende Anerkennung in der Fachliteratur gefunden, denn aus einer erst kürzlich erschienenen zusammenfassenden Abhandlung über Celluloseverzuckerung<sup>2)</sup> geht hervor, daß die heute überholte Lehre von der Gleichgewichtsbildung<sup>3, 4)</sup> bei der Verzuckerung von Cellulose mit verdünnten Säuren anscheinend noch nicht verlassen worden ist. Aus diesem Grunde gehe ich nochmals auf die bereits im Jahre 1930 von mir veröffentlichten Gleichungen und deren Ableitungen näher ein.

Es sei ausdrücklich bemerkt, daß die folgenden Gleichungen aus den experimentellen Ergebnissen Schollers<sup>5)</sup> abgeleitet und während der letzten Jahre auch durch die Praxis bestätigt wurden.

### Kinetik der Celluloseverzuckerung im geschlossenen Autoklaven.

Die Zuckerbildungsgeschwindigkeit  $\frac{dx}{dt}$  ist proportional der jeweils vorhandenen Cellulosekonzentration bzw. der im geschlossenen Autoklaven vorhandenen Cellulosemenge.

Es ergibt sich gemäß der monomolekularen Reaktionsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = (a - x) \cdot k; \quad (I)$$

Dabei bedeutet:  $x$  die in der Zeit  $t$  gebildete gesamte Zuckermenge (einschließlich des etwa schon zersetzen Zuckers);  $t$  die Reaktionszeit;  $a$  den theoretischen Verzuckerungswert der Cellulose;  $a = \frac{180}{162}$  der ursprünglichen Cellulosemenge;  $k$  die Reaktionskonstante (abhängig von Temperatur und Wasserstoffionenkonzentration).

Durch Integrieren erhält man:

$$x = a - a \cdot e^{-kt}; \quad (II)$$

Für die Zuckerzersetzungreaktion gilt, wie experimentell nachgewiesen wurde, das gleiche Gesetz, wenn die Zuckerzersetzung unabhängig von der Celluloseverzuckerung verläuft. Die Zuckerzersetzungsgeschwindigkeit  $\frac{dy}{dt}$  ist dann proportional der jeweils vorhandenen Zuckermenge.

Es ergibt sich daher:

$$\frac{dy}{dt} = (b - y) \cdot k'; \quad (III)$$

Dabei bedeutet:  $y$  die in der Zeit  $t$  gebildete Menge an Zuckerzersetzung- bzw. Umwandlungsprodukten;  $t$  die Reaktionszeit;  $b$  die ursprünglich vorhandene Zuckermenge;  $k'$  die Zuckerzersetzungskonstante.

Durch Integrieren erhält man:

$$y = b - b \cdot e^{-k't}; \quad (IV)$$

Nun ist zu berücksichtigen, daß bei Einwirken verdünnter Säure auf Cellulose im geschlossenen Autoklaven die Zucker-

<sup>1)</sup> Lüers, diese Ztschr. 43, 455 [1930].

<sup>2)</sup> F. Bergius, Ergeb. d. angew. phys. Chemie, S. 222 [1931].

<sup>3)</sup> Simonsen, diese Ztschr. 11, 195–219, 962 [1898].

<sup>4)</sup> Wohl, ebenda 34, 17 [1921].

<sup>5)</sup> Dissert. T. H. München 1923.

bildungs- und Zersetzungreaktion gleichzeitig und ineinander greifend verlaufen, d. h. der Zucker unterliegt der zersetzenen Wirkung der Säure, sobald er gebildet ist. Die tatsächlich vorhandene Zuckermenge  $z$  ist demnach

$$z = x - y; \quad (V)$$

Analog Gleichung III ergibt sich:

$$\frac{dy}{dt} = (x - y) \cdot k'; \quad (VI)$$

Aus Gleichung II und VI erhält man dann:

$$\frac{dy}{dt} = [(a - a e^{-kt}) - y] \cdot k'; \quad (VII)$$

Durch Integration dieser Differentialgleichung gelangt Thiersch<sup>6)</sup> zu folgender Zuckerzersetzungsfunktion:

$$y = a + \frac{a}{k' - k} \cdot (k \cdot e^{-kt} - k' \cdot e^{-k't}); \quad (VIII)$$

Hierdurch ist die jeweils vorhandene Menge an Zersetzungprodukten  $y$  gegeben.

Durch Subtraktion der Gleichung VIII von II ergibt sich die jeweils vorhandene Zuckermenge  $z$  nach

$$z = \frac{a \cdot k}{k' - k} (e^{-kt} - e^{-k't}); \quad (IX)$$

(Verlauf siehe Abb. 2.)

Die Reaktionskonstanten  $k$  und  $k'$  sind proportional der Wasserstoffionenkonzentration.

Sind  $\gamma$  und  $\gamma'$  die Reaktionskonstanten der Zuckerbildung und Zuckerzersetzung bei der Wasserstoffionenkonzentration 1 und ist  $h$  die Wasserstoffionenkonzentration, so ist  $\gamma h = k$  und  $\gamma' h = k'$ . Führt man  $\gamma$  in die Gleichung II ein, so ergibt sich für die ideale Zuckerbildung:

$$\text{nach } \gamma \text{ aufgelöst: } x = a - a \cdot e^{-\gamma ht}; \quad (X)$$

$$\gamma = \frac{1}{h \cdot t} \cdot \ln \frac{a}{a - x} = \frac{1}{h \cdot t} \cdot 2,3 \cdot \log \frac{a}{a - x}; \quad (XI)$$

Durch Einsetzen von  $\gamma'$  in IV ergibt sich für die Zuckerzersetzung:

$$y = b - b \cdot e^{-\gamma' ht}; \quad (XII)$$

$$\text{nach } \gamma' \text{ aufgelöst: } \gamma' = \frac{1}{h \cdot t} \cdot \ln \frac{b}{b - y} = \frac{1}{h \cdot t} \cdot 2,3 \cdot \log \frac{b}{b - y}; \quad (XIII)$$

Führt man  $\gamma$  und  $\gamma'$  in IX ein, so erhält man den Ausbeuteverlauf bei der Verzuckerung im geschlossenen Autoklaven für jede praktisch in Frage kommende Wasserstoffionenkonzentration. Es ergibt sich für die zur Zeit  $t$  vorhandene Zuckermenge  $z$  die Gleichung:

$$z = \frac{a \cdot \gamma}{\gamma' - \gamma} (e^{-\gamma ht} - e^{-\gamma' ht}); \quad (XIV)$$

Dabei bedeutet  $z$  die zur Zeit  $t$  vorhandene Zuckermenge (Zuckerausbeute);  $t$  die Reaktionszeit;  $a$  den theoretischen Verzuckerungswert der Cellulose =  $\frac{180}{162}$  der ursprünglichen Cellulosemenge;  $\gamma$  die Reaktionskonstante der Zuckerbildung (nur abhängig von der Temperatur, unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration);  $\gamma'$  die Reaktionskonstante der Zuckerzersetzung (ebenfalls nur abhängig von der Temperatur);  $h$  die Wasserstoffionenkonzentration;  $e$  die Basis des natürlichen Logarithmus.

Die Konstante  $\gamma$  hat Scholler 1923 durch Verzuckerung im geschlossenen Autoklaven gemäß der Gl. XIV bestimmt. Heute erfolgt die experimentelle Bestimmung genauer und einfacher durch perkolierende Verzuckerung. Man erhält mit großer Annäherung den idealen Reaktionsverlauf gemäß der Gl. X, wenn der gebildete Zucker sehr rasch durch Per-

<sup>6)</sup> Thiersch, Ztschr. physikal. Chem. 111, 175/189 [1924].

kolation entfernt wird, wodurch die Zuckerzersetzung sich so weit unterdrücken läßt, daß sie vernachlässigt werden kann. Durch Einsetzen der experimentell gefundenen Zuckerbildung und der angewandten Wasserstoffionenkonzentration  $h$  erhält man für die Reaktionstemperatur  $\tau$  den Wert von  $\gamma$  nach der Gl. XI.

Die Bestimmung der Konstanten  $\gamma$  erfolgt zweckmäßig auch heute noch durch Zersetzung reiner Traubenzuckerlösung bei der Wasserstoffionenkonzentration  $h$  und der Temperatur  $\tau$ . Die experimentell auf diese Weise gefundene Zuckerzersetzung, das ist die Abnahme an vergärbarem Zucker, liefert, in die Gl. XIII eingesetzt, den Wert für  $\gamma$ .

