

Summary

Abrasion is an irregular process composed of greatly differing stresses which is difficult to be reproduced in the laboratory. Nevertheless, with some machines the following useful results are achieved when carefully tested:

1. The tests confirm the previously derived linear relationship between abrasion resistance and density. The scattering of the test points, though, is relatively large. The effect of density on the abrasion resistance, with the apparatus Kollmann and Taber, lies within the same range, whereas with the Stuttgart apparatus it increases more with rising density. This may be caused by the fact that with the Stuttgart apparatus abrasion dust is less thoroughly removed.

2. When applying the abrasion test apparatus according to F. Kollmann, rather a clear decline of the abrasion resistance with increasing wood moisture from the oven-dry state to about the fibre saturation point is resulting. Using the Taber apparatus, the tangentially cut specimens yielded an irrational course. With the Stuttgart apparatus, a relatively small decrease of abrasion resistance, clearly from 0 to some 18% moisture content, and subsequently a slight new rise up to the fibre saturation point were found.

3. Up to a density of some 1.05 a linear relation was found between Brinell hardness and density. Beyond same, the Brinell hardness of artificially densified beechwood increases more than proportional. The abrasion resistance, determined with the Kollmann and Taber apparatus, is directly proportional to the Brinell hardness.

4. The effect of the angle between fibre and sanding direction, when using the Kollmann apparatus with radially cut specimens, proved insignificant and not systematically based.

5. The success of differing surface treatment was investigated with the help of the Taber apparatus. In the case of a short period and small depth of wear, polishing protects to a considerable extent. The treble application of an impregnation seal on an oil-synthetic resin basis, with up to 500 sanding-revolutions, brought about an equally remarkable diminution of abrasion. Sealing-media based on desmodur-desmophen

showed a more modest effect; all acid-catalyzed synthetic resins increased abrasion, even with a longer duration of wear.

6. The abrasion resistance of different floor materials and coverings was comparatively determined with the Taber apparatus and the abrasion testing-machine according to A. Dossouil. Based on the results of the tests made with the Taber apparatus, the floor materials can be classified into three groups. Wood fibre-particle boards, most of the wood fibre-boards, and coniferous-wood parquetry have a relatively low abrasion resistance of 70 to 80%, referred to oakwood. Hardwoods, sealed particleboard, and linoleum have an abrasion resistance of 100 to 120%; a sealed special particleboard and 2 plastic boards show 160 to 190%.

Schrifttum

1. Chaplin, C. J. u. F. H. Armstrong: Abrasion of Floors, Testing relative Resistance to Wear of Flooring Timbers. Wood Bd. 1 (1936) S. 576/581.
2. Egner, K.: Kurzprüfung des Abnutzungswiderstandes von Fußbodenbelägen mittels sogenannter Schlupfgeräte. Bauwirtschaft Bd. 4 (1951) H. 25, S. 11/14 u. H. 27, S. 17/19.
3. Egner, K.: Prüfung des Abnutzungswiderstandes von Fußbodenbelägen. Deutsche Fußbodenzeitung Bd. 1 (1953) S. 1/4.
4. Egner, K.: Untersuchungen über die Parkettversiegelung. Vortrag 30. 10. 1958 in Essen (unveröffentl. Manuskript).
5. Graf, O.: Über die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften der Hölzer und über Abnahmevorschriften usw. In: Mitt. des Fachausschusses für Holzfragen, H. 4. Berlin 1932.
6. Kollmann, F.: Eine neue Abnutzungsprüfmaschine. Holz als Roh- und Werkstoff Bd. 1 (1937) S. 87/89.
7. Kollmann, F.: Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe. 2. Aufl., 1. Band, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1951; Springer.
8. Lewis, W. C.: Physical and Strength Properties of Resinwood. Vertr. Bericht des For. Prod. Lab. Madison, Wisc. (unveröffentlicht).
9. Marian, J. E.: Forschung und Erfahrung bei Kunstharzbehandlung von Holz, insbesondere Holzfußböden. Holz als Roh- und Werkstoff Bd. 11 (1952) S. 440/446.
10. Möra th, E.: Die Widerstandsfähigkeit der wichtigsten einheimischen Holzarten gegen chemische Angriffe. In: Mitt. des Fachausschusses für Holzfragen, H. 5. Berlin 1933.
11. Sachsenberg, E.: Die Abnutzungshärte von Parkettholz. Holzbearbeitungsmaschinen Bd. 5 (1929) S. 553.
12. Salomon, G.: Verschleißforschung und Rheologie. Materialprüfung Bd. 1 (1959) S. 385/390. Taber Instrument Corporation: Taber Abraser Manual. North Tonawanda, N. Y. 1957.
14. Ylinen, A.: Über den Einfluß der Rohwichte und des Spätholzanteils auf die Brinellhärte des Holzes. Holz als Roh- und Werkstoff Bd. 6 (1943) S. 125/127.

Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz

Erste Mitteilung: Stand der Forschung

Chemical Investigations on the Thermal Decomposition of Wood

Part I: Stand of Research

Von **Wilhelm Sandermann** und **Hans Augustin**

Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft,
Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes, Reinbek

Einleitung — Einfluß der Reaktionsbedingungen auf den Verlauf der thermischen Zersetzung: Einfluß der Temperatur; Einfluß der Erwärmungsdauer; Einfluß des umgebenden Mediums — Thermische Abbauprodukte: Abbauprodukte der Hemicellulose; Abbauprodukte der Cellulose; Abbauprodukte des Lignins — Zusammenfassung — Schrifttum.

