

Der Abbau der Cellulose durch Fluorwasserstoff und ein neues Verfahren der Holzverzuckerung durch hochkonzentrierten Fluorwasserstoff.

Von Prof. Dr. KARL FREDENHAGEN und Dr. GUSTAV CADENBACH, (Eingeg. 10. November 1932.)
Chemisches Institut der Universität Greifswald, Abteilung für physikalische Chemie.

Schon J. Gore¹⁾ berichtet von der Einwirkung des flüssigen Fluorwasserstoffs auf Filterpapier, die zu einer breiigen Masse führen soll. Später findet sich bei O. Ruff²⁾ die Angabe, Filterpapier werde durch wasserfreien Fluorwasserstoff gelatiniert. Ruff benutzt diese Wirkung bei der Destillation von Fluorwasserstoff aus Kaliumbifluorid als Kennzeichen für die Wasserfreiheit des Destillats.

Bei Versuchen zur Darstellung von äußerst reinem und wasserfreiem Fluorwasserstoff³⁾ fanden wir, daß die Papiermasse nicht nur gelatiniert, sondern sofort gelöst wird. Weitere Versuche zeigten, daß Filterpapier von Fluorwasserstoff in großen Mengen und in wenigen Sekunden zu einer klaren Flüssigkeit gelöst wird. Beim Abdampfen der entstandenen Lösungen bleiben Substanzen zurück, die wasserlöslich sind, süßen Geschmack zeigen und Fehlingsche Lösung mehr oder minder stark reduzieren.

Auf diesen Feststellungen fußte eine von Helferich ausgeführte Untersuchung der Abbauprodukte⁴⁾. Diese ergab, daß durch die Behandlung der Cellulose mit wasserfreiem Fluorwasserstoff wasserlösliche Polyglucosane entstehen, die Fehlingsche Lösung nicht reduzieren und durch Kochen mit verdünnten Säuren in Glucose übergeführt werden.

Ungeklärt blieb jedoch, in welcher Weise der Aufschluß der Cellulose durch Flußsäure erfolgt, und in welchen Zustand die Cellulose bei ihrer Auflösung in Flußsäure übergeht. Hierüber sowie über ein auf der Einwirkung der Flußsäure auf Cellulose beruhendes Verfahren zur Holzverzuckerung sei im folgenden berichtet.

I. Die Bestimmung der Abbauprodukte, welche bei der Auflösung der Cellulose in Fluorwasserstoff entstehen.

Wasserfreier Fluorwasserstoff vermag Cellulose in wenigen Sekunden und in großen Mengen klar und farblos aufzulösen. Um zu entscheiden, wie dieser Auflösungsvorgang zu deuten ist, wurden an den Cellulolösungen sowohl Siedepunktserhöhungen wie Leitfähigkeiten gemessen⁵⁾.

Die Ergebnisse sind in Abb. 1 zugleich mit entsprechenden Messungen an Lösungen von Glucose und von Glucosylfluorid graphisch dargestellt.

Die für Cellulose angegebenen Werte sind unter der Annahme eines Zerfalls in Glucosebausteine berechnet. Man sieht, daß unter dieser Annahme Cellulose und

Glucosylfluorid innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen gleiche molekulare Siedepunktserhöhungen bewirken, und daß Glucose völlig andere Werte ergibt. Die entsprechenden Messungen der molekularen Leitfähigkeiten sind in Abb. 2 wiedergegeben.

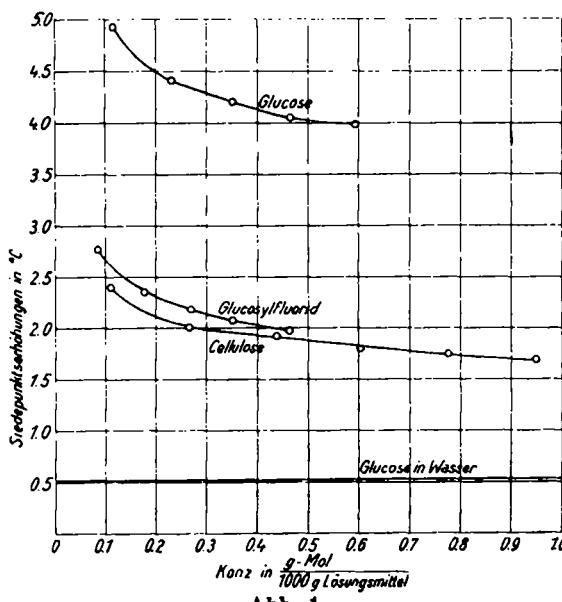


Abb. 1.
Molekulare Siedepunktserhöhungen von Glucose, Glucosylfluorid und Cellulose in Fluorwasserstoff und von Glucose in Wasser