Bei einer Reaktionstemperatur von  $170^\circ$  wurden auf diese Weise gefunden für  $\gamma = 6,49$  und für  $\gamma' = 7,86$ .

Die Temperaturabhängigkeit der beiden Konstanten  $\gamma$  und  $\gamma'$  wurde ebenfalls experimentell ermittelt und läßt sich für das Temperaturintervall von  $120$ – $170^\circ$  mit guter Annäherung durch folgende Funktion darstellen:  $\tau = 170$

$$\gamma = 6,49 \cdot 2^{-\frac{10}{\tau}}; \quad (XV)$$

$$\gamma' = 7,86 \cdot 2^{-\frac{10}{\tau}}; \quad (XVI)$$

Hierbei ist  $\tau$  = Prozeßtemperatur.

Die Abhängigkeit der Konstanten  $\gamma$  und  $\gamma'$  von der Temperatur läßt sich auch aus der Abb. 1 entnehmen.

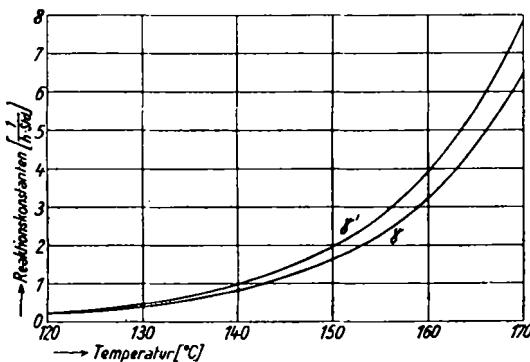


Abb. 1.

Abhängigkeit der Konstanten  $\gamma$  und  $\gamma'$  von der Temperatur.

Die Wasserstoffionenkonzentration  $h$  müßte, genau genommen, bei der betreffenden Reaktionstemperatur  $\tau$  bestimmt werden, da der Dissoziationsgrad der Säure von der Temperatur beeinflußt wird. Über geeignete Meßgeräte zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration bei Temperaturen von etwa  $170^\circ$  verfügen wir heute noch nicht. Es wurde daher die Wasserstoffionenkonzentration elektrometrisch bei Zimmertemperatur bestimmt und mit diesen Werten gerechnet. Bei den starken Mineralsäuren, die in erster Linie hier in Frage kommen, fällt der Temperaturfehler nicht so sehr ins Gewicht, besonders da es sich auch um sehr starke Verdünnungen handelt.

Durch die Gl. XIV und durch die obigen Angaben über die Temperaturabhängigkeit der Konstanten  $\gamma$  und  $\gamma'$  kann innerhalb der angegebenen Grenzen für jede Cellulosehydrolyse mit verdünnten Säuren im geschlossenen Autoklaven der Reaktionsverlauf berechnet werden. In jedem Falle steigt die Ausbeute anfangs verhältnismäßig rasch, dann langsamer und erreicht ein flaches Maximum, um dann wieder abzusinken.

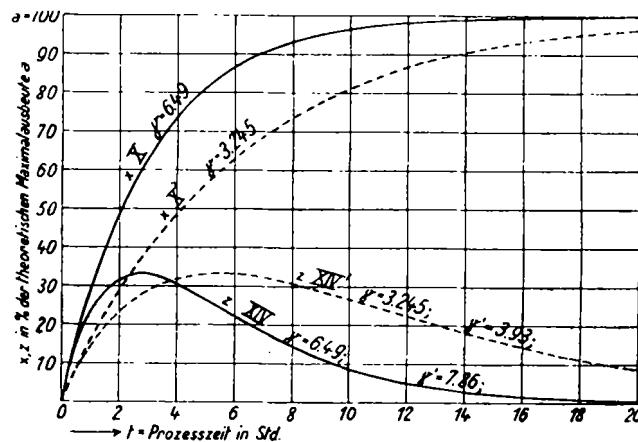
Aus den obigen kinetischen Gesetzen geht hervor, daß sich niemals bei der Verzuckerung der Cellulose im geschlossenen Autoklaven ein Gleichgewichtszustand einstellen kann. Der flache Verlauf der Kurve XIV in der Nähe des Maximums hat wohl früher zu dieser irrgäigen Auffassung geführt (vgl. Abb. 2).

In der Annahme, daß Temperaturen zwischen  $120$  und  $160^\circ$  sich ungünstig auf das „Gleichgewicht“ auswirken würden, wurde früher vielfach empfohlen, nach erfolgter Druckerhitzung die Cellulose-Zucker-Lignin-Masse rasch abzuschrecken, um auf die Weise eine gute

Ausbeute zu erzielen<sup>7)</sup>. Das bei  $170^\circ$  herrschende „günstige Gleichgewicht“ sollte dadurch erhalten werden. Aus den oben dargelegten Gesetzen folgt, daß diese Maßnahme nicht zum Ziele führen konnte. Das Konstantenverhältnis  $\gamma/\gamma'$ , wovon, wie wir später sehen werden, die Ausbeute abhängt, ist bei Temperaturen unter  $160^\circ$  auch nicht ungünstiger.

Ebenso war es aussichtslos, für die Erzielung hoher Ausbeute spezielle, besonders günstige Reaktionsbedingungen — Reaktionszeiten, Temperaturen und Säurekonzentrationen — zu suchen, da es unendlich viele Kombinationen von Säurekonzentrationen, Temperaturen und Reaktionszeit gibt, die im geschlossenen Autoklaven die maximale Ausbeute liefern. Es handelt sich lediglich darum, daß die Reaktionszeiten, die Wasserstoffionenkonzentrationen und die Temperaturen entsprechend der Gleichung XIV so gegeneinander abgestimmt sind, daß die maximale Ausbeute erreicht wird.

Es ist noch festzustellen, welche maximale Ausbeute bei der Verzuckerung im geschlossenen Autoklaven erreicht werden kann.



$$\text{Wasserstoffionenkonzentration } h = 0,051.$$

$$\text{Reaktions-} \left\{ \begin{array}{l} 170^\circ \text{C} \quad \gamma = 6,49 \left[ \frac{1}{h \cdot \text{Std.}} \right]; \gamma' = 7,86 \left[ \frac{1}{h \cdot \text{Std.}} \right]; \\ \text{verlauf bei} \quad 160^\circ \text{C} \quad \gamma = 3,245 \quad " \quad \gamma' = 3,93 \quad " \end{array} \right.$$

Abb. 2. Graphische Darstellung des Reaktionsverlaufs in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Abb. 2 zeigt die Kurven X und XIV für  $\gamma = 6,49$  und  $\gamma' = 7,86$ . Wie aus der Abb. 1 und aus den Gl. XV und XVI hervorgeht, sind die Konstanten  $\gamma$  und  $\gamma'$  nahezu in gleicher Weise temperaturabhängig. Wird z. B. die Temperatur von  $170$  auf  $160^\circ$  gesenkt, so sinkt der Wert für  $\gamma$  von  $6,49$  auf  $3,25$  und der Wert von  $\gamma'$  von  $7,86$  auf  $3,93$ . Mit anderen Worten: Die Zuckerbildungsgeschwindigkeit wie auch die Zuckerzersetzungsgeschwindigkeit werden auf die Hälfte herabgesetzt. Die neuen Reaktionskurven sind der ursprünglichen affin, d. h. die Zeitabszissen sind sämtlich verdoppelt, und die Kurve erreicht nach der doppelten Zeit das gleiche Maximum. Das für die Konstanten  $\gamma = 6,49$  und  $\gamma' = 7,86$  in der Abb. 2 erhaltene Maximum wird daher auch bei anderen Temperaturen zwischen  $120$  und  $170^\circ$  bei entsprechend anderen Reaktionszeiten näherungsweise erreicht.

Die maximale Zuckerausbeute im geschlossenen Autoklaven hängt demnach von dem Verhältnis  $\gamma/\gamma'$  ab und bleibt so lange konstant, als das Verhältnis  $\gamma/\gamma'$  konstant ist. Nach Thiersch<sup>8)</sup> kann die maximale Zuckerausbeute  $z_m$  nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$z_m = a \left( \frac{\gamma}{\gamma'} \right)^{\frac{1}{1 - \frac{\gamma}{\gamma'}}} \quad (XVII)$$

<sup>7)</sup> Ewen u. Tomlinson, Amer. Pat. 938 308, 1909.  
<sup>8)</sup> Hägglund, Holzchemie 1928, 179.