Einleitung

Untersuchungen über die thermische Zersetzung des Holzes sind für weite Gebiete der Holzforschung und Holzverwendung von außerordentlicher Bedeutung. In diesem Zusammenhang sei einmal an die destruktive Verkohlungs-

unter Gewinnung wichtiger Nebenprodukte gedacht, die in einigen Ländern auch heute noch wirtschaftliche Bedeutung besitzt. Neuere Erkenntnisse können dieser alten Holzverwertung wieder Auftrieb geben, z. B. wenn es gelingt, interessante Zwischenprodukte, wie Lävoglucosan, durch schnelle Abführung vor weiterer Zersetzung zu be-

* Die vorliegenden Untersuchungen wurden mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt, der wir an dieser Stelle für die Bereitstellung der Mittel danken.

** Auszug aus der Dissertation Hans Augustin, „Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz“, Universität Hamburg 1962.

wahren, Erhebliche Bedeutung kommt den Untersuchungen für die Verwendung des Holzes im Bauwesen zu, mit dem Ziel, die Kenntnisse über das Brandverhalten des Holzes und die Möglichkeiten des Flammenschutzes zu erweitern.

Da bereits sehr zahlreiche Ergebnisse über die thermische Zersetzung des Holzes vorliegen, schien es angebracht, diese in der ersten Mitteilung zusammenfassend zu behandeln. In drei weiteren Abhandlungen sollen eigene Ergebnisse mitgeteilt werden, und zwar über Untersuchungen mit Hilfe der Differentialthermoanalyse (2. Mitteilung), über chemische und spektrographische Untersuchungen (3. Mitteilung) und über den Einfluß anorganischer Substanzen auf die thermische Zersetzung der Cellulose (4. Mitteilung).

Einfluß der Reaktionsbedingungen auf den Verlauf der thermischen Zersetzung

Der Verlauf der thermischen Zersetzung von Holz bzw. der einzelnen Holzkomponenten hängt von einer Reihe von Faktoren ab, deren entscheidendste Temperatur, Erwärmungsdauer und Art des umgebenden Mediums sind. Über den Einfluß dieser drei Faktoren liegen umfangreiche Versuchsergebnisse vor, die, bei allen Unterschieden in Einzelheiten, grundlegende Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen.

Einfluß der Temperatur

Die Abbaugeschwindigkeit von Holz nimmt mit steigender Temperatur schnell zu (1, 2). A. J. Stamm (3) wertete die bisher vorliegenden Versuchsergebnisse aus und fand, daß sich die Abbaugeschwindigkeit etwa alle 10 bis 14 C verdoppelt. Außerdem zeigte sich, daß der Abbauvorgang in seinem Verlauf weitgehend einer Reaktion 1. Ordnung entspricht. Als Maß für den Zersetzungsgrad diente dabei der Gewichtsverlust, der bei der Erwärmung von Sägespänen und kleinen Holzstücken im Ofen eintrat.

Ausgehend von der Gewichtsverlust-Zeit-Funktion bzw. der Festigkeitsverlust-Zeit-Funktion wurde versuchsnechtlich die Aktivierungsenergie des Abbauvorganges berechnet. Nach A. J. Stamm (3) beträgt sie bei Koniferenholz, α -Cellulose und Hemicellulose 25 bis 29,5 kcal/Mol, bei Baumwolle 30,5 kcal/Mol, bei Lignin 23,4 kcal/Mol und bei Papier 10 bis 20 kcal/Mol. Auf Grund von Abbauversuchen im Vakuum fanden S. D. Madorsky, V. E. Hart und S. Straus (4) für Baumwolle eine Aktivierungsenergie von 50 kcal/Mol. Dieser Wert gilt allerdings nur in einem späteren Stadium der Zersetzung, dagegen nicht für die ersten 20 bis 30% Gewichtsverlust. Anfänglich steigt die Abbaugeschwindigkeit noch ständig an, um erst nach Überschreiten eines Maximums den erwarteten degressiven Verlauf zu nehmen. Dies kann als ein indirekter Beweis dafür gelten, daß sich auch bei der thermischen Zersetzung eines chemisch einheitlichen Stoffes wie Cellulose mehrere Reaktionen nacheinander abspielen. Die vorstehend angeführten Aktivierungsenergien stellen somit nur summarische Werte dar und sagen nichts über die Aktivierungsenergie der einzelnen Reaktionen aus.

Auf die Frage, bei welcher Temperatur die thermische Zersetzung des Holzes beginnt, läßt sich eine allgemein gültige Antwort nicht geben. Vorausgesetzt, daß die Versuche sich über einen genügend langen Zeitraum erstrecken, können Abbauerscheinungen bereits bei Temperaturen unter 100°C beobachtet werden. So stellte J. D. McLean (2) nach mehrwöchiger Erwärmung von Holz auf 94°C einen merklichen Gewichtsverlust fest. Nach Untersuchungen

von G. A. Richter (5) nimmt die Falzfestigkeit von Lumpenpapier bei 38°C und einer Erwärmungsdauer von etwa $\frac{1}{2}$ Jahr um 10%, ab. Baumwolle, die mehrere Stunden in Luft auf 75°C erwärmt wurde, wies eine höhere Zahl an Carbonylgruppen und einen niedrigeren Polymerisationsgrad auf als im Ausgangszustand (6); bei Erwärmung auf 80°C nahmen der α -Cellulosegehalt ab, die Kupfer- und Jodzahl zu (7, 8).

Da selbst bei der niedrigsten bisher untersuchten Temperatur Holz bzw. Cellulose sich als nicht absolut beständig erwiesen haben, ist es auch nicht möglich, eine untere Temperaturgrenze für den Beginn der thermischen Zersetzung anzugeben. Allerdings ist bei Temperaturen unterhalb 100°C die Abbaugeschwindigkeit so gering, daß sie praktisch vernachlässigt werden kann. Die meisten Untersuchungen wurden deshalb bei höheren Temperaturen durchgeführt.