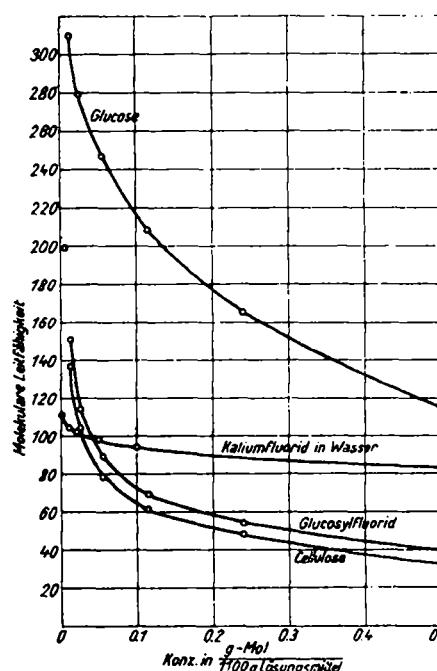


Abb. 2.
Molekulare Leitfähigkeiten von Glucose, Glucosylfluorid und Cellulose in Fluorwasserstoff und von Kaliumfluorid in Wasser.

Auch hier bewirken Glucosylfluorid und Cellulose gleiche molekulare Leitfähigkeiten, wenn für die Cellulose ein Zerfall in Glucosebausteine angenommen wird.

Die Werte, die für Glucosylfluorid sowohl bei den Messungen der molekularen Siedepunktserhöhung wie bei denen der molekularen Leitfähigkeiten gefunden wurden, liegen etwas höher als die für Cellulose.

Die verbleibenden Unterschiede liegen innerhalb der diesen Messungen anhaftenden Fehlertypen. Die Zuverlässigkeit dieser Messungen wird noch dadurch vergrößert, daß die Messungen der Siedepunkterhöhungen wie der Leitfähigkeiten für gleichkonzentrierte Lösungen von Glucosylfluorid und von Cellulose gleiche Dissoziationsgrade ergeben, und daß diese Lösungen, wie Tabelle 1 zeigt, weitgehend dem Verdünnungsgesetz gehorchen.

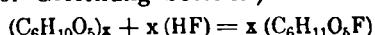
Tabelle 1. Glucosylfluorid in HF.

Konzentration in Mol/1000 g	Molekulare Leitfähigkeit	Molekulare Siedepunkts- erhöhung	Berechnete Dissoziations- grade in Proz.	Berechnete Dissoziations- konstante
0,0060	198,7		77,8	0,016
0,0126	150,8		59,1	0,011
0,0264	113,7		44,5	0,009
0,055	89,1		34,9	0,010
0,087		2,760	53,3	0,071
0,115	68,7		26,9	0,011
0,169		2,30	27,8	0,018
0,185		2,41	33,9	0,021
0,240	54,2		21,2	0,014
0,255		2,18	21,1	0,014
0,282		2,20	22,2	0,018
0,344		2,06	14,4	0,008
0,371		2,08	15,5	0,011
0,462		1,97	9,4	0,001
0,5	40,4		15,8	0,015

Aus den einzelnen Dissoziationsgraden errechnen sich Dissoziationskonstanten, welche innerhalb zulässiger Fehlertypen befriedigend um den Mittelwert 0,0124 herum liegen.

Um einen anschaulichen Vergleich mit dem Verhalten wässriger Lösungen zu ermöglichen, haben wir in die Abb. 1 und 2 auch Kurven eingezeichnet, welche Siedepunkterhöhungen und Leitfähigkeiten wässriger Lösungen wiedergeben. Abb. 1 zeigt die Siedepunkterhöhungen von Glucose in Wasser. Da diese Lösungen keine Leitfähigkeit zeigen, also auch keine elektrolytische Dissoziation vorliegt, sind die Siedepunkterhöhungen von der Konzentration unabhängig. Abb. 2 zeigt, da die drei hier interessierenden Substanzen in Wasser keine Leitfähigkeit bewirken, die Leitfähigkeitskurve von Kaliumfluorid, das in Wasser stark dissoziiert ist.

Die Siedepunkterhöhungen und Leitfähigkeiten in Fluorwasserstoff sind demnach erheblich größer als in Wasser und daher auch eindeutig und mit großer Genauigkeit meßbar. Auf Grund dieser physikalisch-chemischen Messungen blieb kaum noch eine andere Deutung, als daß der Vorgang der Auflösung der Cellulose in Fluorwasserstoff in einer Aufspaltung der Sauerstoffbrücken und einer Bildung von Glucosylfluorid gemäß folgender Gleichung besteht^{a)}:



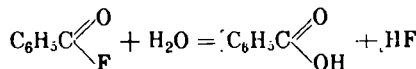
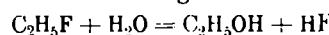
^{a)} Es sei darauf hingewiesen, daß die Messungen der Siedepunkterhöhungen und Leitfähigkeiten nur die Anzahl der in der Lösung gebildeten Moleküle und Ionen ergeben, daß sie aber nichts darüber aussagen, welche Bindungsverhältnisse innerhalb der einzelnen Glucosebausteine vorhanden sind, d. h. daß sie nicht zu entscheiden gestatten, ob in ihnen α - oder β -glucosidische Bindungen vorliegen. Über diese Fragen versprechen Messungen der in den Lösungen in Fluorwasserstoff vorhandenen Drehungen Aufschluß zu geben, wie sie von Helfrich in seiner erwähnten Arbeit begonnen wurden. Was aber die Anzahl der gebildeten Moleküle und Ionen anbetrifft,

Dem schien jedoch entgegenzustehen, daß wir bei unseren Versuchen zur Isolierung der entstehenden Abbauprodukte stets nur fluorfreie Substanzen, nämlich die schon erwähnten Polyglucosane, erhalten hatten. Wir führten deshalb Versuche aus, bei denen die Gegenwart und der Zutritt von Wasser während des Auflösens und der Ausfällung der Cellulose noch sicherer ausgeschlossen waren als bei unseren früheren Versuchen.

In einer Platinflasche wurde Cellulose bei 100° im Vakuumexsikkator scharf getrocknet. Auf die trockene Cellulose wurde Fluorwasserstoff bis zur Lösung hinzudestilliert und die entstandene Lösung in trockenen gekühlten Äther gegossen. Bei allen Operationen wurde der Zutritt ungetrockneter Luft tunlichst ausgeschlossen. Auf diese Weise gelang es, die Cellulose aus ihren Lösungen in völlig wasserfreiem Fluorwasserstoff fast quantitativ als Glucosylfluorid auszufällen.

Da wir bei unseren ohne diese Vorsichtsmaßregeln ausgeführten Versuchen bei der Ausfällung der Cellulose aus ihren Lösungen in Fluorwasserstoff sowie auch als Rückstand beim Verdampfen dieser Lösungen stets Polyglucosane erhielten, bleibt noch zu erklären, wie die Umwandlung des Glucosylfluorids in Polyglucosane erfolgt. Aus vorstehendem geht schon hervor, daß die Gegenwart von Wasser hierbei die entscheidende Rolle spielen muß.

Wir konnten zeigen, daß Glucosylfluorid in reiner Flüssigkeitsäure durch Gegenwart geringer Wassermengen in Glucose übergeführt wird. Wird nicht äußerst sorgfältig gearbeitet, so ist stets so viel Wasser zugegen oder tritt beim Ausfällen oder Verdampfen des Fluorwasserstoffs hinzu, daß die Umwandlung in Glucose erfolgt. Wasserfreie Flüssigkeitsäure ist überaus hygroskopisch, und 18 g Wasser genügen, um 182 g Glucosylfluorid in Glucose überzuführen. Da aber Glucosylfluorid an sich gegen Wasser durchaus beständig ist, so bleibt es immerhin auffallend, daß es diese Beständigkeit verliert, wenn es in Fluorwasserstoff gelöst ist. Wir weisen deshalb darauf hin, daß nach unseren Versuchen z. B. auch Äthylfluorid und Benzoylfluorid, die gleichfalls sonst gegen Wasser beständig sind, sich sofort mit Wasser umsetzen, wenn sie in Fluorwasserstoff gelöst sind. Die Reaktionen



verlaufen weitgehend und mit ziemlicher Geschwindigkeit von links nach rechts, wenn diese Stoffe in Fluorwasserstoff miteinander zusammentreffen. Es ist daher verständlich, daß wir auch aus Lösungen von Glucosylfluorid in wasserhaltigem Fluorwasserstoff beim Ausfällen Polyglucosane erhalten. Glucosylfluorid ist an sich nicht sehr beständig und kann unter Abgabe von Fluorwasserstoff in Polyglucosane übergehen; es ist daher nicht ausgeschlossen, daß auch dieser Vorgang wenigstens

so dürfte durch unsere Versuche der Beweis erbracht sein, daß Lösungen von Cellulose und von Glucosylfluorid in dieser Hinsicht identisch sind. Dies aber ist nur möglich, wenn bei der Auflösung von Cellulose in Fluorwasserstoff Glucosylfluorid gebildet wird, denn jede andersartige Aufspaltung müßte zu abweichenden Ergebnissen führen. — Dies wird besonders deutlich durch Vergleich der hier zusammengestellten Meßergebnisse mit Messungen, welche wir mit anderen Substanzen angestellt haben, welche als Abbauprodukte in Frage kommen könnten und über die wir a. a. O. berichten werden. — Es sei endlich noch erwähnt, daß es uns bei diesen Versuchen nicht darum zu tun war, irgendwelche Zwischenprodukte abzufangen, welche sich bei der Auflösung der Cellulose bildeten, sondern daß wir bei unseren Messungen immer warteten, bis keine Änderungen der Siedepunkterhöhungen und Leitfähigkeiten mehr eintraten.

zum Teil erfolgt, wenn man den als Lösungsmittel dienenden Fluorwasserstoff nicht sehr vorsichtig unter Einhaltung tiefer Temperaturen entfernt. Bei Gegenwart von Wasser wird jedoch im wesentlichen der Umsatz zu Glucose erfolgen.