Die Zeit  $t$ , nach der die maximale Ausbeute  $z_m$  erreicht wird, ergibt sich durch folgende Funktion:

$$t = \frac{\ln \gamma - \ln \gamma'}{h \cdot (\gamma - \gamma')}; \quad (\text{XVIII})$$

Die Kurve XIV (Abb. 2) zeigt den Reaktionsverlauf bei  $\gamma = 170^\circ$  und  $h = 0,051$  und hat die Konstanten  $\gamma = 6,49$ ;  $\gamma' = 7,86$ . Es ergibt sich nach Gl. XVII eine maximale Ausbeute von 33,3% des theoretischen Verzuckerungswertes der Cellulose:

$$z_m = 100 \left( \frac{6,49}{7,86} \right)^{1 - \frac{1}{6,49}} = 33,3$$

mit anderen Worten: 90 g Cellulose ergeben statt 100 g Glucose nur 33,3 g Glucose

Die Zeit, die zur Erreichung dieser Ausbeute nötig ist, ergibt sich, wie folgt, aus der Gl. XVIII:

$$t = \frac{\ln 6,49 - \ln 7,86}{0,051 \cdot (6,49 - 7,86)} = 2,73 \text{ (Std.)};$$

Das Maximum wird nach 2,73 Stunden erreicht.

Die Kurve XIV' (Abb. 2) zeigt den Reaktionsverlauf bei  $160^\circ$  und hat die Konstanten  $\gamma = 3,25$ ;  $\gamma' = 3,93$ . Es ergibt sich der gleiche maximale Ausbeutewert:

$z_m = 33,3\%$  des theoretischen Verzuckerungswertes der Cellulose.

Die Zeit, die zur Erreichung dieses Maximums nötig ist, erhält man aus:

$$t = \frac{\ln 3,245 - \ln 3,93}{0,051 \cdot (3,245 - 3,93)} = 5,46 \text{ (Std.)}$$

Das Maximum wird erst nach 5,46 Stunden, also in der doppelten Zeit, erreicht.

Es ist anzunehmen, daß zwischen der Cellulose und der Glucose noch Zwischenstufen liegen, die aber bei der Verzuckerung der Cellulose mit verdünnten Säuren in der Hitze nicht deutlich hervortreten, wahrscheinlich weil ihre Zerfallskonstante bei diesen Reaktionsbedingungen um ein Vielfaches größer sind als die Konstanten  $\gamma$  und  $\gamma'$ . Bei der Verzuckerung mit starken Säuren in der Kälte liegen nach den neuesten Arbeiten von Kuhn<sup>9)</sup> und Freudenberg<sup>9)</sup> sowie Klages<sup>10)</sup> die Verhältnisse offenbar anders und komplizierter.

Die kinetischen Zusammenhänge bei der Verzuckerung der Cellulose mit verdünnter Säure im geschlossenen Autoklaven sind, soweit sie für die Praxis Bedeutung haben, durch die vorstehende Darlegung weitgehend erfaßt.

Bei der perkolierenden Verzuckerung wird während der Druckerhitzung der sich bildende Zucker fortgesetzt entfernt und der Wirkung der heißen Säure entzogen. Es ist daher stets nur wenig Zucker im Reaktionsraum vorhanden. Da die Zuckerzersetzungsgeschwindigkeit proportional der im Reaktionsraum vorhandenen Zuckermenge ist (Gleichung III), wird auf diese Weise die Zersetzung weitgehend unterdrückt. An Stelle der Reaktionskurve nach Gleichung XIV erhält man einen Reaktionsverlauf, der sich je nach der Geschwindigkeit der Entfernung des gebildeten Zuckers mehr oder weniger an die ideale Kurve der Gleichung X anschließt. Die Steigerung der Perkolationsgeschwindigkeit führt zu einer Herabsetzung der Konzentration der erhaltenen Würze und hat daher für die Praxis ihre Grenzen, worauf später noch zurückzukommen ist.

#### Maximale Ausbeute an vergärbarer Zucker aus Holz.

Die Frage, wieviel vergärbarer Zucker aus den wichtigeren Hölzern erhalten werden kann, ist bisher noch nicht genügend geklärt. Die Kenntnis dieser Daten ist aber für wirtschaftliche Kalkulationen und für eine erfolgreiche Betriebskontrolle von großer Bedeutung.

<sup>9)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1503 [1930].

<sup>9)</sup> Ebenda 65, 484 [1932].

<sup>10)</sup> Ebenda 65, 302 [1932].

tung, weshalb wir ihrer analytischen Erfassung besonderes Augenmerk widmeten.

Kiesel und Semigajowsky<sup>11)</sup> haben unter Anlehnung an Ost<sup>12)</sup> eine Methode zur quantitativen Verzuckerung der Cellulose angegeben, die sich wegen ihrer raschen Durchführbarkeit für die Praxis besonders eignet. Bei exakten Arbeiten wird man auch die schönen Methoden von E. Schmidt<sup>12a)</sup> anwenden. Die Methode Kiesel und Semigajowsky führt zu Ausbeuten an reduzierendem Zucker von 99% der Theorie. Der quantitative Aufschluß der Cellulose erfolgt durch Behandlung mit 80%iger Schwefelsäure.

Da durch Vorversuch festgestellt wurde, daß die Holzproben in ihrem ursprünglichen Zustand von der 80%igen Schwefelsäure nur schlecht gelöst werden, wurden die Hölzer vor dem Aufschluß zweimal in der Exzelsiormühle gemahlen. Das so hergestellte Holzmehl wurde sowohl zur Trockenbestimmung als auch zur Verzuckerung angewandt.

Die Trockenbestimmung wurde im Trockenapparat nach Ulsch bei  $105^\circ$  vorgenommen und die Trocknung so lange fortgesetzt, bis die Proben Gewichtskonstanz zeigten. Die Wägungen müssen sehr schnell durchgeführt werden, da das Holzmehl ziemlich stark hygrokopisch ist. Gewichtskonstanz wurde erst nach 15- bis 20stündigem Erwärmen erreicht, und wenn auch der eingetretene Gewichtsverlust nicht nur auf Konto des Wassers zu setzen ist, sondern auch zum geringen Teil durch Flüchtiggehen ätherischer Öle bedingt sein mag, so scheint es doch richtig, zur Erlangung einheitlicher Vergleichswerte, diese lange Trockenzeit einzuhalten.

Beim Lösen des Holzes in der Schwefelsäure trägt man zweckmäßig das Holz in kleinen Portionen in die Flüssigkeit ein, nicht umgekehrt, da sonst eine stärkere Verkohlung des Holzmehls eintreten kann.

Wir haben zur Kontrolle eine größere Menge Holz mit 80%iger Schwefelsäure aufgeschlossen und nach der Hydrolyse das gewonnene, gut ausgewaschene Lignin noch einmal derselben Behandlung unterworfen, um zu erfahren, ob das Lignin sofort zuckerfrei anfällt, oder ob darin noch reduzierende Substanzen vorhanden sind: Nach dem zweiten Aufschluß war kein reduzierender Zucker mehr nachweisbar.