Nach P. Klason und Mitarbeitern (9, 10) setzt die Entwicklung größerer Mengen flüchtiger Abbauprodukte bei etwa 200°C ein. Außer nichtkondensierbaren Gasen, wie CO₂ und CO, werden vor allem Wasser, Essigsäure, Methanol sowie Teerprodukte abgespalten. Von etwa 270°C ab verläuft die Reaktion exotherm, gleichzeitig erreicht die Zersetzungsgeschwindigkeit ein Maximum. Als Folge der exothermen Reaktion kann die Temperatur in dem Probematerial bis zu 80°C ansteigen. Erfolgt die Erwärmung unter Luftabschluß, so hört die Wärmeentwicklung nach einiger Zeit auf und es verbleibt ein kohleartiger Rückstand, aus dem nur noch geringe Mengen flüchtiger Abbauprodukte abgespalten werden. Schließlich kommt die Zersetzung völlig zum Stillstand.

Die von P. Klason gebildeten Ergebnisse konnten später im wesentlichen bestätigt werden. Unstimmigkeiten bestehen dagegen hinsichtlich der Temperatur, bei der die thermische Zersetzung von Holz exotherm zu werden beginnt. Auf Grund thermoanalytischer Messungen kommt H. Winter (11) zu dem Schluß, daß bereits zwischen 180 und 190°C ein exothermer Abbau stattfindet; weitere exotherme Vorgänge treten zwischen 270 und 300°C und zwischen 420 und 510°C auf. Nach A. van Kléck (12) beginnt die exotherme Zersetzung zwischen 235 und 240°C, nach Untersuchungen des British Fire Research Board (13) bereits bei 150°C. E. Kollmann (14) nimmt an, daß der von ihm bei 150 bis 160°C beobachtete exotherme Vorgang auf einer physikalisch-chemischen Umwandlung der Mikrostruktur des Holzes beruht („Mikroexothermie“). Der als „makroexothermer“ Punkt bezeichnete Beginn einer deutlichen Wärmeentwicklung hängt sowohl von der umgebenden Atmosphäre als auch z. T. von der Erwärmungsdauer ab. In Sauerstoff und bei langsamer Erwärmung liegt er mit 216°C am niedrigsten, unter anderen Bedingungen kann er dagegen erst bei 280°C auftreten.

Um den Verlauf der thermischen Zersetzung von Holz zu untersuchen, erscheint die Methode der Differentialthermoanalyse (DTA) in besonderem Maße geeignet, jedoch ist sie erst in neuester Zeit für diesen Zweck häufiger herangezogen worden. Die Ergebnisse einiger älterer Arbeiten sind wenig überzeugend (11, 15). Aufschlußreicher sind die von W. N. Sergejewa und A. J. Waiwad (16) aufgenommenen DTA-Kurven, obwohl auch sie nicht restlos befriedigen. Bei Birkenholz werden drei exotherme Reaktionen aufgezeichnet, von denen die erste bei etwa 259°C beginnt und ein Maximum bei 411°C erreicht. Die Maxima der beiden anderen Reaktionen liegen bei 532 und 639°C. W. N. Sergejewa und A. J. Waiwad vermuteten, daß jedem der drei „peaks“ eine bestimmte Holzkomponente zuzuordnen sei. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu

prüfen, dehnten sie die Untersuchungen auch auf Holo-cellulose, Cellulose, Xylan und Lignin aus. Die erhaltenen Thermogramme scheinen ihre Ansicht zu bestätigen. Allerdings sind die Kurven im allgemeinen wenig differenziert und ihre Auswertung bereitet einige Schwierigkeiten.

In den von C. A. Isschakow [17] aufgenommenen Thermogrammen verschiedener Hölzer sind die einzelnen „peaks“ deutlicher ausgeprägt. Die Reaktionsmaxima treten aber, verglichen mit den von W. N. Sergejew und A. J. Waiwad gefundenen Werten, bei etwas niedrigeren Temperaturen auf.

Daß sich bei der thermischen Zersetzung von Holz drei getrennte exotherme Reaktionen abspielen, geht auch aus Untersuchungen von R. Keylwerth und N. Christoph [18] hervor. Die DTA-Kurven aller Holzarten, die geprüft wurden, besitzen einen ähnlichen Verlauf; Unterschiede bestehen nur in der Lage und Intensität der Reaktionsmaxima. Als mittlere Temperatur der drei Scheitelwerte werden 330 °C, 440 °C und 560 °C angegeben.

I. A. Bregger [19] und I. A. Bregger und W. L. Whitehead [20] führten DTA-Untersuchungen an Cellulose und verschiedenen Ligninpräparaten durch. Bei Cellulose wurde ein stark endothermer „peak“ bei 400 °C beobachtet, bei den Ligninpräparaten ein exothermes Reaktionsmaximum bei 425 °C.

Über entsprechende Untersuchungen des Forest Products Laboratory in Madison berichtet H. W. Eickner [80]. Geprüft wurde das Verhalten von Holz und einzelnen Holzkomponenten sowie der Einfluß anorganischer Substanzen auf den thermischen Zersetzungsablauf. Die meisten Versuche wurden in einem inerten Medium (Stickstoff) ausgeführt. Die Arbeiten sind deshalb besonders aufschlußreich, da nebeneinander die Methode der dynamischen Thermogravimetrie und der Differential-Thermoanalyse angewendet wurden und somit ein Vergleich beider Verfahren möglich ist. Folgende Ergebnisse wurden erhalten. In den thermogravimetrischen Kurven von Holz macht sich ein Gewichtsverlust etwa ab 220 °C bemerkbar; die Abbaugeschwindigkeit ist allerdings zunächst nur gering und erreicht erst zwischen 340 bis 350 °C ein Maximum. Bei den DTA-Untersuchungen tritt im gleichen Temperaturbereich ein exothermer peak auf; ein zweiter peak liegt bei 440 °C. Im Gegensatz dazu ist bereits ab 400 °C kaum noch eine Gewichtsabnahme festzustellen. Das gleiche trifft auch für Cellulose zu; etwa 80% des gesamten Substanzverlustes tritt im Verlauf eines endothermen Abbauvorgangs ein, der sein Maximum bei 350 °C erreicht. Nach Einsetzen der exothermen Reaktion (Maximum bei 450 °C) ist die Gewichtsabnahme nur noch gering. Die DTA-Kurve von Lignin schließlich weist lediglich einen flach verlaufenden exothermen peak bei 420 °C auf. Entgegen der Erwartung beginnt die Gewichtsabnahme bereits bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur (210 bis 220 °C), verläuft insgesamt aber nur langsam und erreicht bei 600 °C erst 50%. Bei gleicher Temperatur ist Holz unter den angewendeten Bedingungen bis auf 25%, Cellulose bis auf 10% abgebaut. Auf den Teil der Versuche, der sich mit dem Einfluß anorganischer Substanzen auf den Zersetzungsablauf befaßt, soll in einer späteren Mitteilung eingegangen werden.