Zum Schluß wäre noch der Nachweis zu führen, daß man aus Lösungen von Glucose in Fluorwasserstoff beim Ausfällen oder Abdampfen keine Glucose, sondern — wahrscheinlich als Folge einer wasserentziehenden Wirkung der hochkonzentrierten Flüssäure — Polyglucosane erhält. Da *Heifnerich* in seiner erwähnten Arbeit festgestellt hat, daß dies tatsächlich der Fall ist, so können wir als bewiesen ansehen, daß der Abbau der Cellulose durch hochkonzentrierte Fluorwasserstoff durch folgende Vorgänge zu erklären ist:

1. Der Auflösungsprozeß der Cellulose in Fluorwasserstoff besteht in der Aufspaltung der Sauerstoffbrücken unter Bildung von Glucosylfluorid.
2. Glucosylfluorid wird in Fluorwasserstoff durch Wasser in Glucose übergeführt.
3. Bei der Ausfällung der Glucose aus ihren Lösungen in Fluorwasserstoff oder beim Abdampfen dieser Lösungen erhält man Polyglucosane, welche sich durch Kochen mit verdünnten Säuren in Glucose überführen lassen.

II. Die Holzverzuckerung durch Fluorwasserstoff.

a) Aufschluß mit flüssigem Fluorwasserstoff.

Das cellulosehaltige Material wird in eine das Mehrfache des aufzuschließenden Materials betragende Menge flüssigen Fluorwasserstoffs eingetragen. Als Gefäßmaterial können Metalle wie Eisen und Kupfer oder für die feinere Laboratoriumspraxis auch Silber verwendet werden. Der Aufschluß ist hierbei in wenigen Minuten in dem Sinne beendet, daß sämtliche Kohlenhydrate des Materials in Lösung gegangen sind und das Lignin ungelöst zurückbleibt. In dieser Form ausgeführt, stellt die Behandlung mit wasserfreiem oder hochkonzentriertem Fluorwasserstoff ein rasches und bequemes Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an Lignin und Kohlenhydraten in Holzarten, Stroh, Schilf und anderen Stoffen dar.

Bestimmung des Ligningehaltes von Fichtenholz.

Das Holz wird in dünne Späne geschnitten und bei 115° im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Auf 5 g des getrockneten Holzes werden in einem Platinkölbchen unter Kühlung 40 g wasserfreier Fluorwasserstoff kondensiert. Nach beendeter Kondensation bleibt das Kölbchen während einer Viertelstunde bei Zimmertemperatur stehen. Der flüssige Anteil wird hierauf vorsichtig dekantiert. Um die Vollständigkeit der Extraktion zu sichern, werden nochmals 40 g Fluorwasserstoff auf den Kolbeninhalt kondensiert. Nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur wird der flüssige Anteil wiederum dekantiert. Der Ligninrückstand wird dann mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Man erhält aus 5 g trockenem Fichtenholz 1,52 g Lignin. Hieraus ergibt sich in guter Übereinstimmung mit anderen Bestimmungsmethoden der Ligningehalt des trockenen Fichtenholzes zu 30,4%.

Das zurückbleibende Lignin wird durch die Behandlung mit Fluorwasserstoff nicht erkennbar verändert, sondern läßt deutlich die jeweils charakteristische Zellstruktur erkennen. Man gewinnt daher über die Bildung des Lignins in der wachsenden Pflanze Aufschluß, wenn man in verschiedenen Wachstumsstadien aus vergleichbaren Schnitten durch Behandlung mit Fluorwasserstoff die Kohlenhydrate herauslöst und die Strukturen des verbleibenden Lignins miteinander vergleicht.

Derartige Versuche sind in Verbindung mit dem hiesigen botanischen Institute in der Durchführung begriffen.