#### Vorschrift zur Bestimmung der verzuckerbaren Substanz.

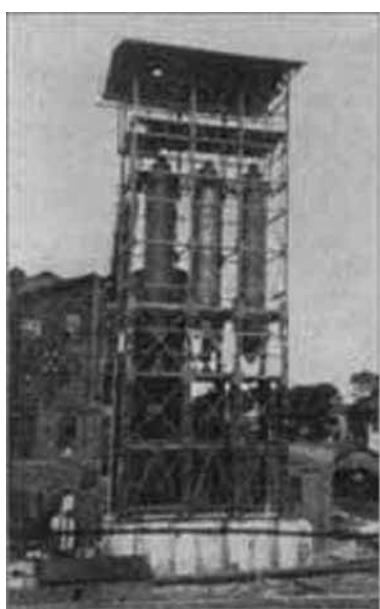
Für den Aufschluß werden etwa 7,500 g lufttrockenes Holzmehl in kleinen Portionen nach und nach in  $60 \text{ cm}^3$  80%ige Schwefelsäure ( $s = 1,732$ ) eingetragen. Temperatur  $20-25^\circ$ . Nach zweieinhalbständigem Stehen bei dieser Temperatur wird mit  $600 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$  verdünnt und in einem Kolben mit aufgesetztem Steigrohr 5 h im siedenden Wasserbad gehalten. Nach dem Erkalten wird vom abgesetzten Lignin durch einen Faltenfilter filtriert, sechs- bis achtmal ausgewaschen und das Filtrat auf  $1000 \text{ cm}^3$  aufgefüllt. Zur Ermittlung des reduzierenden Zuckers werden davon zweimal  $20 \text{ cm}^3$  im Erlenmeyerkölbchen mit 10%iger NaOH neutralisiert und damit zwei Zuckerbestimmungen nach Kjeldahl-Bertrand<sup>13)</sup> durchgeführt. Zur Bestimmung des vergärbaren Zuckers werden von der schwefelsauren Lösung etwa  $550 \text{ cm}^3$  auf  $60-70^\circ$  erwärmt, mit  $\text{CaCO}_3$  bis zur Neutralisation versetzt und noch heiß abgesaugt. Vom Filtrat werden zweimal  $20 \text{ cm}^3$  zur Zuckerbestimmung verwendet,  $400 \text{ cm}^3$  im Vakuum bis auf einige Kubikzentimeter eingedampft. Nun wird mit wenig warmem Wasser aufgenommen und in ein 50-cm<sup>3</sup>-Meßkölbchen filtriert, in dem sich 0,35 g einer Nährmischung (hergestellt durch Verreiben von 3 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 2 g Asparagin und 1,3 g

<sup>11)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. (I) 60, 332 [1927].

<sup>12)</sup> Chem.-Ztg. 34, 412 [1910].

<sup>12a)</sup> Cellulosechemie, XII, 235-242 [1931].

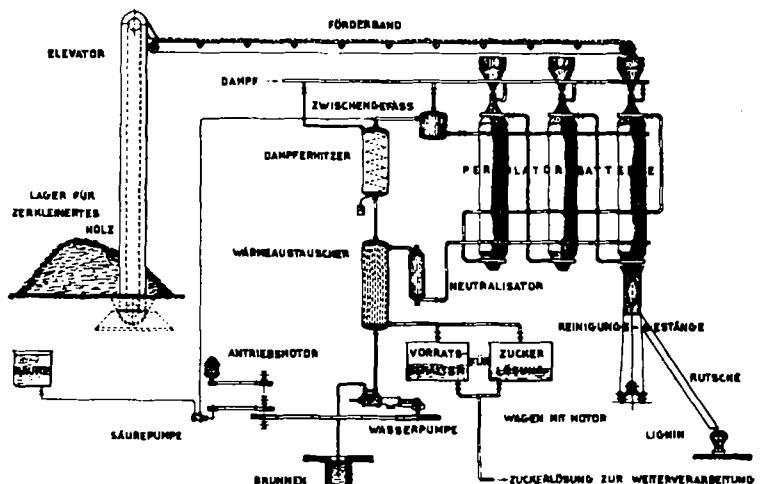
<sup>13)</sup> Pawłowski u. Doemens, Die brautechnischen Untersuchungsmethoden.



Anlage mit den 3 Perkolatoren während der Montage.

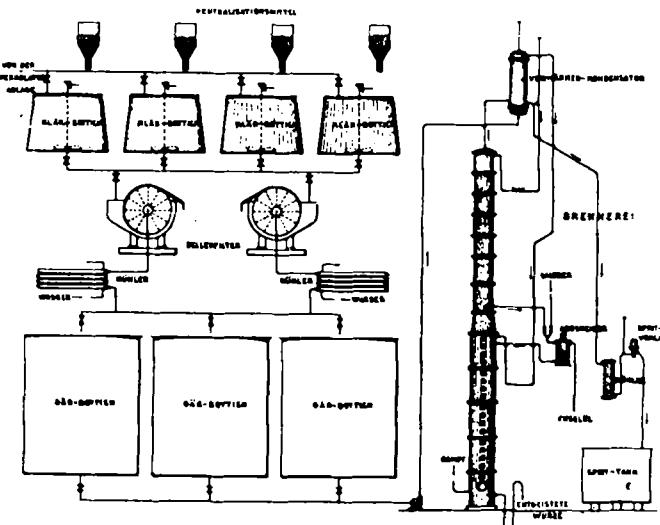


Abb. 3. Die Holzverzuckerungsanlage nach Fertigstellung. (Außenansicht.)



Schema der Holzverzuckerungsanlage.

Abb. 4.



Schematische Darstellung der Weiterverarbeitung der Holzzuckerwürze zu Alkohol.

$MgSO_4$ ) befinden. Nach Zugabe von 3 Tropfen  $\text{u}/_{10} H_2SO_4$  wird mit Spülwasser auf  $50 \text{ cm}^3$  aufgefüllt. Von den  $50 \text{ cm}^3$  werden zweimal  $20 \text{ cm}^3$  mit je  $1 \text{ cm}^3$  einer Emulsion von 19 g Bäckerhefe in  $100 \text{ cm}^3$  Brunnenwasser im Schüttelgärthermostaten zur Vergärung gebracht. Nach der Gärung wird der Inhalt des Gärkölchens von der Hefe filtriert, gut ausgewaschen und in der Lösung der Zuckergehalt ermittelt. Die Bestimmung des Vergärungsgrades erfolgt aus der Differenz des reduzierenden Zuckers vor und nach der Gärung.

#### Analysenwerte der wasserfreien Cellulosematerialien.

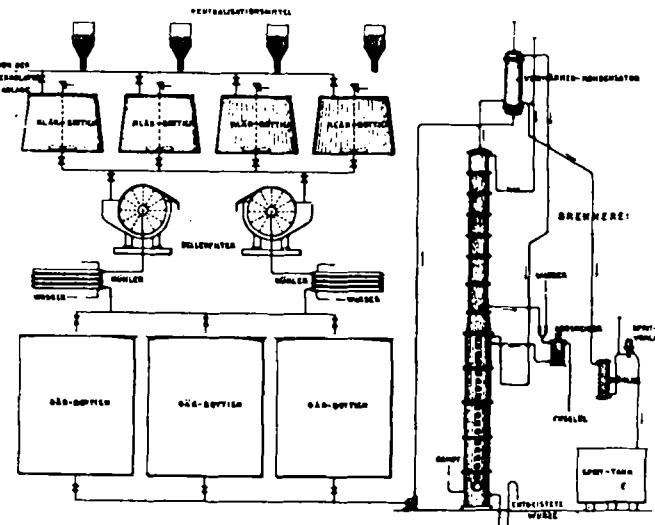
	Reduz. Vergärbarer Roh.			
	Zucker	Zucker	Lignin	Asche
	%	%	%	%
Kiefer . . . . .	62,8	54,5	33,0	0,8
Eiche . . . . .	60,9	45,6	27,3	1,0
Fichte . . . . .	65,9	51,6	30,0	0,5
Redpine . . . . .	63,7	51,4	30,9	0,4
Teakholz . . . . .	48,8	39,4	41,3	2,3
Reisschalen . . . . .	51,2	35,2	24,5	19,2
Birke . . . . .	67,1	46,3	22,5	0,3
Rotbuche . . . . .	61,7	42,0	30,6	0,4
Honduras-Mahagoni . . .	51,6	42,2	40,8	0,4
Kambala . . . . .	45,0	36,6	41,7	3,4
Jarrah . . . . .	46,3	38,4	48,6	0,1
Amerikan. Nußholz . . .	62,0	44,8	26,5	0,8

Die auf diese Weise erzielten Werte an vergärbarem Zucker sind niedriger, als dies auf Grund der einschlägigen Literatur zu erwarten ist. Es dürften allerdings unter den gleichen Holzarten je nach Alter und Herkunft nicht unerhebliche Unterschiede bestehen. Andererseits ist aber zu berücksichtigen, daß die für unsere Versuche verwandten Hölzer vollständig gesund und von der Rinde befreit waren, während bei der Verarbeitung von Abfallholz im großen selbstverständlich mit Verunreinigungen durch Rinden und andere Beimischungen gerechnet werden muß.

Wir legen unseren weiteren Erörterungen eine theoretische Maximalausbeute von 52% vergärbarem Zucker zugrunde.

#### II. Technischer Teil.

Im Laufe des vergangenen Jahres ist in Tornesch in Holstein die Durchführung des Verfahrens im großen erfolgt<sup>13a)</sup>.



#### Die Großanlage in Tornesch und ihre Wirkungsweise.

Abb. 3 zeigt die Anlage mit den drei Perkolatoren während der Montage und nach Fertigstellung.

