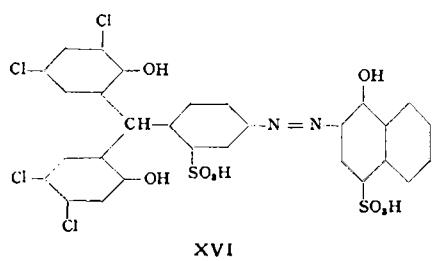


klein im Vergleich zu dem Aufwand an Arbeit, der, ohne direkt sichtbaren Fortschritt doch in seiner Auswirkung zum Erfolg beitrug.

Aufgabe der weiteren Bearbeitung wird sein, Wirksamkeit und Eigenschaften der Schutzstoffe noch zu verbessern. Man wird dabei versuchen müssen, diesen Mottenmitteln der Zukunft noch in verstärktem Maße die gleichzeitig konservierenden Eigenschaften zu verleihen, die wir bereits in den Eulanen feststellen konnten. Sowirkt der Zusatz von „Eulan neu“ (EulanCN) zum Farb-Bad nach Rath<sup>6</sup>) im Sinne einer allgemeinen Verbesserung der Gebrauchstüchtigkeit der Wollfaser, nach Burgess<sup>7)</sup>) hemmend auf die Bildung von Fäulniskeimen. In noch erhöhtem Maße kommt diese hemmende Wirkung auf die Bildung von Stockflecken, Schimmelbildung und Fäulniskeimen den Marken der Eulan NK-Reihe und EulanBL zu und leistete bei der Aufbewahrung der Bekleidung in feuchten Kellern während des Krieges vorzügliche Dienste.

Und nun noch ein kurzer Ausblick aus dem Bereich des heute Möglichen zu den oft geäußerten Wünschen nach mottenechten Farbstoffen. Man kann solche Farbstoffe sowohl mit Hilfe der als wirksam beschriebenen Gruppen wie auch durch neue Kombinationen herstellen.

Ausgehend von der wirksamen Triphenylmethan-Gruppierung können aus der 3,3',5,5' Tetrachlor-2,2' dioxy-4' amidotriphenylmethan-2' sulfosäure durch Diazotieren und Kuppeln mit entsprechenden Kupplungskomponenten Azofarbstoffe (XVI) der verschiedensten Nuancen erhalten werden, die, im genügenden Prozentsatz angewandt, einen waschbeständigen Mottenschutz geben. Die Schutzwirkung derartiger Farbstoffe beruht auf dem Einbau des wirksamen Triphenylmethan-Komplexes und kann durch Auswahl geeigneter Kupplungskomponenten noch verstärkt werden.



Dagegen ist bei mottenechten Disazofarbstoffen der Formel  $R - X - R'$  in der X - Naphtylamin, Kresidin, Xyridin, Amidoxydichlorodimethyläther und R bzw. R' geeignete Diazo- und Kupplungskomponenten sind, zweifellos die Mittelgruppe X für den Charakter als Mottenmittel ausschlaggebend, dessen Wirksamkeit aber weitgehend von der Wahl geeigneter Gruppen für R und R' beeinflußt wird.

So entstehen ein mottenechtes Gelborange aus:

m-Sulfanilsäure-Kresidin-Pyrazolon der Anilin-m-sulfosäure, mottenechte rote und schwarze Farbstoffe aus:

m-Sulfanilsäure-Amidoxydichlorodimethyläther-Pyrazolon der Anilin-3-sulfosäure,

4-Chloranilin-2-sulfosäure-p-Xyridin-1-Naphtol-4-sulfosäure, 4-Sulfo-2-amidodiphenyläther-Naphtylamin-1-Naphtol-4-sulfosäure.

Da Farbstoffe immer entsprechend der gewünschten Farbtiefe angewandt werden, mengenmäßig also von Fall zu Fall in weitem Ausmaß variieren, die Mottenschutzwirkung andererseits von einer festliegenden Mindestmenge des Schutzstoffes abhängt, haben mottenechte Farbstoffe wohl nur in der Schwarzerie praktisch einige Aussicht. Die für die Wirksamkeit des Mottenschutzes und seine Tragechtheit maßgeblichen Gruppen sind aber nicht die gleichen, welche die Güte des Farbstoffes bedingen, divergieren im Gegenteil zumeist sehr. Es dürfte daher ziemlich schwierig sein, beste coloristische und insektizide Eigenschaften in einer Molekel zu vereinigen, falls nicht auch auf dem Gebiet der Textilschädlinge Wirksamkeitsgrade erreicht werden, wie sie im DDT für Fliegen vorliegen. Diese Wirksamkeit müßte aber zusätzlich die Echtheitseigenschaften besitzen, wie sie der Begriff „tragechter Mottenschutz“ voraussetzt, ein Erfordernis, das kaum erreichbar scheint.

So dürfte der in den Eulanen beschrittene Weg, die Schaffung farbloser Schutzstoffe mit den färbereitechnischen Eigenschaften guter Wollfarbstoffe, die beste Lösung der gestellten Aufgabe darstellen. Von den wichtigsten Patenten, die diese Schutzstoffe und Verfahren betreffen, seien genannt:

D.R.P.	
347722	Meckbach, Hartmann
468914	Stötter
469094	Lommel, Münnel, Stötter, Wenk
530219	Weiler, Stötter, Wenk
506987	Lommel, Münnel
506988	Schweizer, Huismann
534676	Schepss, Hardtmann
	524590 Henrich, Hardtmann, Backes, Stötter
	595106 Hermann, Seidel, Retter
	705433 Schüssler
	706680 Krzikalla, Ferrares
	722481 Lommel, Münnel
	745414 Müller, Retter
	503256 Weiler, Stötter, Wenk.

Eintrag. 10. April 1947.

[A 42]

## Gewinnung von Furfurol und pentosan-armen Zellstoffen aus Rotbuchenholz.

Von Prof. Dr.-Ing. G. JAYME, Darmstadt, Institut für Cellulosechemie der T.H.

Vorbemerkung  
Einleitung  
Vorhydrolyse  
Aufschlußversuche

Bleiche der Zellstoffe  
Furfurol-Darstellung aus den  
Hydrolysaten  
Zusammenfassung

### Vorbemerkung

Die nachstehend beschriebenen experimentellen Ergebnisse stammen aus den Jahren 1938 bis 1940 und sind schon teilweise an anderer Stelle veröffentlicht worden<sup>1,2)</sup>. Wenn sie nun einem größeren Leserkreis zugänglich gemacht werden sollen, so hat dies insofern eine Berechtigung, als das darin angegebene Verfahrensprinzip ein Interesse fand, das über das des Sondergebietes der Zellstoffherstellung hinausgeht. Die hier angewandte Kombination von partieller Hydrolyse des Holzes (Vorhydrolyse) mit nachfolgendem alkalischen Aufschluß war zwar damals schon für verschiedene Zwecke vorgeschlagen worden, jedoch konnte in dieser Arbeit zuerst der Beweis geführt werden, daß es bei richtiger Anpassung der beiden Verfahrens-Stufen aneinander möglich ist, aus pentosareichen Pflanzenstoffen, wie Buchenholz, Zellstoffe zu gewinnen, die nicht nur ohne weitere Nachbehandlung zur Umwandlung in Kunstfasern nach dem Viskose-Verfahren geeignet, sondern darüber hinausgehend noch in die Klasse der Edelzellstoffe einzureihen sind, denen auch das Feld der Cellulosederivate offen steht. Daneben sind die durch die Vorhydrolyse gewonnenen, im Falle des Buchenholzes vorwiegend aus Pentosen bestehenden Zucker vielseitig verwendbar, z. B. zur Gewinnung von Furfurol. Nach der Veröffentlichung dieser Arbeit erschien in rascher Folge eine große Zahl weiterer, die das nämliche Prinzip anwandten und dasselbe Ziel z. T. mit anderen

oder einfacheren Mitteln zu erreichen suchten oder sich mit den theoretischen Grundlagen beschäftigten, z. B. die des Zellwolle- und Kunstseide-Rings, der Phrix-Werke, der Zellstofffabrik Waldhof, von Runkel, Freudenberg u. Ploetz, Jayme u. Sarten, Kylander, Sirakoff, Schütz u. Sarten u. a.<sup>3)</sup>. Auch großtechnisch sind derartige kombinierte Verfahren schon angewandt worden (Zellstofffabrik Waldhof) oder waren in Vorbereitung (Phrix-Werke). Wo die Weiterentwicklung der Technik manche Angaben jetzt als überholt erscheinen läßt, ist dies in Fußnoten besonders bemerkt worden.