Der Fluorwasserstoff kann aus den Lösungen durch Überleiten von trockener Luft unter Umschütteln bei mäßiger Temperatur (10—30°) zum großen Teil entfernt werden. Es bleibt eine dicke Lösung zurück, aus der nach Eingießen in Wasser der Fluorwasserstoff mittels Calciumcarbonat gefällt wird. Nach dem Eindampfen der Lösungen unter verminderter Druck verbleiben wasserlösliche, süß schmeckende und mehr oder minder stark reduzierende Produkte, die fluorfrei sind. Es ist nicht erforderlich, daß der verwendete Fluorwasserstoff völlig wasserfrei ist; z. B. werden auch durch 95prozentigen Fluorwasserstoff die Kohlenhydrate des behandelten pflanzlichen Materials in wenigen Minuten gelöst. Bei steigendem Wassergehalt wird die Einwirkung immer langsamer, erfordert bei 80prozentiger Flüssäure schon über eine Stunde und muß schließlich durch Erhöhung der Behandlungstemperatur unterstützt werden. Die Einwirkung von 75prozentiger Flüssäure auf Cellulose ist schon von *Willstätter* beobachtet worden⁷⁾.

b) Aufschluß mit dampfförmigem Fluorwasserstoff.

Cellulose wird auch durch Fluorwasserstoffdampf in wasserlösliche Substanzen umgewandelt, wenn die Behandlung bei Temperaturen vorgenommen wird, welche so tief liegen, daß Fluorwasserstoff von den aufzuschließenden Substanzen noch merklich absorbiert wird und hierdurch die Bildung einer flüssigen Adsorptionsphase möglich ist. Eine solche entsteht auch noch bei Temperaturen, welche erheblich über dem Siedepunkt des reinen Fluorwasserstoffes liegen, zumal durch die entstehenden, in Fluorwasserstoff löslichen Aufschlußprodukte der Dampfdruck des Fluorwasserstoffs herabgesetzt wird. Das bei der Behandlung von Holz mit gasförmigem Fluorwasserstoff entstehende Reaktionsgut bildet eine gegenüber dem Ausgangsmaterial stark zusammengeschrumpfte, dunkel gefärbte und lockere Masse, aus der sich der HF durch Abblasen unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 100° praktisch quantitativ entfernen läßt. Nach dem Abblasen ist das Reaktionsgut bröcklig und leicht pulverisierbar. Die Struktur des Holzes ist erhalten geblieben. Die einzelnen Stücke zeigen einen glänzenden Bruch, der durch den Gehalt an wasserlöslich gewordenen Kohlenhydraten verursacht ist. Durch Auswaschen lassen sich diese entfernen, wobei das Lignin zurückbleibt. Die Farbe des Lignins ist um so heller, je tiefer die Behandlungstemperatur war und je weniger Harze und Wachse in dem Holz enthalten waren. Bei der Behandlung mit dampfförmigem Fluorwasserstoff kann mit kleineren HF-Mengen gearbeitet werden als bei der Behandlung mit flüssigem Fluorwasserstoff. Das Verhältnis 1 Teil Holz : 1 Teil Fluorwasserstoff liefert unter geeigneten Versuchsbedingungen in einem Arbeitsgang bis zu 95% Ausbeute.

Die Wärmetönung des Aufschlußvorganges.

Bei der Behandlung von 1 g scharf getrocknetem Fichtenholz mit einer großen Menge flüssigen Fluorwasserstoffs werden 94 Grammkalorien frei. Bei der Behandlung mit Fluorwasserstoffdampf kommt zu dieser Wärme menge noch die Kondensationswärme des Fluorwasserstoffs hinzu. Wenn man gasförmigen HF bei Zimmertemperatur auf Holz einwirken läßt, so wird HF absorbiert, und infolgedessen steigt die Temperatur. Dies bewirkt

⁷⁾ Willstätter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2406 [1913].

aber, daß keine weiteren HF-Mengen absorbiert werden, so daß die Reaktion zum Stillstand kommt und keine weitere Temperaturerhöhung eintritt. Würde bei der Behandlung von Holz mit HF-Dampf ein vollständiger Aufschluß ohne Wärmeabgabe an die Umgebung stattfinden, so könnte durch den Aufschlußvorgang die Temperatur des Reaktionsgutes auf 200 bis 300° steigen. Die Zersetzung der organischen Substanz wäre die Folge. Der Temperatursteigerung sind jedoch, wie vorerwähnt, Grenzen gesetzt. Als Höchsttemperatur wurden etwa 90° gemessen. Verkohlung der organischen Substanz findet hierbei in wahrnehmbarer Umfang nicht statt.

Zusammenhänge zwischen Ausbeute und Versuchsbedingungen beim Aufschluß von Holz mit HF-Dampf.

Für die Versuche wurde Fichtenholz gewählt, weil es von allen in Betracht kommenden Holzarten den höchsten Gehalt an Kohlenhydraten aufweist. Übereinstimmend mit den Literaturangaben wurde der Gehalt an Kohlenhydraten durch quantitative Extraktion mit flüssigem HF zu 70% (auf trocknes Holz bezogen) gefunden. Als HF-unlösliche Stoffe bleiben bei der Extraktion 30% des Trockengewichtes, das sogenannte „Lignin“ nebst kleinen Mengen Wachsen und Harzen zurück.