Abb. 4 gibt einen schematischen Überblick über den Fabrikationsvorgang.

Die drei Perkolatoren besitzen eine zylindrische Höhe von 10 m und einen Durchmesser von 1,60 bis 1,80 m, sie sind innen mit Säureschutz ausgestattet und haben ein Fassungsvermögen von je 20 bis 25  $\text{m}^3$ .

Zur Erzeugung der Perkolierflüssigkeit dient eine kleine säurefeste Pumpe und eine große Wasserpumpe (Abb. 4). Beide Pumpen werden durch einen gemeinsamen Motor angetrieben und sind miteinander gekuppelt, so daß das Verhältnis zwischen gefördelter Säure- und Wassermenge unabhängig von der Tourenzahl und Laufzeit ist. Die Säurepumpe wird mit 40%iger Schwefelsäure gespeist. Von der Wasserpumpe wird Wasser bei einem Druck von etwa 10 atü durch den Wärmetauscher gefördert und dabei durch die gleichzeitig entgegenfließende Wurze vorerhitzt. Hier wird mittels Frischdampf das bereits auf etwa 150° vor-

<sup>13a)</sup> Vgl. hierzu auch B. Rassow, Chem.-Ztg. 1932, Nr. 34 und O. Schaal, diese Ztschr. 45, 288 [1932].

erhitzte Wasser auf die Reaktionstemperatur (etwa 170°) gebracht. Das erhitzte Wasser wird dann zur Impfstelle gedrückt und dort mit starker Schwefelsäure versetzt. Das Förderverhältnis der Wasserpumpe und der Säurepumpe ist so bemessen, daß die entstehende Mischflüssigkeit die gewünschte Säurekonzentration besitzt. Die so entstandene heiße Hydrolysierflüssigkeit mit einem Säuregehalt von nur einigen Promille gelangt zu den Perkolatoren und durchfließt das Cellulosematerial. — Die Perkolatoren können sowohl nebeneinander wie hintereinander geschaltet werden. — Nachdem so die Hydrolysierflüssigkeit den gebildeten Zucker aufgenommen hat, tritt sie als Zuckerwürze durch das Filter und gelangt nun zum Neutralisator. Dieser ist mit granuliertem Rohphosphat und rohem Kalk gefüllt und stumpft die durchfließende Zuckerwürze teilweise ab. Dabei gelangen Phosphate in die Zuckerwürze, die bei der Weiterverarbeitung als Hefenährsalze dienen.

Die abgestumpfte Würze tritt dann in den Wärmeaustauscher und gibt hier ihre Wärme an das entgegenströmende Frischwasser ab. Die abgekühlte Würze wird schließlich durch ein Drosselventil entspannt und gelangt zu dem Vorratsbehälter.

#### Rohmaterial.

Das Verfahren stellt auf die Beschaffenheit des Ausgangsmaterials sehr wenig Ansprüche. Die etwa 170° heiße Perkolierflüssigkeit hat so geringe Viscosität, daß sie selbst sehr feines Material gleichmäßig durchfließen kann, andererseits ist sie aber auch imstande, ganze Holzstücke zu durchdringen und die Cellulose herauszulösen. In diesem Falle erhält man sehr merkwürdige, skelettartige Ligningebilde, deren Form den ursprünglichen Holzstücken ungefähr entspricht. Diese Ligninstücke sind von brauner Farbe und lassen die ursprüngliche Holzfaser noch deutlich erkennen, wie dies bei der natürlichen Kohle der Fall ist.

Es finden in Tornesch alle Arten von Holzabfällen, z. B. Sägespäne, Maschinenhobelsspäne, Schäl- und Raspelspäne, Verwendung. Das Material kommt ohne irgend eine Vorbehandlung und ohne jede Trocknung in den Perkolator.

#### Einfüllen.

Die Bedeutung des Einpressens des Rohmaterials ist schon früher erwähnt worden. Durch Einpressen kann die Füllung verdoppelt werden, wodurch sich eine Leistungssteigerung und eine Konzentrationserhöhung auf das Doppelte und ferner eine Verbesserung der Ausbeute infolge der Verringerung des Verweilraums und Abkürzung der Verweilzeit ergibt.

Ein mechanisches Einpressen ist bei großen Perkolatoren sehr schwierig. Das neue Einpreßverfahren (1930) beruht auf der Einwirkung von Flüssigkeit oder Dampf auf das Cellulosematerial. Es ist unabhängig von den Abmessungen der Gefäße. Es wird sich daher auch bei größeren Gefäßen ohne Schwierigkeiten durchführen lassen. Der Dampf wird anschließend durch Anwärmung des Cellulosematerials nutzbar. Das Fassungsvermögen eines Liters steigt durch das Einpressen von etwa 125 g auf etwa 250 g Trockensubstanz.

#### Die Verzuckerung.

Nachdem der Inhalt des Perkolators mit Dampf auf etwa 160° angewärmt ist, wird heiße 0,2—0,6%ige Schwefelsäure hindurchbefördert. Die Verzuckerung erfolgt heute nach einer Abart des früher beschriebenen Verfahrens<sup>14)</sup>, die von Schollier das erstmal 1929 und 1930 angewandt wurde. Die Veröffentlichung der Einzelheiten des Verfahrens soll aus patentrechtlichen Gründen

den erst später erfolgen. Der sich während des Prozesses bildende Zucker wird auch bei dem neuen Verfahren nach kurzer Verweilzeit ohne Unterbrechung der Druckerhitzung entfernt.

#### Korrosionen.

Es sind von Hägglin und<sup>15)</sup> Bedenken geäußert worden, daß der Wärmeaustausch mangels geeigneter Baustoffe technisch nicht durchführbar sei. Der viermonatige Versuchsbetrieb hat an den Wärmeaustauschern bisher zu keinen Korrosionen geführt. Als Baustoffe dienen hier in der Hauptsache Kupfer und Kupferlegierungen. Da die sauren Zuckerwürzen, bevor sie zu den Wärmeaustauschern gelangen, im Neutralisator teilweise abgestumpft werden und das entgegenströmende Frischwasser, wie bereits erwähnt, seinen Säurezusatz erst vor Eintritt in die Perkolatoren erhält, so ist allerdings in den Wärmeaustauschern kein wesentlicher Säureangriff zu erwarten. Aber auch die Leitungen, die von der sauren, noch nicht abgestumpften Zuckerwürze durchflossen werden, zeigen keine Korrosionen, sondern einen dünnen schwarzen Überzug, der von der heißen Zuckerwürze erzeugt wird und vermutlich die Ursache der großen Beständigkeit des Baustoffes ist.

#### Lignin.

Nach beendeter Verzuckerung wird der Ligninkuchen unter Druck bei etwa 170° ausgewaschen. Nach Verdrängung des Waschwassers durch Dampf wird der Perkolator abgeschaltet und der Dampfdruck abgeblasen. Das Lignin befindet sich in dem unteren Teil des Perkolators und nimmt etwa ein Viertel des Perkolatorenvolumens ein. Dieser Umstand erleichtert das Austragen des Rückstandes<sup>16)</sup>. Dies erfolgt zunächst durch ein Reinigungsgestänge, das von unten in den Perkolator eingefahren wird. Die noch im Perkolator verbleibenden Ligninreste werden dann durch Hand entleert. Die Frage der voll- oder halbautomatischen Entleerung der Perkolatoren ist für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens fast ohne Bedeutung.

#### Gärung.

Der schwache Säuregehalt der austretenden Rohzuckerwürzen ist für die Gärung noch zu hoch. Durch Zugabe von feingemahlenem Calciumcarbonat und evtl. etwas Ätzkalk wird die Würze neutralisiert. Außerdem wird an dieser Stelle eine geringe Menge organischen und anorganischen Stickstoffs zur Hefernährung zugegeben. Ferner erfolgt hier mit Vorteil noch ein Zusatz gewisser Salze zur Beschleunigung der Gärung. Derart behandelte Holzzuckerwürzen vergären ebenso

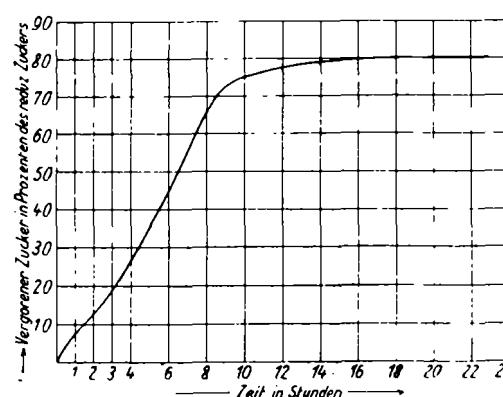


Abb. 5.  
Gärungskurve für vorbehandelte Zuckerwürzen aus dem Betrieb.