Die von R. Domanský und F. Rendoš [81] aufgenommenen DTA-Kurven unterscheiden sich grundlegend von den zuletzt beschriebenen Thermogrammen. Die einzelnen peaks treten allgemein bei erheblich niedrigeren Temperaturen auf. Bei Holz wird außerdem im wesentlichen nur ein, allerdings stark ausgeprägter, exothermer Abbauvorgang (Maximum bei 270 °C) aufgezeichnet; eine

schwach exotherme Reaktion schließt sich zwischen 370 und 390 °C an. Völlig abweichend ist der Verlauf der DTA-Kurve von Cellulose. Der thermische Abbau wird durch einen exothermen Vorgang eingeleitet, der sein Maximum bei 310 °C erreicht, dann aber sehr schnell in eine stark endotherme Reaktion mit einem Maximum bei 336 °C übergeht. Der Kurvenverlauf ist also gerade umgekehrt wie in den von H. W. Eickner aufgenommenen Thermogrammen. Auch bei den verschiedenen Ligninpräparaten, die geprüft wurden, tritt das Maximum der Wärmeentwicklung bereits bei erstaunlich niedrigen Temperaturen auf (256 bis 309 °C). Im Gegensatz zu anderen Untersuchungen lassen die Thermogramme noch einen zweiten exothermen peak erkennen, der ein schwaches Maximum bei etwa 400 °C besitzt. Bei den Hemicellulosen ergeben sich etwas unterschiedliche Kurven, je nachdem aus welcher Holzart die einzelnen Proben hergestellt wurden. Buchen-Hemicellulose z. B. weist ein exothermes Maximum bei 252 °C, Ahorn-Hemicellulose ein solches erst bei 286 °C auf. Bei allen Proben beginnt die thermische Zersetzung etwa ab 180 °C. Aus den Versuchsergebnissen wird der Schluß gezogen, daß die Hemicellulosen der thermisch instabilste Bestandteil des Holzes sind.

Auch chemische Untersuchungen lassen die unterschiedliche thermische Stabilität der drei Holzkomponenten erkennen. Danach werden zunächst die Hemicellulosen, vor allem die Pentosane (zwischen 200 und 260 °C), dann Cellulose (zwischen 240 und 350 °C) und zuletzt Lignin (zwischen 280 und 500 °C) abgebaut [1, 21 bis 25]. So stellen R. W. Merritt und A. A. White [23] fest, daß sich bei der Erwärmung von Holz auf 210 °C der Pentosan-gehalt wesentlich schneller verringert als der Cellulose-gehalt. Auf Grund von DTA-Untersuchungen ist aber damit zu rechnen, daß bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen auch eine exotherm verlaufende Umwandlung des Lignins stattfindet.

Einfluß der Erwärmungsdauer

Wird die Temperatur während der Abbauprobe konstant gehalten, so zeigt sich, daß sich die Abbaugeschwindigkeit mit der Dauer der Erwärmung ändert. Sie steigt anfangs sehr schnell bis zu einem Maximum an, um dann wieder bis zum Eintritt vollständiger Verkohlung nach einer logarithmischen Funktion abzufallen [1, 2, 4]. Gleichzeitig ändert sich auch die Zusammensetzung der flüchtigen Abbauprodukte [9, 10]; z. B. ist bei der Vakuumdestillation von Cellulose der Anteil an Wasser zu Beginn größer als gegen Ende der Erwärmung. Das gleiche trifft auch für CO₂ zu, nicht aber für die übergehenden Teerprodukte, deren Anteil mit der Zeit ansteigt [4].

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß nach Untersuchungen von W. A. Kargin und Mitarbeitern [26] sowie O. P. Golowa [27] der Polymerisationsgrad der Cellulose bei Erwärmung auf 300 °C innerhalb 8 bis 10 min auf 200 absinkt, dann aber längere Zeit konstant bleibt, obwohl die Cellulosemenge ständig weiter abnimmt. Die gleiche Beobachtung machte W. D. Major [28], der Cellulose auf 170 °C erwärmte und den Gehalt an Carboxyl- und Carboxylgruppen sowie den Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von der Erwärmungsdauer bestimmte. Auch in diesem Fall sank der DP-Wert der Cellulose längere Zeit nicht unter 200, während die Oxydationsreaktionen mit gleichbleibender Geschwindigkeit weiterliefen.

Einfluß des umgebenden Mediums

Der Verlauf der thermischen Zersetzung wird weitgehend von der Art des umgebenden Mediums bestimmt.

Im wesentlichen lassen sich vier Möglichkeiten unterscheiden. Die Erwärmung kann erfolgen

1. in Wasser oder Wasserdampf,
2. in Gegenwart von Sauerstoff,
3. in einem inerten Medium,
4. in Vakuum.