Die Ausführung der Versuche geschah in folgender Weise: Holz, das in dünne Späne geschnitten und zu einer Art Häcksel zerkleinert war, wurde nach mehrstündiger Trocknung bei 110° der Behandlung mit Fluorwasserstoffdampf unterworfen.

Das Behandlungsgefäß, eine Silberflasche mit Stopfen und Ein- und Ableitungsrohr, wurde mit einer gewogenen Menge zerkleinerten Holzes beschickt. Das Gefäß wurde auf 0° gekühlt und HF-Dampf, dessen Temperatur wenig über der des Zimmers lag, mit mäßiger Geschwindigkeit eingeleitet, so daß sich am Ausgang des Gefäßes nur ganz geringe Mengen von HF-Dampf zeigten. Von Zeit zu Zeit wurde der Stopfen gelüftet und der Inhalt des Gefäßes mit einem bohrerartig zurechtgebogenen starken Nickeldraht durchgearbeitet, um eine gleichmäßige Verteilung des HF auf das Holz zu erzielen. Das Reaktionsgut ist zuerst sperrig und setzt dem Durchmischen auf die angegebene Weise einen Widerstand entgegen. Wenn das Holz jedoch schon größere Mengen HF aufgenommen hat, sackt die Beschickung auf einen Bruchteil des ursprünglichen Volumens zusammen und ist gut durchmischbar.

Von Zeit zu Zeit wurde das Behandlungsgefäß gewogen und die Behandlung abgebrochen, wenn die gewünschte Menge HF kondensiert war. Als günstig stellte sich ein Verhältnis von 1 Teil HF zu 1 Teil Holz heraus. Vermehrung der HF-Menge über dieses Verhältnis hinaus besserte die Ausbeute nur wenig. Eine Verringerung der HF-Menge unter das Verhältnis 1 : 1 läßt die Ausbeute stark sinken.

Für den Einfluß einer Änderung des Mengenverhältnisses HF : Holz vgl. Tabelle 2.

Tabelle 2.

g HF auf 100 g trocknes Holz	Ausbeute in % des Gehaltes an Kohlenhydraten
200	92
130	87
100	86
77	62
50	32

Die wasserlöslich gewordenen Bestandteile wurden ohne vorhergehende Entfernung des HF mit diesem zusammen ausgewaschen. Die Zeitspanne der Einwirkung des HF auf das Holz ist unter den Versuchsbedingungen ohne Einfluß auf die Ausbeute, wie Tabelle 3 zeigt. Demgemäß kann nach beendeter HF-Kondensation die Beschickung gleich weiter verarbeitet werden.

Tabelle 3.

g HF auf 100 g trocknes Holz	Zeitspanne der Einwirkung in h	Ausbeute in % des Gehaltes an Kohlenhydraten
100	1/4	86
100	1	86
100	16	84

Die wasserlöslich gewordenen Bestandteile wurden ohne vorhergehende Entfernung des HF direkt ausgewaschen.

Für die Weiterverarbeitung des behandelten Materials gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Extraktion mit Wasser ohne vorhergehende Entfernung des Fluorwasserstoffs.

In diesem Falle gehen die wasserlöslich gewordenen Kohlenhydrate und der gesamte für die Behandlung angewendete Fluorwasserstoff nebeneinander in Lösung. Durch Zugabe von viel Calciumcarbonat wird der in der Lösung enthaltene Fluorwasserstoff neutralisiert. Abgesehen davon, daß es Schwierigkeiten bereitet, ohne allzu große Mengen Waschlösung den Holzzucker aus dem Calciumfluoridniederschlag einigermaßen quantitativ auszuwaschen, geht hierbei der gesamte Fluorwasserstoff verloren. Diese Art der Extraktion scheidet also praktisch aus.

2. Extraktion mit Wasser nach vorhergehender Entfernung des Fluorwasserstoffs durch Absaugen oder Abblasen.

Es ist leicht möglich, durch Absaugen oder Abblasen den Fluorwasserstoff aus dem zerkleinerten Reaktionsgut bis auf weniger als 1% zu entfernen. Erleichtert wird die Abgabe des Fluorwasserstoffs, wenn man das Reaktionsgut allmählich bis auf etwa 100° erwärmt. So kann fast der gesamte Fluorwasserstoff in sofort wieder verwendbarer wasserfreier Form wieder-gewonnen werden.