<sup>14)</sup> Hägglin, diese Ztschr. 43, 812 [1930].

<sup>15)</sup> F. Bergius, Ergebnisse d. angew. physikal. Chemie, 1. Band, 1931, S. 237.

rasch wie reine Traubenzuckerlösungen mit den entsprechenden Nährsalzen. Dies zeigt Abb. 5a an Hand von zwei Gärkurven, die im Fink'schen Gärthermostaten ermittelt wurden. Die gärungsfördernde Wirkung solcher Zusätze wurde von W. Karsch gefunden. Genaue diesbezügliche Veröffentlichungen werden noch erfolgen.

Die Würzen gelangen nun durch Filterpressen, in welchen sie von den festen Abscheidungen befreit werden, und kommen bei einer Temperatur von 30° in die Gärbottiche. Die Stellhefe wird in Holzzuckerwürzen angezüchtet. Die Hauptgärung ist nach 8 h beendet. Die gesamte Gärung, einschließlich der Nachgärung dauert etwa 24 h (vgl. Abb. 5). Die vergorene Zuckerwürze wird mit den im Brennereigewerbe üblichen Destillier- und Rektifizierapparaten abgebrannt. Der entstehende Spiritus ist von guter Qualität.

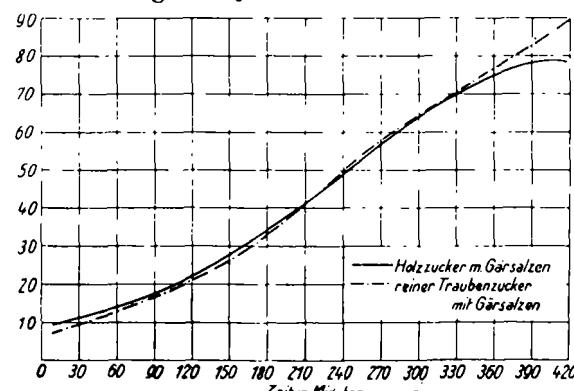


Abb. 5a. Prozent vergärbarer Zucker, ber. auf reduzier. Zucker.

Die Bestimmung des vergärbaren Zuckers erfolgt nach verschiedenen Methoden, und zwar:

1. durch volumetrische Bestimmung der bei der Gärung gebildeten Kohlensäure im Fink'schen Gärthermostaten,
2. durch gravimetrische Bestimmung der Kohlensäure im Gärkölchen,
3. durch Feststellung des red. Zuckers vor und nach der Gärung, wobei die Differenz den vergärbaren Zucker ergibt,
4. durch pyknometrische Bestimmung des gebildeten Alkohols.

Die folgenden (den laufenden Untersuchungen entnommenen) Beispiele zeigen, daß sämtliche Methoden praktisch die gleichen Werte liefern.

Von 100 Teilen reduzierendem Zucker vergären nach der

CO <sub>2</sub> -Methode volumetrisch Teile	CO <sub>2</sub> -Methode gravimetrisch Teile	Reduktions- Differenz- Methode Teile	Alkohol- Methode Teile
84,3	84,5	84,0	84,0
82,0	81,4	80,5	79,7
80,5	79,5	79,5	78,5

#### Erzielte Ausbeuten.

An vergärbarem Zucker werden etwa 40%, bezogen auf Holztrockensubstanz, gewonnen.

Die Ausbeuten an 100%igem Spiritus betragen im Durchschnitt 25 l pro 100 kg Holztrockensubstanz und schwanken bei Verwendung von Nadelholzern zwischen 22 und 27 l. Bei einem Versuch, der in meiner Anwesenheit durchgeführt wurde, betrugen auf Grund der in meinem Laboratorium in München erzielten Analysenergebnisse die Ausbeuten etwas über 23 l. Bei einem anderen Versuch, dessen Analysen auch von mir durchgeführt wurden, ergaben sich Ausbeuten von über 26 l. Nach den vorliegenden Versuchs- und Betriebsdaten kann mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 25 l aus 100 kg Holztrockensubstanz gerechnet werden.

#### Konzentration.

Die Konzentration der Würzen kann bis auf 10% gesteigert werden, wobei aber die Ausbeute ungünstig beeinflußt wird. Das wirtschaftliche Optimum der Würzekonzentration hängt ab von den lokalen Betriebsbedingungen, besonders von der Menge des zur Verfügung stehenden Abdampfes. In Tornesch wird bei Anwendung des Gegenstromprinzips auf eine Zuckerconcentration von 4% gearbeitet.

Ausbeutevergleich zwischen der Verzuckerung im geschlossenen Autoklaven und zwischen der perkolierenden und der idealen Verzuckerung.

Die Abb. 6 zeigt den Verlauf der Verzuckerung der Cellulose mit verdünnten Säuren im geschlossenen Autoklaven, ferner den Verlauf der perkolierenden Verzuckerung und schließlich die Idealkurve der quantitativen Hydrolyse der Cellulose.

Es muß ausdrücklich festgestellt werden, daß vor Bekanntwerden der Arbeiten Schollers keine höheren Ausbeuten als 17% vergärbarer Zucker bzw. 10 l Spiritus aus 100 kg Holztrockensubstanz mit verdünnten Säuren erhalten werden konnten. Eine Lösung des Problems galt als unmöglich<sup>17)</sup>. Diese Feststellung scheint nötig zu sein in Anbetracht anderer, in jüngster Zeit erfolgter Darstellungen<sup>18)</sup>. In England ist sogar vor kurzem eine längere Abhandlung über perkolierende Verzuckerung erschienen<sup>19)</sup>, in der auf die Arbeiten Schollers nicht einmal verwiesen wird.

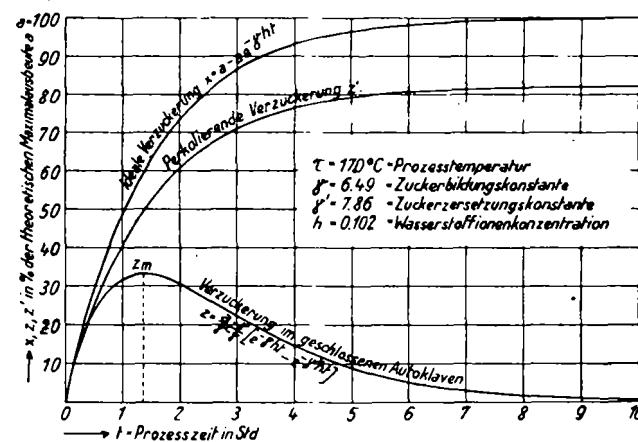


Abb. 6. Vergleichende Ausbeutekurven.

Die Abb. 6 zeigt ferner, daß sich der Verlauf der perkolierenden Verzuckerung bereits sehr stark der idealen Verzuckerungskurve annähert. Der Endwert der perkolierenden Verzuckerung beträgt über 80% der maximalen Ausbeute.

#### III. Wirtschaftlicher Teil.

Gegen meine Darlegungen in dieser Zeitschrift<sup>20)</sup> hat Häggglund<sup>21)</sup> verschiedene Einwendungen erhoben und das Scholler-Tornesch-Verfahren mit dem Bergius-Rheinau-Verfahren verglichen.

Hierzu ist folgendes zu bemerken:

1. Das Bergius-Verfahren und das Scholler-Verfahren verarbeiten verschiedene Ausgangsmaterialien und führen auch zu verschiedenen Endprodukten.

Das Scholler-Verfahren ist in bezug auf das Ausgangsmaterial sehr anspruchslos, während das Bergius-Verfahren, soweit ich unterrichtet bin, eine bestimmte

<sup>17)</sup> Häggglund, Holzchemie 1928, 183.

<sup>18)</sup> F. Bergius, Ergebnisse d. angew. physikal. Chemie, 1. Band, 1931, S. 223.

<sup>19)</sup> H. A. Auden u. W. P. Joshua, Journ. Soc. chem. Ind., 15. Januar 1932. <sup>20)</sup> Diese Ztschr. 43, 455 [1930].

<sup>21)</sup> Ebenda 43, 812 [1930].