Auf den ersten Fall, der Erwärmung in Wasser oder Wasserdampf, soll hier nicht näher eingegangen werden, obwohl auch bei einer trockenen Erwärmung Hydrolysevorgänge nicht völlig ausgeschlossen werden können, da fortlaufend beträchtliche Mengen Wasser und Säuren abgespalten werden. Mit diesen Vorgängen ist um so eher zu rechnen, je langsamer die hydrolytisch wirkenden Abbauprodukte aus dem Reaktionstaum abgeleitet werden. Tatsächlich wurde eine wesentlich höhere Abbaugeschwindigkeit festgestellt, wenn die Versuche in einem geschlossenen Gefäß durchgeführt wurden [11].

In Gegenwart von Sauerstoff finden außer rein thermisch bedingten Abbauprozessen auch Oxydationsreaktionen statt; so steigt der Carboxyl- und Carbonylgehalt von Cellulose bei längerem Erwärmen in Luft stark an, während er in Stickstoff konstant bleibt oder nur wenig zunimmt [9, 28, 29]. Außerdem werden in Luft größere Mengen CO_2 und CO entwickelt, in Stickstoff dagegen nur sehr wenig CO und fast kein CO_2 . Der gleiche Unterschied besteht auch in der Geschwindigkeit, mit der Konstitutionswasser abgespalten wird [28].

Über die Frage, inwieweit der Luftsauerstoff die Depolymerisation der Cellulose beschleunigt, sind die Meinungen geteilt. M. Demus [30] stellte bei der Erwärmung von Viskoseroyon auf 150°C fest, daß die Viskositätsabnahme in Luft kaum merklich größer ist als in Stickstoff. Im Gegensatz dazu beobachteten H. Staudinger und J. Jurisch [31], daß der Polymerisationsgrad beim Erwärmen in Luft (85 bis 150°C) wesentlich schneller absinkt, als wenn die Erwärmung im Vakuum erfolgt. Zu dem gleichen Ergebnis kommt W. D. Major [28].

Die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs auf Cellulose äußert sich auch in einer erhöhten Gewichtsabnahme [6, 28, 29]. R. C. Waller, K. C. Bass und W. E. Roseveare [29] nehmen an, daß infolge der Bildung neuer Carboxyl- und Carbonylgruppen zusätzliche Angriffspunkte entstehen und die thermische Stabilität dadurch herabgesetzt wird.

Entsprechende Untersuchungen an Holz haben R. L. Mitchell, R. M. Seborg und M. A. Milletti [1] durchgeführt. Sie bestimmten die Menge an flüchtigen Abbauprodukten, die einerseits bei Erwärmung in Luft, andererseits bei Erwärmung in Stickstoff entstehen; die Versuchstemperatur betrug 300°C. In N_2 -Atmosphäre setzt der thermische Abbau später ein als in Luft, verläuft aber dann mit etwas größerer Geschwindigkeit; die Abbaukurven sind nahezu identisch, nur zeitlich etwas verschoben. Nach etwa 2½ bis 3 Stunden verlangsamt sich die Abbaugeschwindigkeit sehr stark. Gleichzeitig verringert sich der Abstand zwischen beiden Kurven so weit, daß kaum noch ein Unterschied im Zersetzungsgrad festzustellen ist. Erst wenn die Erwärmung weiter fortgeführt wird, macht sich wieder ein starker Einfluß des Luftsauerstoffs bemerkbar.

Die Anwendung von Vakuum bietet zweierlei Vorteile: erstens ist eine Oxydation durch Luftsauerstoff ausgeschlossen, zweitens werden die Abbauprodukte schneller aus der heißen Reaktionszone entfernt und dadurch die Möglichkeit einer sekundären Zersetzung weitgehend ausgeschaltet. Es ist deshalb zu erwarten, daß in dem Vakuum-

destillat größere Mengen primärer Abbauprodukte enthalten sind.

Über die thermische Zersetzung von Holz im Vakuum liegen verschiedene Untersuchungen vor. Im Vergleich zu entsprechenden Versuchen in Luft steigt die Ausbeute an teerartigen Produkten auf etwa das Doppelte an, während sich der Kohlerückstand um die Hälfte verringert [32, 33, 34]. Bei der Vakuumdestillation von Lignin werden dagegen etwa die gleichen Mengen an Kohle bzw. Destillat gebildet wie unter normalem Druck; dabei ist die Kohlausbeute mit 48 bis 66%, um ein Mehrfaches größer als bei Cellulose, die Menge des teerartigen Destillats (13 bis 23%) aber wesentlich geringer [33, 35 bis 38]; z. T. mag dies darauf zurückzuführen sein, daß bei den Versuchen meist Säurelignine verwendet wurden, von denen man annimmt, daß sie höher kondensiert sind als natives Lignin [39].

Nach Untersuchungen von A. Bailey [40] beginnen bei der thermischen Zersetzung von Lignin im Hochvakuum (etwa 10^{-5} Torr) bereits unterhalb 220°C Abbauprodukte überzudestillieren. Da sich die Temperaturmeßstelle bei der benutzten Versuchsanordnung jedoch in beträchtlichem Abstand vom Probenmaterial befand, ist es sehr fraglich, ob der angegebene Wert der tatsächlichen Probetemperatur entspricht.

Zu einem interessanten Ergebnis hat die Vakuumdestillation von Cellulose geführt. A. Pictet und J. Sarasin [1] erwärmten Baumwolle bei 12 Torr auf 200 bis 300°C und stellten fest, daß das Destillat etwa 30% (auf Ausgangsmaterial bezogen) einer optisch aktiven Substanz enthielt, die sie als Lävoglucosan identifizierten. Durch Verbesserung der Versuchsanordnung konnte H. J. Venn [42] die Ausbeute auf etwa 50%, eine russische Forschergruppe [43] auf maximal 65% erhöhen. Über den Reaktionsmechanismus, der zur Bildung des Lävoglucosans führt, bestehen verschiedene Anschauungen, auf die später näher eingegangen werden soll.