### Einleitung

Den unten besprochenen Versuchen seien einige Bemerkungen über die beiden wichtigsten Aufschlußverfahren von Hölzern, das Sulfit- und das Sulfat-Verfahren, vorausgeschickt, aus denen die Vorteile des im folgenden vorgeschlagenen kombinierten Verfahrens zur Gewinnung von Furfurol einerseits und pentosan-armen Zellstoffen andererseits aus pentosan-reichen Pflanzenstoffen ersichtlich werden.

Der Sulfitaufschluß liefert aus Holz auf Wunsch leicht bleifähige Zellstoffe von heller Farbe und hoher chemischer Reinheit

<sup>1)</sup> Vgl. die Zusammenstellung des Schrifttums in R. Runkel, Papierfabrikant 40, 49 [1942] u. G. Jayme, Cellulosechemie 21, 19 [1943]; G. Jayme, Papierfabrikant 42, 295 [1944].

in befriedigender Ausbeute. Deshalb wurden bisher nahezu ausschließlich nach diesem Verfahren Kunstfaserzellstoffe hergestellt<sup>4)</sup>, an die bekanntlich bezüglich ihres Gehaltes an alkaliresistenter Reincellulose strenge Anforderungen gestellt werden. Er ist derart wandlungsfähig, daß danach auch pentosanreiche Rohstoffe, wie Buchenholz, zu pentosan-armen Zellstoffen aufgeschlossen werden können.

Dem stehen gewisse Nachteile gegenüber, so die geringere Sauberkeit der Stoffe, die eine sorgsame Sortierung des Holzes notwendig macht, außerdem ist es unmöglich, die dabei anfallenden Ablaugen in ihrer Gesamtheit quantitativ zu verwerten. Es ist deshalb dem Sulfitverfahren in steigendem Maße vorgeworfen worden, daß es in der Abwasserfrage wesentlicher ungünstiger zu beurteilen sei als das Sulfatverfahren. Wird die Ablauge nicht verbrannt, (ein Problem, das übrigens in wirtschaftlicher Hinsicht noch nicht ganz zufriedenstellend gelöst ist<sup>5)</sup>), so führt dies zu einer Verunreinigung der Flüsse, und gerade diese Frage hat bekanntlich bei neu errichteten Anlagen zu allergrößten Schwierigkeiten geführt. Hinzu kommt noch beim Aufschluß von Buchenholz der Ausfall der Alkoholgewinnung aus der Ablauge, da die aus Pentosanen entstehenden Pentosen bei der Gärung keinen Alkohol liefern. Hier lassen zwar die neuesten Forschungen, die die Hefeart *Torula utilis* zur Herstellung von Futterhefe aus den Sulfitablaugen einsetzen, einen neuen Weg erblicken<sup>6)</sup>. Jedoch ändert dies nichts an der Gesamtlage in der Abwasserfrage, da das Problem der quantitativen Verwertung der Ligninsulfinsäuren in den Ablaugen immer noch seiner Lösung harrt. Die Möglichkeit der Herstellung von Gerbstoffen und Vanillin ist vorläufig mengenmäßig noch zu beschränkt, um entlastend ins Gewicht fallen zu können. Immer noch geht auf diesem Wege nahezu die Hälfte des Holzes in die Flüsse.

Beim Sulfatverfahren dagegen liegt die Abwasserfrage wesentlich günstiger, da die in der Ablauge enthaltene organische Substanz im Rahmen der Alkaliregenerierung verbrannt und so wenigstens als Kalorienquelle nutzbar gemacht wird. Die hierzu notwendigen Apparaturen sind bestens durchkonstruiert und haben sich seit langem bewährt. Die nach dem Sulfatverfahren erhaltenen Zellstoffe sind von größerer Sauberkeit, da im Holz enthaltene Verunreinigungen durch die alkalischen Laugen besser dispergiert oder weitergehend gelöst werden. Bei der Verwendung von harzreichen Hölzern fallen als wertvolle Nebenprodukte bei diesem Verfahren in reichlicher Menge Terpentinöl und Sulfatöl an, die als Rohstoffe sehr willkommen sind. Sulfatzellstoffe sind außerdem durch sehr hohe Festigkeitswerte ausgezeichnet, wie sie nach dem Sulfitverfahren nicht erreicht werden können.

Als Nachteile des alkalischen Aufschlusses sind jedoch zu buchen die dunklere Farbe der dabei erhaltenen Zellstoffe und der Widerstand, den sie der Bleiche auf höheren Weißgehalt entgegensetzen. Sie sind im allgemeinen nicht nur lignin-reicher als Sulfatzellstoffe, sondern lassen sich auch vermutlich infolge der Bildung schwefelhaltiger färbender Substanzen besonders schwierig bleichen. Es sind deshalb im Ausland Bleichverfahren entwickelt worden, die innerhalb von 5 bis 7 Stufen einen befriedigenden Weißgehalt liefern. Jedoch hat dieser gemäß der uns bisher vorliegenden Proben noch nicht die Höhe von gebleichten Sulfatzellstoffen erreicht und liegt maximal bei 85%, wohingegen gute Kunstseidensulfatzellstoffe einen Weißgehalt bis zu 92% bez. auf Baryt-weiß aufweisen.

Vom chemischen Standpunkt aus gesehen, fallen beim Sulfatverfahren außerdem Zellstoffe an, die, wenn sie in befriedigender Ausbeute hergestellt werden sollen, wesentlich mehr Pentosan als Sulfatzellstoffe enthalten. Bei an sich schon sehr pentosanreichen Ausgangsstoffen, wie Laubhölzern, Bambus, Stroh, Sonnenblumen und sonstigen Einjahrespflanzen, fällt diese Tatsache besonders ins Gewicht. Hier kann man zwar durch Änderung der Zusam-

mensetzung und Konzentration der Kochlauge einen gewissen Wandel schaffen, jedoch ist stets das Erzwingen eines niedrigeren Pentosan-Gehaltes der Zellstoffe mit einer relativ viel größeren Erniedrigung der Ausbeute verbunden, wie *Jayme, Wagenbach* und *Deloff*<sup>7)</sup> bewiesen.

Neben dem Furfurol-Wert der Zellstoffe muß in die Betrachtung auch die Herauslösbarkeit der Pentosane in den Zellstoffen, d. h. ihre Haftfestigkeit bei der Einwirkung von Mercerisierlauge einbezogen werden. Sie ist bekanntlich je nach dem Aufschlußverfahren verschieden und spielt bei der Verarbeitung nach dem Viskoseverfahren eine besondere wichtige Rolle. Schon *Häggland* u. *Klingstedt*<sup>8)</sup> haben festgestellt, daß sich aus Sulfatzellstoffen mit 17,5 Gew.%iger Natronlauge die Pentosane praktisch vollkommen entfernen lassen, während bei Sulfatzellstoffen dies nicht der Fall ist. Nach unseren Untersuchungen<sup>9)</sup> ließen sich aus den mit 17,5 Gew.%iger Natronlauge erhältlichen  $\alpha$ -Cellulose-Rückständen von Buchenholzsulfatzellstoffen noch 10,36 bis 12,34% Furfurol abspalten; die Haftfestigkeit der Pentosane wird durch die Aufschlußbedingungen mitbestimmt. Noch im Gange befindliche Untersuchungen haben ergeben, daß für Sulfatzellstoffe die Konzentration von Natronlauge maximaler Lösekraft für Pentosane bei niedrigen Konzentrationen, etwa in der Gegend von 6%iger NaOH, liegt<sup>10)</sup>. Die bei der Herstellung von Alkalicellulose anzuwendende Mercerisierlauge von etwa 17,5 Gew.% entfernt also aus den an sich schon pentosanreichen Stoffen wesentlich weniger Pentosan als eine 6%ige Natronlauge.