Wurde als Ausgangsmaterial Holz mit einem kleinen Wassergehalt verwendet, so ließen sich die gebildeten Abbauprodukte in etwas kürzerer Zeit auswaschen als die bei der Behandlung von ganz trockenem Holz entstandenen. Es ist dies wohl in folgendem Sinne zu deuten: Beim Abblasen der Flüssigkeit treten die in der Lösung befindlichen Spaltstücke der Cellulose zu Polyglucosanen zusammen, wobei um so höhere und damit um so schwerer lösliche Polymerisationszustände erreicht werden, je weniger Wasser zugegen ist. Hiermit hängt es auch zusammen, daß wir beim Arbeiten unter praktisch völligem Wasserausschluß beim Auswaschen der Abbauprodukte aus dem Reaktionsgut sehr viel schwerer zu gleichartigen Ausbeuten gelangen könnten, als wenn das behandelte Holz oder die Flüssigkeit einen kleinen, noch unter 2% liegenden, also bei technischen Prozessen immer vorhandenen Wassergehalt hatte. Die theoretisch möglichen Ausbeuten wurden jedoch in allen Fällen erreicht, wenn das Reaktionsgut mit schwach saurem Wasser (0,02 n) ausgekocht wurde, wodurch auch die höheren Polyglucosane in Lösung gehen.

Das beweist der folgende Versuch:

In einem Kölben, das eine gewogene Menge mit HF gewaschener aktiver Kohle oder mit Fluorwasserstoff erschöpfend extrahierte Lignins sowie eine gewogene Menge „Holzzucker“ enthält, wird eine reichliche Menge HF kondensiert. Nach Umschütteln wird bei Zimmertemperatur der HF mit trockener Luft bis auf einen geringen Bruchteil „abgeblasen“. Das zurückbleibende Material wird durch mehrmaliges Waschen mit reichlichen Mengen heißen Wassers extrahiert und nach dem Trocknen gewogen. Es zeigt sich, daß sowohl die aktive Kohle als auch das Lignin um 10–15% an Gewicht zugenommen haben. Demzufolge muß ein Teil des Holzzuckers in einem unter diesen Bedingungen schwerer auswaschbaren Zustande

auf der aktiven Kohle bzw. auf dem Lignin „kondensiert“ worden sein. Durch Kochen mit schwach saurem Wasser gelingt es jedoch, die festgehaltenen Mengen Holzzucker herauszulösen und wiederzugewinnen.

Ein geringer Wassergehalt wirkt also auf die erzielten Ausbeuten eher günstig als schädlich; ein größerer Wassergehalt ist insofern nachteilig, als er den Dampfdruck des Fluorwasserstoffs herabsetzt und daher dessen Entfernung durch Absaugen oder Abblasen erschwert. Weiterhin wird durch zu großen Wassergehalt des Holzes der wiedergewonnene Fluorwasserstoff für die sofortige Wiederverwendung zur Holzaufschließung zu wasserhaltig und daher ungeeignet.

Über Einzelheiten der Holzverzuckerung bei der laboratoriumsmäßigen Durchführung und über die Höhe der hierbei erreichten Ausbeuten gibt der folgende Versuch Aufschluß:

Fichtenholz wird in dünne Späne geschnitten und unvollständig getrocknet. Der Feuchtigkeitsgehalt des Holzes, der bei lufttrockenem Material 12 bis 13% beträgt, wird hierbei auf 2% herabgesetzt. Auf 102 g dieses unvollständig getrockneten Holzes (entsprechend 100 g Trockensubstanz) werden in einem Silberkolben 100 g wasserfreier Fluorwasserstoff kondensiert. Der Kolbeninhalt wird des öfteren durchmischt, um eine gleichmäßige Verteilung des Fluorwasserstoffs zu bewirken. Nachdem der Kolben 1 h lang bei Zimmertemperatur gestanden hat, wird der Fluorwasserstoff durch Überleiten von trockener Luft unter öfterem Durchmischen und allmählicher Erwärmung bis auf 100° abgeblasen. Es bereitet keine Schwierigkeiten, auf diese Weise den Fluorwasserstoffgehalt des Kolbeninhaltes auf weniger als 1% herabzusetzen. Alsdann wird das Reaktionsgut durch Kochen mit Wasser am Rückflußkübler extrahiert, bis ein Tropfen des Filtrats, der auf einem blanken Nickelspatel zur Verdunstung gebracht wird, keinen Rückstand hinterläßt.

Nach beendeter Extraktion wird das Filtrat in der Hitze durch Zugabe von Calciumcarbonat neutralisiert und durch Zugabe einer Spur Calciumhydroxyd deutlich alkalisch gemacht. Von dem Calciumfluorid wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Verdarmpfungsrückstand wird vorsichtig aus dem Kolben entfernt, pulverisiert und bei 80° im Vakuum über Phosphorpentooxyd getrocknet. Man erhält 56,3 g „Holzzucker“. Das entspricht, bezogen auf die Gesamtmenge der HF-löslichen Kohlenhydrate des Fichtenholzes, einer Ausbeute von 80,9%.

Der getrocknete Ligninrückstand wog 40,6 g. Hieraus ergibt sich, daß von der Trockensubstanz des Holzes 59,4 g in Lösung gegangen sind. Das sind 85,3% der theoretisch möglichen Menge.