Korngröße erfordert, so daß die Abfälle der Sägewerke und der holzverarbeitenden Industrie bestenfalls nur als geringe Beimischung zu größerem Material verwendet werden können. Der Einstandspreis solcher Holzabfälle, wie sie in Tornesch verarbeitet werden, liegt wesentlich unter dem von Häggeland genannten.

Wie gesagt, liefern die beiden Verfahren Produkte mit verschiedenen Eigenschaften. Der Bergius-Zucker ist nach Abtrennung der Salzsäure noch nicht vergärbar, aber verdaulich und als Futterzucker geeignet. Soll er zu Gärzwecken dienen, so muß er noch vorher einer Nachhydrolyse mit verdünnten Säuren unterworfen werden. Dies gilt ganz allgemein für alle mit konzentrierten Säuren arbeitenden Verfahren.

Das Scholler-Verfahren liefert verdünnte Zuckerlösung. Wollte man daraus Futterzucker gewinnen, so wäre allerdings ein Eindampfen der verhältnismäßig dünnen Würzen erforderlich. Die in einem Arbeitsgang gewonnene sterile Lösung enthält jedoch den Zucker in vergärbarer Form, so daß keine Nachhydrolyse erforderlich ist. Das Scholler-Verfahren hat daher seine Bedeutung in erster Linie in der Herstellung von vergärbaren Zuckerslösungen, die ohne vorheriges Eindampfen auf Sprit, Bäckerhefe, Futtereiweiß, Butylalkohol und organische Säuren weiterverarbeitet werden können.

Die Annahme Häggelunds, daß das Verhältnis der Ausbeuten an vergärbarem Zucker für die beiden Verfahren 38:60 beträgt, ist heute zweifellos nicht mehr haltbar, da nach meinen Feststellungen das Scholler-Verfahren zu 80% der Maximalausbeute führt. Der Unterschied in der Ausbeute zwischen beiden Verfahren kann daher nicht sehr groß sein.

2. Der Verbrauch an Schwefelsäure pro 1000 kg vergärbaren Zucker beträgt etwa 100 kg. Bei Verwendung von Salzsäure geht der Säureverbrauch auf 50 kg Chlorwasserstoff (als HCl-Gas gerechnet) zurück.

3. Infolge 75—80%iger Wärmerückgewinnung beträgt der Dampfverbrauch bei der Perkolation nur etwa 1500 kg pro 1000 kg vergärbaren Zucker

Bei einer Anlage zur täglichen Verarbeitung von 60 t Holztrockensubstanz liegen nach vorsichtigen Berechnungen bei angemessener Amortisation, jedoch ohne Steuer, die Gestehungskosten von 1 l Sprit unter 20 Pf.

## Wirtschaftliche Aus- sichten.

Die technische Einfachheit des Verfahrens ermöglicht es, schon verhältnismäßig kleine Anlagen rationell zu betreiben. Da die Holz- und Abfallholzvorkommen oft weit zerstreut sind und eine Zusammenfassung des Holzes auf größere Entfernungungen durch die damit verbundenen hohen Frachten erschwert wird, ist es wichtig, mit zahlreichen kleineren Anlagen, in den Holzgegenden dezentralisiert, arbeiten zu können. Ferner sei noch bemerkt, daß eine derartige dezentralisiert aufzubauende Industrie im Hinblick auf die derzeitige wirtschaftliche Lage als Arbeitsbeschaffungsprogramm betrachtet, sich in sehr günstiger Weise auswirken könnte. Sehr reiz-

voll erscheint auch die Angliederung von Holzverzuckerungsanlagen an bereits bestehende Werke in günstiger Lage, besonders wenn dort Cellulosematerial als Abfallprodukt anfällt. Hier wird in erster Linie an die Zellstofffabriken gedacht.

Die Landwirtschaft leidet vielfach unter einem Mangel an leicht verdaulichen Eiweißprodukten. Durch die biologische Eiweißsynthese auf Basis Holzzucker-Luftstickstoff erscheint diese Lücke ausfüllbar.

Auch wird es möglich sein, die Glycerin-, Milchsäure-, Buttersäure-, Citronensäure-, Butylalkohol- und Bäckerhefegärung auf eine neue billige Rohstoffbasis zu stellen. Für die chemische Industrie eröffnet billiger Alkohol als Rohstoff neue und große Aussichten. Abgesehen davon, daß die bisherigen chemischen Alkoholpräparate, wie Schwefeläther, Essigäther usw., zu einem niedrigeren Preise zur Verfügung gestellt werden könnten, sind neue Entwicklungsmöglichkeiten gegeben, die durch den bisher relativ hohen Spirituspreis verschlossen waren. Die Verwirklichung dieser Möglichkeiten hängt in Deutschland in hohem Maße von der Einstellung der Behörden ab.

Die Frage, ob der billigste Weg zur C<sub>4</sub>-Kette heute über den Holzzucker führt, ist noch offen. Die Beantwortung dieser Frage ist besonders schwierig, da die Herstellung der C<sub>4</sub>-Kette auf mehreren Wegen angestrebt werden kann. Das in der Großtechnik heute vorherrschende Verfahren geht von Calcium-

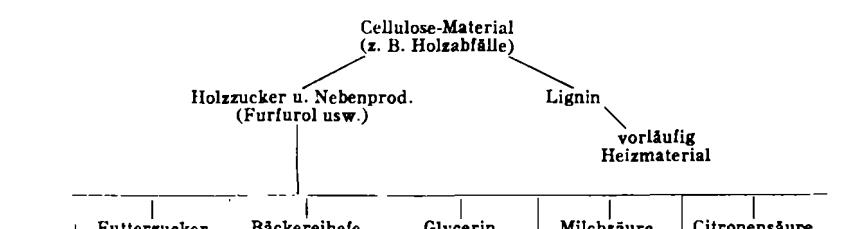


Abb. 7.

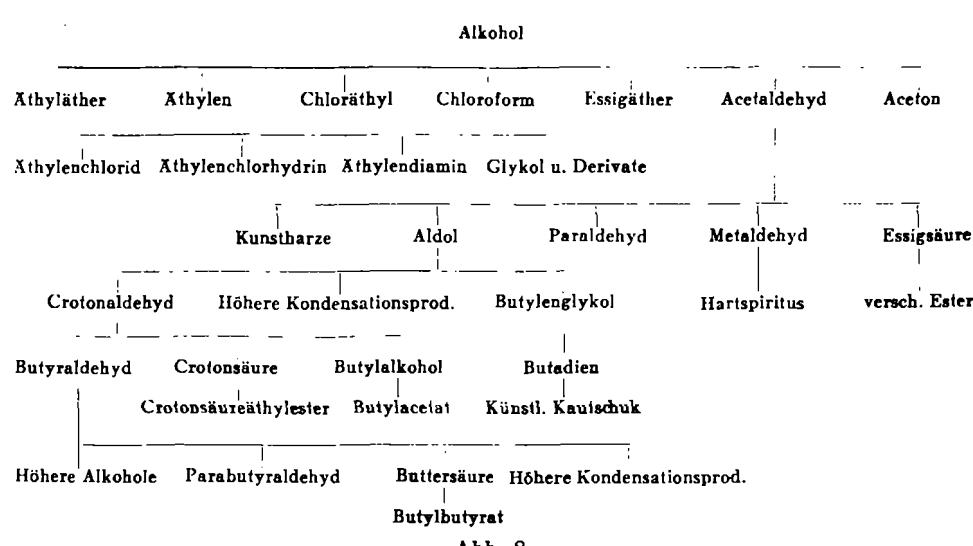


Abb. 8.

carbid aus und gelangt über Acetaldehyd und Aldol und Crotonaldehyd zum Butylalkohol. In neuerer Zeit wird die Synthese der C<sub>4</sub>-Kette aus Methan für besonders aussichtsreich gehalten, da letzteres bei der Koksofengaszerlegung neben dem Wasserstoff billig anfällt. In Amerika wird aus Mais durch Bakterienwässerung der Butylalkohol gewonnen, und in ähnlicher Weise lässt sich die Butanolwässerung mit Holzzucker durchführen. Schließlich wird auch an die Herstellung des Butylalkohols aus billigem Sprit, etwa aus Holzsprit, gedacht. Da einige dieser Wege, z. B. die Herstellung des Butylalkohols aus Methan und seine direkte

Gewinnung durch Bakteriengärung von Zuckerlösungen, noch neu sind, ist anzunehmen, daß erst die Entwicklung der nächsten Jahre hier eine Klärung bringen kann.