Es ist nun die Frage zu diskutieren, in welcher Hinsicht sich die Anwesenheit von Pentosanen in Zellstoffen und daraus hergestellten Alkalicellulosen und Kunstfasern störend auswirkt.

Auf empirischem Wege wurde gefunden, daß für die Kunstseide- und Zellwollindustrie Zellstoffe mit einem Furfurol-Wert von über 5% nicht verwandt werden können. Zwei kürzlich von uns untersuchte Buchensulfatzellstoffe des Handels, die bei der Verarbeitung zu Zellwolle keine Anstände ergaben, wiesen einen Furfurol-Wert, bestimmt nach FAK von 4,5 und 4,7% auf. Zu dieser Frage hat kürzlich *E. Dörr*<sup>10)</sup> wertvolle Beiträge geliefert und dargetan, daß sich eine Beziehung zwischen der Trockenfestigkeit von Zellwollfasern und ihrer chemischen Reinheit, ausgedrückt, als Glucose-Gehalt, aufstellen läßt. Bis zu einem Glucose-Wert von 92% steigt die Trockenfestigkeit langsam darüber sehr rasch an. Nicht-cellulose-Anteile verringern also die Festigkeit. Nebenbei sei bemerkt, daß bei pentosanreichen Pflanzenstoffen, wie Buchenholz, Stroh und dergleichen als Lignin- und Cellulosebegleiter praktisch nur Pentosane in Frage kommen, da in ihnen Mannan nicht oder nur in sehr geringer Menge vorkommt.

Es steht außerdem fest, daß pentosanreiche Alkalicellulosen zu schwer filterbaren Viskosēn führen, ohne daß diese Frage vom chemischen oder kolloidchemischen Gesichtspunkt aus bisher eine Klärung gefunden hätte. Für diese nachteilige Auswirkung der Anwesenheit von Pentosanen können folgende Arbeitshypothesen aufgestellt werden:

1. Die Pentosane selbst reagieren nicht während der Sulfidierung, gehen deshalb kolloidal in der Viskose in Lösung und führen so zu Filtrationsschwierigkeiten.
2. Die Pentosane können durch Äther- oder andere Bindungen mit der Cellulose chemisch verbunden sein und reaktionsfähige Hydroxyl-Gruppenabschirmen, so daß keine vollkommene Xanthogenierung eintritt und der Cellulose-Pentosan-Komplex dann nicht den gewünschten Grad der Hydrophilie und Löslichkeit erreicht.
3. Schließlich können noch rein morphologische Gründe verantwortlich gemacht werden. Der amerikanische Forscher *Bixler*<sup>11)</sup> hat beobachtet, daß beim Sulfataufschluß die Primärwand der Fasern stärker angegriffen wird als beim Sulfataufschluß. Steht dies fest, dann muß die Verwendung von einigermaßen schonend erkochten Sulfatzellstoffen für das Viskoseverfahren stets zu Schwierigkeiten führen. Die Primärwand hat nämlich für die Festigkeit der Fasern und ihre Löslichkeit eine große Bedeutung. Bei Lösungsvorgängen von Cellulosefasern wird

<sup>4)</sup> *G. Jayme, H. Wagenbach u. W. Deloff*, Papierfabrikant 37, 229, 240, 353, 361 [1939].

<sup>5)</sup> *E. Häggland u. F. W. Klingstedt*, Cellulosechemie 9, 77 [1928].

<sup>6)</sup> Arbeiten mit *L. Eserit*; noch unveröffentlicht.

<sup>7)</sup> *E. Dörr u. Mitarbeiter*, diese Ztschr. 53, 292 [1940].

<sup>8)</sup> *Paper Trade J.* 107, 171 [1938].

stets beobachtet, daß sie den Teil der Faserwand darstellt, der zuletzt in Lösung geht. Abgesehen von einer verschiedenen Orientierung der Micellen werden wahrscheinlich in der Primärwand die Celluloseaggregate am dichtesten gepackt sein. Unsere Untersuchungen mit Grøgaard<sup>12)</sup> über den kontinuierlichen Sulfitaufschluß von Fichtenholz deuten in derselben Richtung. Sehr feste Zellstoffe mit unversehrter Primärwand führen bei der Umwandlung zu Viskose unter Konventionsbedingungen nur zu gequollenen Massen, wohingegen Zellstoffe von geringerer Festigkeit sich glatt auflösen.

In einer Studie mit Pfeitzschners<sup>13)</sup> über die Kennzeichnung von Zellstoffen haben wir dargetan, daß die Kunstseidezellstoffe des Handels sich dahingehend kennzeichnen lassen, daß sie bei der Mahlung in der Jokromühle auf einen Mahlgrad von 50° SR. niemals Falzzahlen über 500, meist viel niedrigere, entwickeln, auch sonst im allgemeinen nur sehr mäßige Festigkeit besitzen. Weitere Untersuchungen mit Chen<sup>14)</sup> lassen erkennen, daß eine mangelnde Lösbarkeit von Zellstoffen zu Viskose nicht auf chemischem Wege zu erklären ist, sondern vorwiegend morphologisch verstanden sein will. Der Xanthogenierungsgrad von für das Viskoseverfahren ungeeigneten Papiersulfitzellstoffen, gemessen am Schwefel-Gehalt daraus hergestellter Xanthogenate, ist praktisch identisch mit dem von brauchbaren, leicht zu Viskose löslichen Kunstseidezellstoffen; die beobachteten Schwankungen des Xanthogenatschwefels sind jedenfalls im Vergleich zu denen der Löslichkeit unerheblich. Es ist infolgedessen nicht ausgeschlossen, daß ein höherer Pentosan-Gehalt von Zellstoffen mit einer bestimmten morphologischen Feinstruktur, nämlich einer wenig zerstörten Primärwand, einhergeht und infolgedessen die Löslichkeit des Xanthogenats zu wünschen übrig läßt, wofür dann die Pentosane allein verantwortlich gemacht werden<sup>15)</sup>.

Die sich aus all diesen Darlegungen ergebenden Gesichtspunkte haben uns auf einen gänzlich anderen Weg geführt, nämlich den, durch saure Vorhydrolyse den pentosanreichen Pflanzenstoffen Pentosane zu entziehen, aus dem Vorhydrolysat Furfurol und aus dem nach der Vorhydrolyse verbleibenden Rückstand nach dem alkalischen Verfahren pentosanarme Zellstoffe herzustellen. Ein solches kombiniertes Verfahren muß neben erhöhter Wirtschaftlichkeit noch eine Reihe andere Vorteile in sich bergen.

Durch die zweimalige Behandlung, einmal in stark saurem, zum anderen in stark alkalischem Medium wird die Primärwand in einen leichter lösbarer Zustand übergeführt. Da die Pentosane selbst nur noch in geringer Menge vorhanden sind, können auch von dieser Seite aus keine Schwierigkeiten mehr eintreten. Außerdem kann noch ein anderer Gesichtspunkt angeführt werden:

Unter Heranziehung der von Rath und Dolmetsch entwickelten Fraktionierungsmethoden von Nitraten haben die Untersuchungen von Schieber<sup>16)</sup> ergeben, daß Zellstoffe, in denen die Polysaccharide mit möglichst gleicher Kettenlänge vorliegen, für die Zellwollefabrikation am geeignetesten sein sollten. Da nun die kurzkettigen und deshalb leicht hydrolysierbaren Anteile der Cellulose und ihrer Begleiter sowohl bei der sauren Vorhydrolyse als auch beim alkalischen Aufschluß zuerst erfaßt werden, sollte hierdurch eine doppelte chemische Sortierung eintreten und der als Zellstoff anfallende Rückstand eine Auslese von hoher Gleichmäßigkeit der Molekellgröße darstellen.