Die Differenz zwischen der gefundenen Ausbeute und der Menge der in Lösung gegangenen Holzbestandteile kann, abgesehen von kleinen Verlusten bei der Aufarbeitung, wohl in der Hauptsache auf das Verkochen der Pentosane in der sauren Extraktionsflüssigkeit zurückgeführt werden. Ein zweiter Vorgang, der für sich allein eine scheinbare Vermehrung der Ausbeute bewirken würde, nämlich die Wasseraufnahme durch Hydrolyse der Polyglucosane zu Glucose, macht sich hierbei wenig geltend, da nur wenig Glucose gebildet wird. Bei

völliger Umwandlung der gewonnenen Polyglucosane in Glucose würden die Ausbeuten entsprechend steigen.

Die technische Durchführung des Verfahrens gestaltet sich folgendermaßen:

Der Fluorwasserstoff wird durch Destillation aus Flußspat und Schwefelsäure in dem erforderlichen Stärkegrade hergestellt. Als Material für die Apparaturen kann Eisen verwendet werden. Der Aufschluß erfolgt in der Weise, daß Fluorwasserstoffdampf bei gewöhnlicher Temperatur über hinreichend zerkleinertes und getrocknetes Holz geleitet und von diesem absorbiert wird. Unzulässig hohe Temperatursteigerungen treten hierbei nicht auf. Für den Aufschluß von 1 kg trockenem Holz wird angenähert 1 kg Fluorwasserstoff benötigt. Der Aufschluß selbst erfolgt in sehr kurzer Zeit und ist beendet, sobald die hinreichende Menge HF absorbiert ist. Aus dem aufgeschlossenen Reaktionsgut kann der Fluorwasserstoff durch Absaugen oder Abblasen sehr weitgehend wiedergewonnen und für den Aufschluß neuer Holzmengen weiterverwandt werden. Um die Abgabe des Fluorwasserstoffs aus dem Reaktionsgut zu erleichtern, erhitzt man dieses allmählich bis auf etwa 100°.

Unter der Einwirkung des Fluorwasserstoffs schrumpft das Reaktionsgut zu einem bröckeligen Kuchen zusammen, der sich leicht zerkleinern läßt. Die Extraktion des aufgeschlossenen Reaktionsgutes wird dadurch erleichtert, daß in ihm eine kleine Menge Fluorwasserstoff zurückbleibt, welche aber ausreichend ist, um dem Waschwasser einen geringen Säuretitrat zu verleihen, durch den das Inlösungsgehen der Polyglucosane begünstigt wird. Aus den Lösungen wird der Fluorwasserstoff durch Calciumcarbonat ausgefällt, worauf nach Filtration durch Eindampfen im Vakuum der Holzzucker gewonnen wird.

Der erhaltene Holzzucker wirkt nur schwach reduzierend auf Fehlingsche Lösung und besteht in der Hauptsache aus Polyglucosanen. Diese können entweder direkt für technische Zwecke oder als Viehfutter verwandt oder aber in Glucose übergeführt und als solche in bekannter Weise verwertet und weiterverarbeitet werden.

Die Verzuckerung des Holzes durch hochkonzentrierten Fluorwasserstoff ist durch D. R. P. 560 535 geschützt und in einem Versuchsbetriebe technisch erprobt worden.

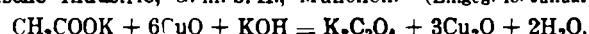
Die Durchführung der mitgeteilten Untersuchungen wurde ermöglicht durch Unterstützungen, welche wir von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und von der I. G. Farbenindustrie erhielten. Wir möchten hierfür auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen. [A. 103.]

Analytische Untersuchungen

Bestimmung der Essigsäure.

Von Dr. M. MUGDAN und Dr. J. WIMMER,

Laboratorium des Consortiums für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., München. (Eingeg. 18. Januar 1933.)



Nach Auflösung der Schmelze in Wasser kann die Oxalsäure im angesäuerten Filtrat mit Permanganatlösung titriert und so die Essigsäure bestimmt werden.

Der Reaktionsverlauf ist übrigens im wesentlichen der gleiche, wenn man, statt mit der stöchiometrischen Menge Kupferoxyd zu oxydieren, Sauerstoff bei Gegenwart einer geringen Menge Kupferoxyd durch die Alkalschmelze hindurchleitet. Dabei wird das aus dem Cupri-

Die quantitative Bestimmung der Essigsäure ist in allen Fällen, in denen eine acidimetrische Titration nicht genügt, sehr erschwert, weil die Essigsäure nicht in andere, leicht bestimmbare Verbindungen übergeführt werden konnte. Wir fanden, daß Acetate, mit Kaliumhydroxyd und pulverförmigem Kupferoxyd bei 200° bis 240° geschmolzen, rasch und ohne Bildung von Nebenprodukten zu Oxalaten oxydiert werden nach der Gleichung