S. L. Madorsky, V. E. Hart und S. Straus [4] wendeten bei ihren Versuchen ein Vakuum von 10^{-3} Torr an. Außer einer Teerfraktion, die hauptsächlich aus Lävoglucosan bestand, wurden als weitere Spaltprodukte H_2O , CO_2 und CO erhalten. Von den flüchtigen Abbauprodukten (70% des Ausgangsmaterials) waren 65% Teer, 27% H_2O , 6% CO_2 und 2% CO .

Thermische Abbauprodukte

Die Zahl der Abbauprodukte, die bei der trockenen Destillation von Holz entstehen, ist außerordentlich groß. A. W. Goss [45] verzeichnet 213 Substanzen, die bisher aus dem Holzdestillat isoliert werden konnten. Bei den meisten von ihnen handelt es sich um sekundäre Zersetzungsprodukte, die nicht mehr erkennen lassen, aus welchen Holzkomponenten und über welche Reaktionsstufen sie entstanden sind. Versuche, die primären Abbauprodukte zu erfassen, haben nur bei Cellulose zu einem größeren Erfolg geführt; jedoch sind auch hier noch einige Fragen offengeblieben. Weitgehende Unklarheit herrscht noch über den Zersetzungsmechanismus von Lignin und Hemicellulose. Eine Aufklärung wird in diesem Fall dadurch erschwert, daß die chemische Struktur der beiden Holzkomponenten noch nicht in allen Einzelheiten bekannt ist. Im wesentlichen ist man auf Vermutungen angewiesen, wobei vor allem die Tatsache, daß einige Abbauprodukte noch in enger Beziehung zu den Grundbausteinen beider Substanzen stehen, wichtige Hinweise gibt.

Im einzelnen bestehen über die chemischen Vorgänge, die sich bei der thermischen Zersetzung der drei Holzkomponenten abspielen, folgende Vorstellungen.

Abbauprodukte der Hemicellulose

Der als Hemicellulose oder Holzpolyosen bezeichnete Bestandteil des Holzes stellt keine einheitliche Substanz dar, sondern ist ein Gemisch mehrerer, unterschiedlich aufgebauter Polysaccharide. Bei den Angiospermen kommt vor allem ein stark verzweigtes 4-O-Methylglucuronoxylan vor, in geringeren Mengen auch ein Glucomanan vorwiegend linearen Aufbaus. Bei den Gymnospermen überwiegt das zuletzt genannte Polysaccharid, während ersteres nur in geringeren Mengen auftritt [46]. Daneben konnte eine größere Zahl weiterer Holzpolyosen nachgewiesen werden. Nicht völlig geklärt ist die Stellung der Acetylgruppen, die bis zu 7% der Holzsubstanz ausmachen. Wahrscheinlich sind sie überwiegend an das C₃-Atom der Xyloseeinheiten gebunden.

Infolge des unterschiedlichen Aufbaus der einzelnen Holzpolyosen ist nicht zu erwarten, daß die thermische Zersetzung der „Hemicellulose“ einen einheitlichen Verlauf nimmt und zur Bildung gleicher Abbauprodukte führt. Untersuchungen sind in dieser Hinsicht jedoch nur selten durchgeführt worden. E. Heuser und A. Scherer [44] erwärmten Xylan im Vakuum (1 Torr) auf 300°C und fanden in dem sirupartigen Destillat eine kristallisierte Substanz der Zusammensetzung C₅H₆O₃, die nicht näher identifiziert wurde. Möglicherweise handelt es sich um ein Anhydrid der Xylose.

Da die Pentosane beim Erwärmen mit verdünnter Mineralsäure nahezu quantitativ in Furfurol umgewandelt werden, ist verschiedentlich die Vermutung geäußert worden, daß auch bei der trockenen Destillation Furfurol als Hauptabbauprodukt entsteht. E. Heuser und A. Scherer [44] erhielten jedoch nur etwa 6% Furfurol, als sie Xylan bei Atmosphärendruck erhitzten. Die geringe Ausbeute ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß Furfurol bei höheren Temperaturen instabil ist und sich weiter zersetzt oder mit anderen reaktionsfähigen Abbauprodukten zu stabileren, hochmolekularen Körpern kondensiert. A. W. Goos [45] hält es für wahrscheinlicher, daß die Bildung von Furanderivaten nur eine untergeordnete Rolle spielt und andere Abbaureaktionen bevorzugt werden. Weder die eine noch die andere Annahme konnte bisher bewiesen werden. Das im Holzdestillat auftretende Furfurol dürfte nur zum Teil aus den Pentosanen entstanden sein, ein nicht unbeträchtlicher Teil dagegen aus den Hexosanen und der Cellulose. Daß bei der thermischen Zersetzung von Cellulose neben Oxymethylfurfurol auch Furfurol gebildet wird, konnte mehrfach nachgewiesen werden [22, 47]. E. Heuser [48] vermutet, daß Furfurol vor allem bei dem Zerfall von Oxycellulosen entsteht. Es ist aber auch möglich, daß zunächst Oxymethylfurfurol gebildet wird, das dann unter Abspaltung der —CH₂OH-Gruppe in Furfurol übergeht [49].

Durch Zersetzung von Oxymethylfurfurol kann weiterhin Lävulinsäure entstehen. Die Reaktion verläuft unter Anlagerung von 2 Mol H₂O und Abspaltung von 1 Mol Ameisensäure. Reduktion von Lävulinsäure führt zur Bildung von Oxvaleriansäure, die sich leicht in das γ -Lacton umlagert. Sowohl Lävulinsäure als auch γ -Valerolacton konnten aus dem Holzdestillat isoliert werden [45, 49, 50].

Die in dem Holzdestillat ebenfalls vorkommende Brenzschleimsäure ist vermutlich durch Oxydation von Furfurol oder aus Galaktose über Schleimsäure als Zwischenprodukt entstanden. Decarboxylierung von Brenzschleimsäure führt zur Bildung von Furan [49].