Vorversuche, die wir schon im Jahre 1938 zusammen mit Mohrberg<sup>17)</sup> an Stroh anstellten, ergaben, daß das Verfahren grundsätzlich gangbar war. Damals wurde Salzsäure zur Vorhydrolyse verwandt, und es entstanden aus dem so behandelten Stroh, nach dem Pomilio-Verfahren aufgearbeitet, Zellstoffe mit einem Rückstand bei der  $\alpha$ -Cellulose-Bestimmung von 94 bis 95%, einem Lignin-Gehalt von 3,3%, einem Furfurol-Wert von nur 4,0% und in

<sup>12)</sup> G. Jayme u. L. Grøgaard, Cellulosechemie 18, 34, 42 [1940]; Papierfabrikant 38, 93, 101, 113, 149 [1940].

<sup>13)</sup> G. Jayme u. H. Pfeitzschners, Papierfabrikant 37, 97, 109 [1939].

<sup>14)</sup> G. Jayme u. K. Chen, Zellwolle, Kunstseide, Seide 48, 47 [1943]; G. Jayme, Cellulosechemie 21, 73 [1943].

<sup>15)</sup> Diese Ansicht ist durch weitere Arbeiten gestützt worden. Vgl. J. Schöeller, „Beiträge zur Kenntnis des Viskoseverfahrens unter besonderer Berücksichtigung der Filtrierbarkeit der Viskose“. Diss. Technische Hochschule Darmstadt 1945. R. Bartunek, Cellulosechemie 22, 56 [1944]. G. Jayme u. N. Nikotiew, Über die Reaktionsfähigkeit von Hemicellulosen in Zellstoffen bei der Xanthogenierung. Erscheint demnächst in dieser Ztschr.

<sup>16)</sup> Papierfabrikant 37, 245 [1939].

<sup>17)</sup> Diplomarbeit W. Mohrberg, Inst. f. Cellulosechemie d. Techn. Hochschule Darmstadt 1938; noch unveröffentlicht.

einer Ausbeute von 37,6%, während der nach dem Pomilio-Verfahren aus unvorbehandeltem Stroh entstandene Zellstoff 18,3 % Fufurol abspaltete. Es sind nun in der „Holzforschungsstelle im Inst. f. Cellulosechemie d. Techn. Hochschule Darmstadt“ zusammen mit P. Schorning systematische Versuche an Buchenholz<sup>18)</sup> vorgenommen worden, wobei Schwefelsäure als Hydrolysiermittel und Sulfatlaugen zum Aufschluß des Rückstandes angewandt wurden, über die nun berichtet werden soll.

Es sei hier vorausgeschickt, daß man sich schon an anderer Stelle mit diesem Problem beschäftigt hat. Nach dem D.R.P. 647913 vom 17. Juli 1937 der Holzhydrolyse A.-G. können pentosanhaltigen Pflanzenstoffen mittels 10 bis 30%iger Mineralsäure bei etwa 90° C während 15 bis 50 min die Pentosane entzogen werden. In dem Originalpatent ist angegeben, daß sich der Rückstand auf Zellstoffe verarbeiten läßt. Weitere Angaben über die Art des Aufschlusses oder die Eigenschaften der Zellstoffe finden sich jedoch darin nicht.

Auch in dem französischen Patent 847463 (16. 6. 1938) wird von einem kombinierten Verfahren Gebrauch gemacht<sup>19)</sup>. Danach werden vor der Gewinnung des Zellstoffes Harze, Pentosane und Hexosane aus dem Holz durch Behandlung mit einer Lösung von 1,5 bis 2,5%iger Mineralsäure oder sauren Salzen bei 120° bis 145° C herausgelöst. Die Einwirkung bleibt auf verhältnismäßig kurze Zeit beschränkt, um eine Veränderung der Cellulose zu verhindern. Aus der im Kreislauf angereicherten Lösung wird entweder durch Fermentation Milch- und Essigsäure oder aber Furfurol hergestellt.

Auch Runkel<sup>20)</sup> und andere hatten sich mit demselben Problem befaßt.

In ähnlicher Richtung bewegt sich ein von Hägglund ausgearbeitetes neues Kochverfahren zur gesteigerten Gewinnung von Sulfitsprit<sup>21)</sup>. Hägglund unterteilt den Sulfitkochprozeß in zwei Stufen und erreicht durch eine Herabsetzung des Kalkgehaltes eine rasche Zuckerbildung schon in der ersten Stufe. Die Zucker werden durch Ablassen der Lauge Bedingungen, unter denen sie sich zersetzen würden entzogen und auf diese Weise wird eine Steigerung der Alkoholausbeute auf 130 bis 140 Liter pro Tonne Zellstoff erreicht. Auch die für die zweite Stufe verwandte Kochsäure ist kalkarm. Vom anfallenden Zellstoff wird hervorgehoben, daß er arm an Harz sei und es ist anzunehmen, daß er auch einen geringeren Pentosan-Gehalt als andere Zellstoffe aufweist.

Aus den übrigen außerordentlich zahlreichen Vorschlägen der Literatur zur Gewinnung von Furfurol aus pentosan-reichen Rohstoffen geht hervor, daß hierzu Säuren und saure Salze vieler Art geeignet sind. Grundsätzlich lassen sie sich, was die Herauslösung der Pentosane anbelangt, ähnlich wie die Holzverzuckerungs- oder die alkalischen Veredelungsverfahren für Zellstoffe, in zwei Gruppen unterteilen: einmal wird mit verdünnten Lösungen bei höherer Temperatur unter Druck gearbeitet oder mit höher konzentrierten Lösungen bei mäßig erhöhte Temperatur. Nun sind verdünnte Säuren bei erhöhte Temperatur zwar in der Lage, den Ausgangsstoffen große Mengen von Pentosan zu entziehen, sie sind jedoch schlecht geeignet zur Herstellung von Furfurol, da die Dehydratisierung der Pentosen zu Furfurol mit höher konzentrierten Säuren in wesentlich größerem Umfang stattfindet. Außerdem erfordert die Anwendung von Druck nach dem Autoklavenprinzip gebaute Apparaturen, während die Ausübung eines drucklos arbeitenden Verfahrens sich wesentlich einfacher gestaltet<sup>22)</sup>.

### Vorhydrolyse

Wir haben deshalb zunächst mit höher konzentrierter Schwefelsäure gearbeitet und versucht, die experimentellen Bedingungen zu ermitteln, bei denen sowohl Furfurol als auch pentosan-arme Zellstoffe in maximaler Ausbeute entstehen. Es handelte sich also darum, die Reaktionsverhältnisse der Vorhydrolyse und gekoppelt damit die des alkalischen Aufschlusses gegeneinander so auszuwählen, daß das günstigste Gesamtresultat entstand.

Zunächst war die Wirkung der Schwefelsäure bei der Vorhydrolyse des Buchenholzes näher zu untersuchen. In Bild 1 sind auszugsweise die Ergebnisse einiger Hydrolysierversuche wiedergegeben. Hierbei wurden die Buchenholzhackspäne nach vorausgegangener Evakuierung mit der 10fachen Menge Schwefelsäure, d. h. 10 g abs. trocken gedachtes Holz mit 100 cm<sup>3</sup> Säure, bei Temperaturen zwischen 70 und 80°C behandelt, dann die Schwefelsäure abgezogen und der Rückstand ausgewaschen und untersucht.

Die Darstellung läßt erkennen, daß bei einer Hydrolysierdauer von 2 Stunden bei 70° C eine 30%ige Schwefelsäure insofern die

<sup>18)</sup> G. Jayme u. P. Schorning, Holz als Roh- u. Werkstoff 3, 273 [1940].

<sup>19)</sup> Franz. Patent 847463 vom 16. 6. 1938. Ateliers Pingris u. Molley-Fonctionne Réunis, S.A., Frankreich. Auszug: Holz als Roh- u. Werkstoff 3, 201 [1940].