Die Abb. 7 und 8 deuten diese wirtschaftlichen Aussichten und Entwicklungsmöglichkeiten des billigen Rohstoffes, Holzzuckers bzw. Alkohols, an.

Aber auch das Lignin dürfte berufen sein, für viele Zwecke als Ausgangsmaterial eine bedeutende Rolle zu spielen, und es ist sicher anzunehmen, daß die Chemie und Technologie des Lignins bei dem zu erwartenden massenhaften Anfallen dieses Abfallproduktes neuen Aufschwung bekommen wird. [A. 39.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Stickstoffbestimmung in Steinkohlen und Koksen.

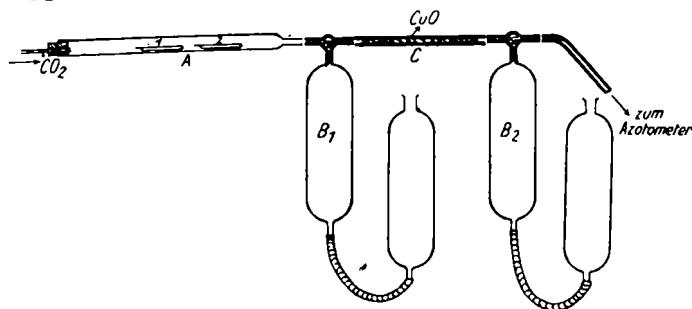
Von Dr. Ing. RUDOLF LANZMANN,  
Koksanstalt Dreifaltigkeitschacht, Schles.-Ostrau (C. S. R.).

(Einges. 13. Februar 1932.)

Die Stickstoffbestimmungen in Steinkohlen und Koksen bereiten dem Analytiker noch Schwierigkeiten. Wie aus verschiedenen Veröffentlichungen bekannt, gibt die Bestimmung nach Kjeldahl zu geringe Werte. Man hat darum zu verschiedenen Modifikationen der Dumas-Methode gegriffen, die, besonders in der Modifikation von Lambiris<sup>1</sup>), in den Händen eines geübten und mit den Eigenheiten der Methode vertrauten Analytikers genaue Werte gibt. Doch sind bei der Stickstoffbestimmung nach Lambiris der viel Raum einnehmende Apparat und die lange Zeitspanne einer Doppelbestimmung hinderlich.

Es war mein Bestreben, eine Methode zu suchen, die mit geringerem Zeitaufwand und mit den in jedem Laboratorium vorhandenen Hilfsmitteln durchführbar ist. Ich stieß dabei auf die anscheinend wenig bekannten Methoden der Verbrennung mit Tellurdioxyd nach Gläuser<sup>2</sup>). Einige orientierende Versuche ergaben, daß die ursprüngliche, sehr einfache Apparatur nach Gläuser nicht zum Ziele führt. Einerseits war eine vollständige Oxydation der Kokse und Steinkohlen mit  $\text{TeO}_2$  nicht möglich, im aufgefangenen Gase waren immer  $\text{CO}$  und  $\text{CH}_4$  nachzuweisen. Es mußte daher nach der Verbrennung noch eine Gasanalyse nach Jäger<sup>3</sup>) vorgenommen werden. Außerdem zeigte es sich, daß besonders bei Verbrennung von Steinkohlen, die viel mehr Wasserstoff als die Kokse enthalten, sich Verbrennungswasser im oberen Teil der Hartglaseprouvette kondensiert. Dieses Kondensat läuft nach unten, trifft auf die glühende Glaswand und verursacht stets ein Springen der Eprouvette.

Es wurde daher von mir der nachstehend skizzierte Apparat verwendet:



A ist ein 35 cm langes, etwa 18–20 mm weites Rohr aus Supremaxglas. (Ich verwendete die vom Lambirisapparat vorhandenen Rohre E für metallisches Kupfer und Kupferoxyd, siehe Brennstoff-Chem. 1927, 71.) Das Rohr ist zu einem Schnabel ausgezogen. An diesem ist das mit capillarem Dreieckshahn versehene Gasauffanggerät B<sub>1</sub> angeschlossen. Es folgt dann ein etwa 20 cm langes, 8 mm weites Jägerröhrchen aus Quarzglas, das mit Kupferoxyd in drahtförmiger oder klein-

stückiger Form gefüllt ist, anschließend wieder ein Gasauffanggefäß B<sub>2</sub> mit Dreieckshahn. Das Jägerröhrchen C wird in einem Diatomitöfchen mit Hilfe eines entsprechenden Teeklubebrenners mit Breitauflatz zur Rotglut erhitzt. Schließlich folgt ein Azotometer, dessen Röhre 25 cm<sup>3</sup>, in  $\frac{1}{20}$  geteilt, ist. B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> haben je ein Volumen von 100–200 cm<sup>3</sup> und sind mit einem Niveaugefäß von gleicher Größe versehen. B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> sowie das Azotometer sind mit 50%iger Kalilauge gefüllt, wobei es vorteilhaft ist, die Kalilauge nach Pregl<sup>4</sup>) zu bereiten. Vorne sind an das Supremaxrohr A ein Kohlensäure Kipp und eine kleine Waschflasche mit Schwefelsäure angeschlossen.

0,4 bis 0,5 g Kohle oder Koks werden abgewogen, in einem Mischröhrchen mit insgesamt 10 g  $\text{TeO}_2$ , dessen Herstellung in der oben zitierten Arbeit von Gläuser beschrieben ist, gemischt, und das Mischröhrchen wird nachgespült. Das Gemisch wird in zwei größere Verbrennungsschiffchen gebracht. Dabei ist darauf zu achten, daß im hinteren Schiffchen 2, das zuerst erhitzt wird, eine Schicht des Tellurdioxyds ohne Substanz vorhanden ist, um verbrennliche Bestandteile so wenig wie möglich in den hinteren Teil der Apparatur zu bekommen. Die Niveaugefäße B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> werden bis zum Hahn mit Kalilauge gefüllt. Nun wird das ganze System mit  $\text{CO}_2$  ausgespült, bis Mikroblasen aufsteigen, wobei die Dreieckshähne auf B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> in die Stellung  $\perp$  gestellt werden und das Azotometer oben offen ist und seine Niveaubirne tief steht. Ist das System luftfrei, so wird das Azotometer gefüllt, die Hahnstellung B<sub>1</sub> unverändert gelassen, dagegen der Hahn auf B<sub>2</sub> bei entsprechender Stellung des zugehörigen Niveaugefäßes in die Stellung  $\rightarrow$  gebracht. Das Jägerröhrchen wird auf Glut gebracht, das Schiffchen 2 wird, von hinten beginnend, erhitzt und mit einem zweiten Brenner die mit dem Telluroxyd gemischte Substanz langsam erhitzt. Dabei wird der  $\text{CO}_2$ -Strom nicht unterbrochen, sondern es wird während der ganzen Verbrennung langsam  $\text{CO}_2$  durchgeleitet. Die entstehenden Gase sammeln sich im Behälter B<sub>2</sub> an. Nach durchgeführter Verbrennung, wobei die Temperatur bis Rotglut gesteigert wird, ist alles Gas im Behälter B<sub>2</sub> enthalten. Die Brenner unter Rohr A werden gelöscht. Nun wird der Hahn auf Gefäß B<sub>1</sub> in die Stellung  $\perp$  gebracht, und mit Hilfe der Niveaugefäße wird das entstandene Verbrennungsgas einige Male über das glühende Kupferoxyd im Jägerröhrchen geleitet. Man sieht dabei, ob noch eine Volumabnahme stattfindet. Ist dies nicht der Fall, so wird der Brenner unter dem Jägerröhrchen ausgelöscht, das Gas noch so lange über das erkaltende Kupferoxyd hin und her geleitet, bis das Röhrchen nicht mehr glüht, dann im Behälter B<sub>2</sub> gesammelt, der Hahn darauf in Stellung  $\perp$  gebracht und das Gas in das Azotometer hinübergedrückt. Nun werden die Hähne B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> in die Stellung  $\perp$  gebracht und das ganze System durch einen flotten  $\text{CO}_2$ -Strom gespült, bis im Azotometer wieder Mikroblasen aufsteigen. Das Azotometer wird dann mit einem

<sup>1</sup>) Brennstoff-Chem. 8, 69 [1927].

<sup>2</sup>) Ztschr. angew. Chem. 34, 154 ff. [1921].

<sup>3</sup>) Verbrennung über glühendem Kupferoxyd.

<sup>4</sup>) Quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 108.