Der größte Teil der Essigsäure, die bei der Pyrolyse von Holz gebildet wird, entstammt den Acetylgruppen, deren Anteil in Nadelhölzern 1 bis 2%, in Laubhölzern der ge-

mäßigten Zone 5 bis 7% beträgt. So erhielt z. B. S. S. Jermolajewa [51] aus Birkenholz, dessen Acetylgruppen durch Extraktion mit 4%iger Sodalösung nahezu vollständig abgespalten worden waren, nur 1,30% Essigsäure, gegenüber 6,38% aus unbehandeltem Birkenholz. Die entsprechenden Werte für Kiefernholz waren 1,27% bzw. 2,53%. Die Tatsache, daß unbehandeltes Kiefernholz weniger Essigsäure ergab als unbehandeltes Birkenholz, ist auf den unterschiedlichen Acetylgruppengehalt beider Holzarten zurückzuführen. K. Minami und Mitarbeiter [52, 53], die bei der Untersuchung verschiedener ostasiatischer Hölzer zu ähnlichen Ergebnissen kamen, dehnten die Versuche auch auf Holocellulose und Cross- und Bevan-Cellulose aus. Dabei zeigte sich, daß ebenso wie bei Holz die Essigsäureausbeute stark abnimmt, wenn die Proben vor der thermischen Zersetzung desacetyliert werden.

Über die Frage, ob die Acetylgruppen ausschließlich an Holzpolyosen gebunden sind, oder ob auch andere Holzkomponenten Acetylgruppen besitzen, bestehen unterschiedliche Ansichten. J. K. N. Jones und J. E. Wise [54] kommen auf Grund von Versuchen, bei denen Holz und acetylarme Hemicellulosepräparate einer Perjodatoxydation unterworfen wurden, zu dem Schluß, daß die Acetylgruppen überwiegend an Hemicellulose gebunden sind. K. Minami [55] hält die Beweisführung für nicht stichhaltig und nimmt im Gegensatz dazu an, daß bei Laubhölzern nur die Hälfte der Acetylgruppen in der Hemicellulosekomponente vorkommt, der Rest dagegen hauptsächlich an Cellulose gebunden ist. Bei Nadelhölzern ist der an die Holzpolyosen gebundene Anteil offenbar noch geringer.

Das in dem Holzdestillat auftretende Methanol soll nach älteren Anschauungen ausschließlich den Methoxygruppen des Lignins entstammen [10]. Für die Richtigkeit dieser Ansicht scheint zu sprechen, daß bei der thermischen Zersetzung von Cellulose kein Methanol entwickelt wird und daß die Methanolausbeute bei Laubhölzern etwa doppelt so hoch ist wie bei Nadelhölzern [10, 21, 49]. Neuere Untersuchungen haben aber ergeben, daß bis zu 16% der im Holz vorhandenen Methoxygruppen an Polysaccharide gebunden sind [56]. Da diese Methoxygruppen vermutlich leichter abgespalten werden als die Methoxygruppen des Lignins, ist anzunehmen, daß zumindest ein Teil des gebildeten Methanols dem Hemicelluloseanteil entstammt.

In Bild 1 sind die Abbaureaktionen, die bei der thermischen Zersetzung von Holzpolyosen vermutlich stattfinden, noch einmal zusammenfassend dargestellt. Bei dem Mangel an ausreichendem Versuchsmaterial ist die Übersicht zwangsläufig lückenhaft.

Abbauprodukte der Cellulose

Das interessanteste thermische Abbauprodukt der Cellulose stellt das Lävoglucosan dar. Die Beobachtung, daß größere Mengen dieses Zuckeranhydrids bei der Vakuumdestillation von Cellulose und Stärke gebildet werden, geht auf Untersuchungen von A. Pictet und J. Sarasin [41] zurück. Obwohl damals weder die Konstitution der Cellulose noch die des Lävoglucosans genau bekannt war, nahmen beide Forscher bereits an, daß das Lävoglucosan durch Aufspaltung der glucosidischen Sauerstoffbrücken unter Bildung eines zweiten innermolekularen Sauerstoffringes entsteht. Diese Ansicht bestätigte sich, als E. L. Jackson und C. S. Hudson [57] die Konstitution des Lävoglucosans endgültig aufklären konnten. Strittig blieb aber weiterhin, über welche Zwischenstufen die Bildung des Lävoglucosans verläuft. Verschiedentlich

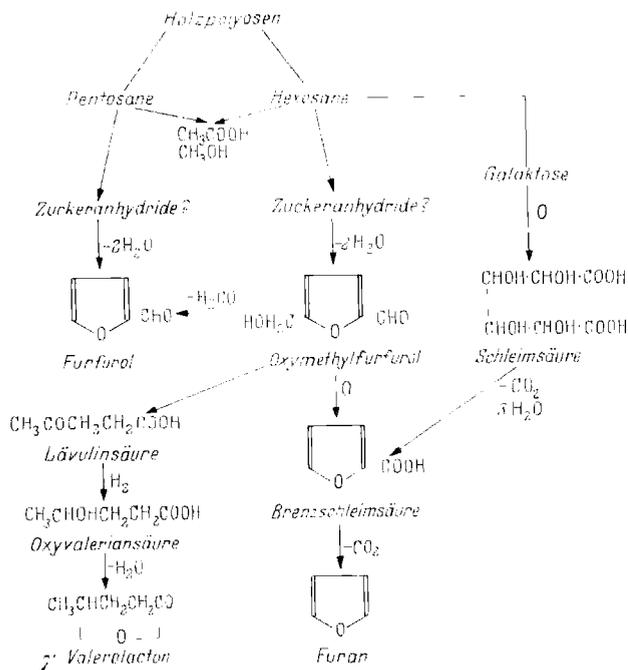


Bild 1. Abbaureaktionen bei der thermischen Zersetzung von Holzpolyosen.

wurde die Anschauung vertreten, daß durch hydrolytische Spaltung der glycosidischen Bindungen zunächst Glucose entsteht, die dann unter Wasserabspaltung in Lävoglucosan übergeht (58 bis 60) (Bild 2, I). Als Beweis wurde angeführt, daß auch bei der Vakuumdestillation von β -Glucose größere Mengen des Zuckeranhydrids gebildet werden; nähere Angaben über Ausbeute und angewandte Analysemethoden fehlen jedoch. Bei neueren Untersuchungen erhielten O. P. Golowa und Mitarbeiter (61) aus β -D-Glucose nur 5,6% Lävoglucosan, aus Cellulose nur 3 bis 4%, während Cellulose 50 bis 60% ergab.