<sup>20)</sup> Vgl. R. Runkel, Papierfabrikant 40, 49 [1942].

<sup>21)</sup> Svensk Pappersmasse-Tidn. 15, 384 [1939]; Literaturauszüge Papierfabrikant 38, 57 [1940].

<sup>22)</sup> Bei der Gewinnung von Nährhefe aus dem Hydrolysat ist der Anwendung verdünnter Säuren der Vorzug zu geben, wie die vielen diesbezüglichen später erschienenen Arbeiten beweisen.

besten Resultate ergibt, als sie sowohl den geringsten Furfurol-Wert im Rückstand als auch die höchste Furfurol-Ausbeute im Hydrolysat liefert. Durch Steigerung der Temperatur auf 80° C lassen sich auch mit 20%iger Schwefelsäure ähn-

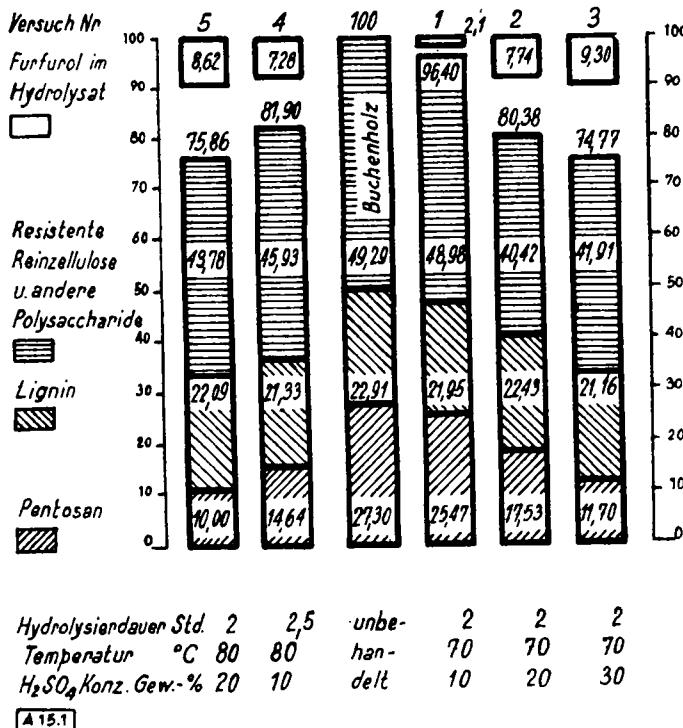


Bild 1  
Hydrolyse von Buchenholz mit Schwefelsäure

liche Werte erzielen. Bei der zweistündigen Vorbehandlung mit 30%iger Schwefelsäure bei 70° C bzw. 20%iger Säure bei 80° C werden rund 25% des Holzes herausgelöst. Dabei entstehen 9,3 bzw. 8,6% Furfurol auf Buchenholz gerechnet. Der Lignin-Gehalt des Buchenholzes, der, nach Halse bestimmt, 22,91% betrug, sinkt, auf das Ausgangsmaterial gerechnet, nur um etwa 1 bis 2%, so daß im Rückstand eine Anreicherung stattgefunden hat. Beispielsweise beträgt der Lignin-Gehalt des Rückstandes von Versuch 3: 28,3 von Versuch 5: 29,1%, während das Ausgangsmaterial nur 22,91% Lignin enthielt.

#### Aufschlußversuche

Da nun ein Kombinationsverfahren nicht nur eine hohe Furfurol-Ausbeute, sondern auch die Erzeugung eines pentosanarmen Zellstoffes in möglichst hoher Ausbeute anstrebt, mußten sich diesen Vorhydrolysierversuchen solche anschließen, bei denen die während der Vorhydrolyse entstandenen Rückstände unter verschiedenen Bedingungen aufgeschlossen wurden. Das vorhydrolysierte Buchenholz wurde deshalb mit Sulfatlaugen verschiedener Zusammensetzung bei gleichbleibender Na-Konzentration von 3% bei verschiedener Maximaltemperatur (160° C, 170° C) und wechselnder Gesamtkochdauer (4,5 bis 5 Stunden) behandelt. Die Aufarbeitung und Untersuchung der so erzeugten Zellstoffe führte zu den Feststellungen, die in Tabelle 1 summarisch wiedergegeben sind. Bezuglich der Einzelheiten sei auf die diesbezügliche Veröffentlichung hingewiesen<sup>18)</sup>.

Schwefelsäurekonz. 10, 20, 30 Gew. %	vorhydrolysiertes Holz	unbehandeltes Holz
Dauer 2, 2 1/2 Stunden		
Temperatur 70, 80° C		
Ausbeute auf un beh. Holz ger. % . . . . .	32,4 — 37,4	48,2 — 49,6
Furfurol im Zellstoff % . . . . .	2,95 — 6,8	16,0 — 16,6
α-Celluloserückstand im Zellstoff % . . . . .	88,38 — 92,41	86,72 — 89,5
Furfurol im α-Cellulose-Rückstand % . . . . .	1,57 — 3,11	10,14 — 10,9
Pentosanfreie α-Cellulose auf Holz % . . . . .	25,8 — 32,46	34,6 — 36,2
Ligningehalt im Zellstoff % . . . . .	0,2 — 1,16	0,82 — 0,90
Weißgehalt des Zellstoffes % . . . . .	35,0 — 47,7	30,0 — 35,7

Tabelle 1

#### Sulfatkochungen

Laugenkonz. 3% Na. Laugenverhältnis 1 : 4,75  
Max. Temp. 160° C, 170° C; Kochdauer 4,5; 5 Stunden

Die Ausbeute an Zellstoff, auf das nicht vorbehandelte Holz gerechnet, schwankte zwischen 32,4 und 37,4%, lag also wesent-

lich niedriger, als sie mit denselben Kochlaugen aus nicht vorhydrolysiertem, ursprünglichen Holz erhalten werden konnte und die 48,2 bis 49,6% betrug. Hier sei gleich vermerkt, daß man bei der Herstellung von pentosan-armen Buchenholzsulfatzellstoffen ebenfalls nur mit einer Ausbeute, die auf absolut trockener Basis 40% nicht wesentlich überschreitet, rechnen kann. Die niedrigste Ausbeute (32,4%) wurde bei der Vorbehandlung mit 30%iger Schwefelsäure bei 70° C erhalten, die höchste (37,4%) mit 20%iger Schwefelsäure, die noch 0,2% HNO<sub>3</sub> enthielt; dieser Zusatz brachte aber sonst keine weiteren Vorteile. Bei derselben Vorhydrolyse lieferten die am stärkstengepufferten Laugen die höchste Ausbeute. So ergab ein Versuch, ausgeführt mit einer Lauge, enthaltend 90% des Na als NaOH gebunden, aus demselben Hydrolysenrückstand eine Ausbeute von 32,97%, eine weitere mit 80% des Na als NaOH gebunden, 33,12% und schließlich ein solcher mit 70% des Na als NaOH gebunden, 35,5%. In gleichem Sinne erniedrigte die Erhöhung der Maximaltemperatur bei sonst gleichen Bedingungen die Ausbeute; ebenso wirkte sich, wenn auch in etwas geringerem Maße, die Verlängerung der Kochdauer aus.

Im Vordergrund des Interesses stehen natürlich die Furfurol-Werte der Zellstoffe. Diese schwankten zwischen 2,95 und 6,8%, lagen also weit unter denen, die durch alkalischen Aufschluß unter denselben Bedingungen aus dem nicht vorbehandelten Holz erzielt wurden und die 16,0 bis 16,6% betragen. Es sind also auf diese Art und Weise ohne weiteres pentosanarme Zellstoffe mit Furfurol-Werten herzustellen, wie sie Laubholzsulfatzellstoffen zu eignen sind.

Der an diesen Zellstoffen bestimmbare α-Cellulose-Rückstand ist insofern von Bedeutung, als sich hieraus ein ungefähres Werturteil über die Verwendbarkeit der Zellstoffe für die Kunstseide- und Zellwolleherstellung bilden läßt. Selbst pentosan-arme Zellstoffe wären, falls ihr Gehalt an alkaliresistenter Cellulose nicht genügend hohe Werte erreichte, für das Viskoseverfahren ungeeignet. Die α-Cellulose-Rückstände lagen jedoch in sehr befriedigender Höhe und schwankten, von einer Ausnahme abgesehen, zwischen 88,38 und 92,41%. Daß diesen Cellulosenwerten eine reale Bedeutung zugemessen werden kann, ging aus der Bestimmung des Furfurol-Wertes der α-Cellulose-Rückstände hervor. Wie eingangs erwähnt, zeigt 17,5%ige Natronlauge Sulfatzellstoffen gegenüber einer relativ geringe Lösekraft. In der Tat wurden in den aus Vergleichskochungen unbehandelten Buchenholzes stammenden α-Cellulose-Rückständen noch Furfurol-Werte von 10,14 10,90% gefunden, während bei dem nach dem kombinierten Verfahren hergestellten Zellstoffen die entsprechenden Werte nur eine Höhe von 1,57 bis 3,11% erreichten.

Über die Gesamtwirtschaftlichkeit des Verfahrens gibt die Berechnung der Ausbeute an pentosan-frei gedachter α-Cellulose auf Holz Auskunft. Diese Werte müssen mit dem Gehalt des Buchenholzes an resistenten Reincellulose in Beziehung gesetzt werden. Das verwandte Buchenholz enthielt 36,3% resistenten Reincellulose, bestimmt nach Jayme u. Schorning<sup>23)</sup>, während die Ausbeute an pentosan-frei gedachter α-Cellulose, auf Holz berechnet, bei unseren Versuchen zwischen etwa 26 und 32% schwankte. Es waren also je nach den Bedingungen der Vorhydrolyse und des Aufschlusses etwa 4 bis 10% der resistenten Reincellulose verlorengegangen. Der größte Verlust trat wiederum bei der Vorbehandlung mit 30%iger Schwefelsäure ein, dem bei der Verwendung von 10- bis 20%iger Schwefelsäure wesentlich geringere Beträge gegenüberstanden. Im besten Falle betrug die Einbuße an resistenten Reincellulose, verursacht durch Vorhydrolyse und alkalischen Aufschluß, insgesamt nur 4,41%, auf Holz berechnet. Dieser Verlust ist an sich wenig wünschenswert; er läßt sich aber dann rechtfertigen, wenn, wie zu erwarten, er mit einer Teilchengröße-Sortierung, d. h. einer Entfernung der kleineren Molekülen innerhalb der an sich resistenten Cellulose, einhergeht. In diesem Falle muß das Endprodukt, wie schon erwähnt, eine Auslese darstellen und deshalb besonders zur Herstellung von Kunstfasern geeignet sein. Außerdem wird diese Einbuße an Cellulosesubstanz durch den sehr hohen Anfall von Furfurol mehr als wettgemacht.

<sup>23)</sup> Papierfabrikant 36, 235 [1938].

Die Lignin-Gehalte der erzielten Zellstoffe lagen außerordentlich niedrig und schwankten zwischen 0,2 und 1,16%, so daß die Bleiche dieser Zellstoffe nicht die geringsten Schwierigkeiten bereiten sollte. Dementsprechend lag auch der Weißgehalt der ungebleichten Zellstoffe ziemlich hoch, bewegte sich zwischen 35 und 48% und übertraf darin die von Buchenholzsulfatzellstoffen aus nicht vorbehandeltem Holz sehr beträchtlich. Die Tatsache, daß ein an Lignin angereicherter Rückstand zum Aufschluß gelangte, hat sich also in keiner Weise nachteilig ausgewirkt.

Die während des Aufschlusses entfernten Mengen furfuro-liefernder Substanzen sind vorwiegend durch die Bedingungen bei der Vorhydrolyse bestimmt. So gab eine Vorhydrolyse mit 20%iger Schwefelsäure bei 70° C innerhalb von 2 Stunden einen Durchschnittswert von 8,54%, auf das Holz gerechnet, während bei einer Vorhydrolyse mit 10%iger Schwefelsäure bei 80° C innerhalb von 2½ Stunden nur 6,63% furfuro-liefernder Substanzen, gerechnet als Furfurol, entfernt wurden. Durch Änderung der Aufschlußbedingungen während der alkalischen Kochung erfuhren diese Werte nur geringe Schwankungen vom Mittelwert.

Hieraus ergibt sich, daß der Grad der Vorhydrolyse auch den Anteil furfuro-liefernder Substanzen maßgebend bestimmt, der während des alkalischen Aufschlusses zur Lösung gelangt. Dies ist so aufzufassen, daß im Holz enthaltene, an sich schwer hydrolysierbare Pentosane während der Vorhydrolyse so weit abgebaut werden, daß sie, obwohl nicht wasserlöslich, doch bei der alkalischen Behandlung bei höherer Temperatur in Lösung gehen.

Auf Grund all dieser Ergebnisse können die optimalen Bedingungen für das kombinierte zweistufige Verfahren ziemlich genau festgelegt werden.

Eine 20%ige Schwefelsäure ist für die Vorbehandlung des Holzes am besten geeignet. Die Vorhydrolyse kann entweder bei 70 oder 80° C ausgeführt werden und dauert lediglich 2 Stunden. Im ersten Falle ist es zweckmäßig, die Aufschlußtemperatur mit einer Lauge, angewandt in der 4,75fachen Menge des vorbehandelten Holzes, enthaltend 3% Na, davon gebunden 80% als NaOH, 5% als Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 15% als Na<sub>2</sub>S, auf 170° C zu halten, im letzteren Falle sie auf 160° C zu erniedrigen. Die Gesamtaufschlußdauer beträgt 5½ Stunden, wovon 1½ Stunden bis zur Erreichung der Maximaltemperatur benötigt werden, 3 Stunden die Reaktionsdauer bei der Maximaltemperatur ausmachen und 1 Stunde für die Abkühlung vorgesehen wird. Auf diese Weise entstehen Zellstoffe mit einem Furfurol-Wert von unter 5,1%, einem  $\alpha$ -Cellulose-Gehalt von 91,5 bis 92% und in Ausbeuten von 32,4 bis 33,12%, auf Holz gerechnet. Diese Angaben wurden durch Vergleichsversuche an nicht vorbehandeltem und vorbehandeltem Holz unter identischen Aufschlußbedingungen wiederum in demselben günstigen Sinne bestätigt und dabei noch etwas höhere Ausbeuten gefunden.

#### Bleiche der Zellstoffe

Die bisher getroffenen Feststellungen galten für ungebleichte Zellstoffe. Da für die Umwandlung in Kunstseide und Zellwolle nur gebleichte Zellstoffe in Frage kommen, blieb noch zu untersuchen, ob sich die nach dem kombinierten Verfahren entstandenen ungebleichten Zellstoffe ohne Schwierigkeiten zu Zellstoffen von befriedigenden Eigenschaften bleichen ließen.

Deshalb wurden drei der erhaltenen Stoffe einer Dreistufen-bleiche unterworfen, wobei in der ersten Stufe elementares Chlor in der Form von Chlorwasser zur Anwendung gelangte, eine Zwischenbehandlung mit 1% NaOH auf Zellstoff eingeschoben und mit alkalisch gepufferter Hypochlorit-Lösung, gefolgt von einer SO<sub>2</sub>-Behandlung, fertig gebleicht wurde. Bezuglich der Einzelheiten sei auch hier auf die Veröffentlichung in der Zeitschrift „Holz“<sup>18)</sup> verwiesen.

Es war auf diese Weise möglich, die Stoffe mit einem Chlor-Aufwand von unter 3% Gesamtchlor bis auf einen Weißgehalt von 85,42% abs. entspr. 90,9% bez. auf Barytweiß zu bleichen. Der Bleichverlust war normal und betrug etwa 3 bis 5%. Der  $\alpha$ -Cellulose-Gehalt der gebleichten Stoffe lag zwischen 91 und 92%, der Furfurol-Wert unter 5,2%, ihr Aschegehalt unter 0,34% und ihr Viskositätsgrad, ausgedrückt als DP (Durchschnitt-Polymerisationsgrad) nach Staudinger bei 1117. Die Zellstoffe sind also handelsüblichen Buchensulfatzellstoffen hinsichtlich ihres Furfurol-Wertes ebenbürtig, im  $\alpha$ -Cellulose-Gehalt überlegen, während sie ihnen im Weißgehalt nahezu gleichstehen. Daraus im Laboratorium hergestellte Viskoselösungen waren klar und enthielten keinerlei ungelöste Rückstände, die etwa auf Filterschwierigkeiten hätten hinweisen können.

#### Furfurol-Darstellung aus den Hydrolysaten

Es war noch die Frage der Darstellung von Furfurol aus den Hydrolysaten zu klären. Die bisher erwähnten Furfurol-Werte sind sämtlich nach der üblichen FAK-Methode, d. h. mit 13%iger kochsalzhaltiger Salzsäure, bestimmt worden. Was den Ersatz von Salzsäure durch Schwefelsäure anbelangt, so fanden Hurd und Isenhour<sup>24)</sup> eine 32%ige Säure insofern als am besten geeignet, als sie die höchste Ausbeute an Furfurol ergibt. Eine 30%ige Schwefelsäure scheidet aber aus, weil ihre abbauende Wirkung bei der Vorhydrolyse schon derart ausgeprägt ist, daß eine untragbare Ausbeuteverringerung stattfindet.

Es war mithin zu prüfen, wie aus dem mit 20%iger Schwefelsäure hergestellten Hydrolysat sich die maximale Ausbeute an Furfurol gewinnen ließ.

Bekanntlich bietet die quantitative Bestimmung von Furfurol selbst noch immer gewisse Schwierigkeiten. Wir konnten feststellen, daß die gemäß der FAK-Methode verwandte Bromid-Bromatlösung zu hohe Werte ergab, da die Oxydation nicht bei der Umwandlung von Furfurol zu Brenzschleimsäure hält. So fanden wir an frisch destilliertem Furfurol beim titrimetrischen Verfahren nach FAK einen Wert von 110,2%, wohingegen die gravimetrische Bestimmung mittels Barbitursäure einen Wert von 97,03% ergab.

Demgegenüber wurde festgestellt, daß sich durch Destillation mit auf 140° C überhitztem Wasserdampf bei 5stündiger Destillationsdauer aus dem mit 20%iger Schwefelsäure erhaltenen Hydrolysat etwas über 7% Furfurol, auf Holz gerechnet, bestimmt nach FAK, und nahezu 7%, bestimmt mit Barbitursäure, erhalten ließen. Diese Werte reichen nahezu an die heran, die sich im Hydrolysat durch Anwendung der üblichen Salzsäuredestillation gewinnen lassen.

Es blieb nun noch zu untersuchen, welche Mengen der zur Vorhydrolyse angewandten Säure von den Hackschnitzeln zurückgehalten werden. Man konnte feststellen, daß von der zur Hydrolyse verwandten 10fachen Menge Säure 90% sich durch einfaches Abziehen entfernen ließen, so daß nur 10% in den Schnitzeln verblieben, d. h. 50 g trocken gedachte Schnitzel hielten 50-cm<sup>3</sup> Säure zurück. Diese ließen sich durch mehrmaliges Wässern mit heißem Wasser nahezu quantitativ bis auf 1,37% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bezogen auf angewandte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entfernen. Durch geeignete Leitung des Auswaschprozesses im Großbetrieb wird sich noch ein großer Anteil der Säure in so hoher Konzentration gewinnen lassen, daß eine Wiederverwendung möglich ist. Daß der geringe etwa zurückbleibende Rest keinen störenden Einfluß ausübt, geht aus dem erwähnten günstigen Verlauf des alkalischen Aufschlusses hervor. Etwa verbleibende Reste werden übrigens durch die Aufschlußflüssigkeit zu Natriumsulfat gebunden, welches Salz beim Sulfataufschluß insofern nicht störend wirken kann, als es auch bei normalen Verfahren stets in geringer Menge zugegen ist und bei der nachfolgenden Verbrennung der Lauge in bekannter Weise zu Natriumsulfid reduziert wird.

Schließlich wurde noch beobachtet, daß die konzentrierte Schwefelsäure bei der Abdestillation des Furfurols mit überhitztem Wasserdampf ihre Konzentration nahezu unverändert beibehält, so daß sie nach dem Abtreiben des Furfurols wieder verwandt werden kann. Sie zeigte eine geringe bräunliche Färbung, die sich aber leicht mit aktiver Kohle entfernen ließ. Es steht also nichts entgegen, die nach der Hydrolyse wiedergewonnene Schwefelsäure nach der Abdestillation des Furfurols mittels überhitztem Wasserdampf gegebenenfalls nach Entfärbung mit einem Adsorptionsmittel wieder zu benutzen. Die anfallenden sauren Waschwässer größeren Verdünnungsgrades können entweder zur Neutralisation der alkalischen Abwässer oder an anderer Stelle, z. B. beim Absäuern des Zellstoffes, wieder verwandt werden.

Zum Schluß sei die Aufteilung des Buchenholzes nach dem neuen Verfahren in einem Sankey-Diagramm dargestellt, wie es Bild 2 zeigt. Aus 100 Teilen Buchenholz lassen sich danach 7,28 Teile Furfurol gewinnen, 46,43 Teile werden bei der Wiedergewinnung der Natriumsalze als Kalorienquelle ausgenutzt, nur 0,9 Teile gehen bei der Bleiche verloren und 34,57 Teile fallen als pentosan-ärmer,  $\alpha$ -cellulosereicher Kunstseidenzellstoff an. Die Menge Furfurol, auf gebleichtem Zellstoff gerechnet, beträgt 210,6 kg pro Tonne abs. tr. Zellstoffe, liegt also weit über der üblichen Ausbeute von 45 bis 70 Liter Alkohol pro Tonne lufttr. Sulfatzellstoff<sup>25)</sup>, sowie der erhöhten Ausbeute von 130 bis 140 Liter wie sie Hägglund<sup>26)</sup> in einem Zweistufen-Sulfitverfahren erzwingt.

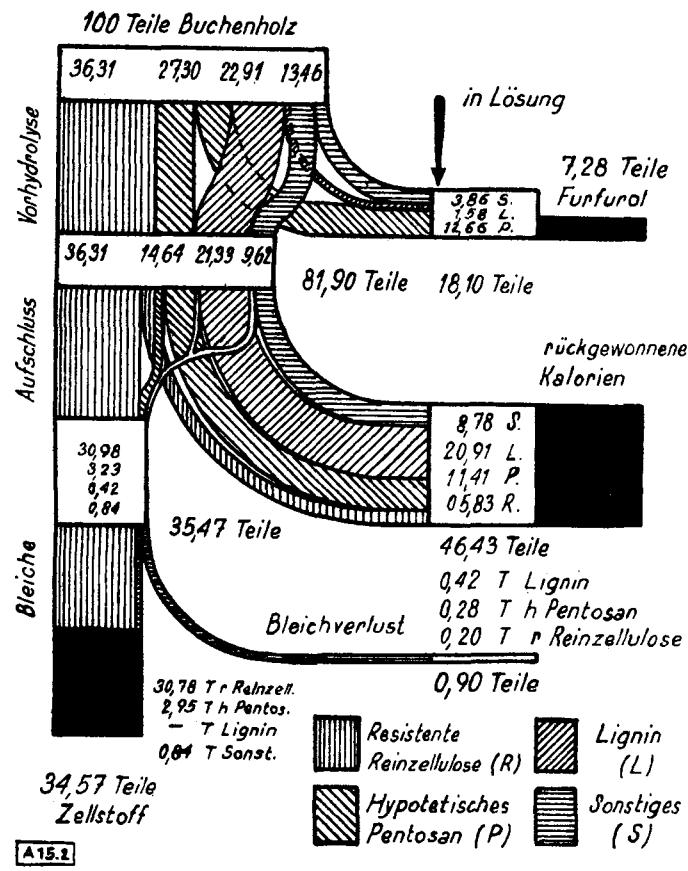
Die Anwendungsmöglichkeit des Verfahrens ist auf Grund weiterer Versuche auch für Stroh<sup>26)</sup> und andere Einjahrespflanzen sichergestellt und liefert bei diesen pentosan-reichen Pflanzenstoffen ebenfalls günstige Ergebnisse. Ganz allgemein gesehen wird dieser kombinierte Arbeitsgang von größter Bedeutung zur

<sup>24)</sup> J. Amer. chem. Soc. 54, 317 [1932].

<sup>25)</sup> F. Müller: Die Papierfabrikation und deren Maschinen. I. Band. 27. Auflage, S. 344.

<sup>26)</sup> G. Jayme u. U. Schenck, Papierfabrikant 39, 161 [1941].

Verwertung von Einjahrespflanzen aller Art sein, die sich nach dem Sulfitverfahren schlecht, nach dem Sulfatverfahren leicht



Mengenverteilung bei der Herstellung von pentosan-armem Zellstoff aus Rotbuchenholz.

#### Analytisch-technische Untersuchungen

## Über das Verhalten edler und unedler Metallionen an Metalloberflächen, sowie deren Absolut-Bestimmung mit Hilfe radioaktiver Indikatoren

Von Dr. W. HERR, K.W.I. für Chemie, Tübingen/Württemberg

Taucht man in die Ionenlösung eines Metalls ein unedleres Metallblech ein, so findet im allg. ein elektrochemischer Abscheidungsvorgang statt. Wir stellen uns vor, daß zunächst durch einfachen Elektronen-Austausch einige Atome des Metallblechs gelöst und dafür Ionen des edleren Metalls entladen werden. Die abgeschiedenen Spuren des edleren Metalls auf dem unedlen Metall ergeben, da metallische Leitung vorliegt, kurzgeschlossene galvanische Elemente, d. h. Lokalelemente, die nun ihrerseits durch Elektrolyse zu einer weiteren Abscheidung der edleren Ionen führen. Es kommt zur elektrochemischen Abscheidung vieler, allerdings poröser Atomschichten.

Untersuchungen mit radioaktiven Indikatoren haben nun gezeigt, daß dieser Abscheidungsvorgang auch für ein System Metall/Lösung seiner eigenen Ionen gilt.

Eine Elektrolyse durch Lokalelemente zwischen Atomen und Ionen ein und desselben Metalls ist aber nur möglich, wenn sich auf der Grenzfläche des Metalls verschiedene reaktionsfähige Stellen befinden, die sich als Lokalelemente betätigen können. Diese Lokalelemente entstehen durch verschiedene Löslichkeit einzelner Metallstellen der sonst einheitlichen und reinen Metalloberfläche. Wir bezeichnen sie naheliegenderweise als physikalisch bedingte, oder Löslichkeits-Lokalelemente, zur Unterscheidung von den gewöhnlichen, chemisch bedingten Lokalelementen, die ihre Wirksamkeit dem Aneinandergrenzen von zwei chemisch verschiedenen Metallen verdanken.

Betrachten wir weiter das System Metall-Lösung edlerer Ionen. Die elektrochemischen Untersuchungen von Erbacher haben zu einer interessanten Beobachtung geführt. Unter ge-

aufschließen lassen, aber nach letztgenanntem ohne Vorhydrolyse nur pentosan-reiche, für die Kunstfaserherstellung unbrauchbare Zellstoffe liefern.

#### Zusammenfassung

Zusammenfassend kann betont werden, daß in dem kombinierten Verfahren: saure Vorhydrolyse, gefolgt von alkalischem Aufschluß, eine vollkommenere Ausnutzung der Bestandteile pentosan-reicher Pflanzenstoffe verwirklicht wird, als sie entweder nach dem Sulfit- oder Sulfatverfahren allein erreichbar ist. Es sind weitere Versuche im Gange, um zu prüfen, ob sich nicht Bedingungen finden lassen, die eine noch weitergehende spezifische Entfernung der Pentosane bei größerer Schonung der resistenten Reincellulose ermöglichen<sup>27)</sup>. Das Verfahren sollte sich ohne weiteres in jede nach einem alkalischen Aufschlußverfahren arbeitende Fabrik einbauen lassen. Es handelt sich lediglich um die Erstellung von Hydrolysiergefäßen und einer Destillationsanlage zur Gewinnung von Furfurol. Dieser Aldehyd ist in der chemischen Großindustrie auf vielseitigste Weise verwendbar: als Lösungsmittel für Celluloseacetat und -nitrat, zur Gewinnung plastischer Massen und Lacke, als Vulkanisationsbeschleuniger, zum Konservieren von Fetten, Ölen, Wachsen u. a. m. Obgleich noch keine Großversuche durchgeführt wurden, ist auf Grund der ausgezeichneten chemischen Daten der erhaltenen Zellstoffe, besonders ihrer Pentosan-Armut und ihres hohen  $\alpha$ -Cellulose-Gehaltes, gestützt durch ihre Umwandlung in Viskose im Laboratorium, anzunehmen, daß sie sich anstandslos nach dem Viskoseverfahren zur Kunstseide und Zellwolle verarbeiten lassen. Dieses Ziel läßt sich bisher beim Sulfatverfahren kaum und dann nur ohne die Nebengewinnung von Furfurol und nach dem Sulfitverfahren wohl, aber ohne die quantitative Verwertung der Ligninsulfinsäure und bei geringerer Ausnutzung der hydrolysierbaren Polysaccharide erreichen.

<sup>27)</sup> Vgl. G. Jayme u. P. Sarten, D.R.P. 744868 v. 22. 3. 40 u. a.; G. Jayme, diese Ztschr. 55, 323 [1942]; s. a. Fußnote 3.

wissen Versuchsbedingungen findet noch ein neuer Abscheidungsvorgang statt, ohne die Mitwirkung der Lokalelemente. Wir haben es hier mit einem Austausch an Ort und Stelle zu tun. Dieser Vorgang führt zu einer maximal einatomaren Bedeckung des unedleren Metallblechs mit edleren Metallatomen. Die abgeschiedenen Metallmengen sind äußerst gering und vollkommen unsichtbar. Auf 1 cm<sup>2</sup> Metalloberfläche wird ungefähr 1 Millionstel Gramm Metall abgeschieden. Die Leistungsfähigkeit der Indikator-Methode ermöglicht eine genaue und schnelle Analyse dieser kleinen Metallmengen.

Die Versuchstechnik ist relativ einfach. Zu einer bekannten Menge der abzuscheidenden Ionen wird die radioaktive, praktisch gewichtslose isotope Atomart zugegeben und das Metallblech eingetaucht. Nach der Abscheidung wird die durch die Strahlung erzeugte Ionisation gemessen und dann errechnet, zu welchem Hundertsatz sich die radioaktive Atomart zwischen Lösung und Blech verteilt hat. Im selben Verhältnis muß auch die ursprünglich vorhandene Ionenmenge verteilt sein. Voraussetzung für die Durchführung der Versuche in sehr kleinen Konzentrationsgebieten, das sei hier nochmals betont, ist das gewichtslose Vorliegen des radioaktiven Indikators.

Was geschieht nun bei der elektrochemischen Abscheidung? Wird ein Metallblech in ein Lösungsmittel eingetaucht, liegen neben den edleren Ionen in der Lösung bereits abgelöste Ionen des Metallblechs vor. Es wird sich ein kinetisches Gleichgewicht zwischen Atomen des kompakten Metalls und dessen Ionen in der Lösung einstellen, d. h. es werden dauernd Atome des Metalls in Lösung gehen und dafür dessen Ionen entladen werden. Für