C. M. McCloskey und G. H. Coleman (62) stellten eingehende Betrachtungen über den Reaktionsmechanismus an, der der Bildung von Lävoglucosan aus Phenyl- β -D-Glycosiden und Trimethylglycosylammonium-Verbindungen zugrunde liegt. Sie kamen zu dem Schluß, daß in

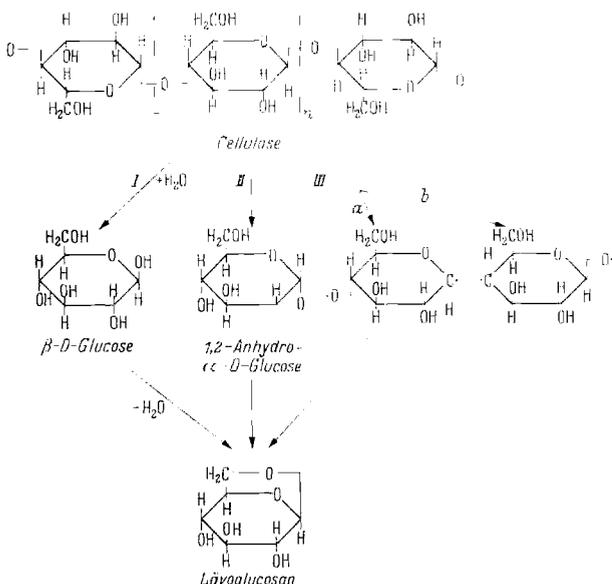


Bild 2. Theorien über die Lävoglucosanbildung aus Cellulose. I Nach P. Karrer [48]; II Nach C. M. McCloskey und G. H. Coleman [62]; III Nach A. M. Pachomow [64].

erster Stufe ein Äthlenoxydring zwischen den C-Atomen 1 und 2 entsteht (Bild 2, II). Da die Reaktion mit einer Walden'schen Umkehrung verbunden ist, kann sich nur dann ein 1,2-Anhydriering bilden, wenn sich das Aglykon und das Hydroxyl am C-Atom 2 in trans-Stellung befinden. Da auch die Aufspaltung des Äthlenoxydrings von einer Walden'schen Umkehrung begleitet ist, muß außerdem die primäre Hydroxylgruppe in trans-Stellung zum Äthlenoxydriering stehen. Die Bildung des 1,6-Anhydrids ist demnach an eine bestimmte Konfiguration gebunden, die nur bei einigen Glycosiden gegeben ist. Bei Cellulose sind zwar alle Voraussetzungen erfüllt, jedoch dürfte hier die Reaktion einen anderen Verlauf nehmen, da auch in Fällen, bei denen die Hydroxylgruppe des C-Atoms 2 methyliert ist, ein Anhydrid gebildet wird [63].

Reaktion II setzt außerdem voraus, daß die Spaltung zwischen dem C-1-Atom und dem glycosidischen Sauerstoff erfolgt; wird dagegen die Bindung zwischen dem C-4-Atom und dem Sauerstoff gesprengt, so ist eine Lävoglucosanbildung ausgeschlossen.

Nach Ansicht von A. M. Pachomow (64) entstehen bei der thermischen Zersetzung von Cellulose durch Sprengung der glycosidischen 1,4-Bindungen mono- und bifunktionelle Radikale, die sich dann unter Bildung von Lävoglucosan stabilisieren (Bild 2, III). Normalerweise wird die Brückenbildung zwischen dem C-Atom 1 und dem C-Atom 6 bevorzugt; ist jedoch die Hydroxylgruppe des C₆-Atoms blockiert, wie z. B. bei der 2,3,6-Trimethylcellulose, so kann auch ein 1,4-Ring entstehen (63).

Daß der Zersetzungsverlauf weitgehend von der übermolekularen Struktur der Cellulose bestimmt wird, geht aus verschiedenen Untersuchungen hervor. O. P. Golowa und Mitarbeiter (43) stellten fest, daß aus Hydratcellulose wesentlich weniger Lävoglucosan gebildet wird als aus nativer Baumwollcellulose. Offenbar besteht zwischen der Lävoglucosanausbeute und der Packungsdichte der Cellulose ein unmittelbarer Zusammenhang; je lockerer das Cellulosegefüge ist, umso mehr werden andere Abbaureaktionen begünstigt (26). Um Unterschiede in der Packungsdichte zu erfassen, hat sich die Röntgenstrukturanalyse als unzureichend erwiesen. Ein geeignetes Maß der Packungsdichte stellen die Hydrolysierbarkeit und die Sorptionsfähigkeit der jeweiligen Celluloseprobe dar. Einen Überblick über die Lävoglucosanausbeute, die bei der Vakuumdestillation verschiedener Cellulosederivate erhalten wurde, gibt Tabelle 1.

Tabelle 1. Lävoglucosanausbeute verschiedener Cellulosepräparate bei der thermischen Zersetzung im Vakuum. (Nach O. P. Golowa u. Mitarb. [43].)

Nr. des Präparates	Probematerial	DP	Hydrolysefaktor	Ausbeute an Lävoglucosan
1	Baumwollcellulose gereinigt	1000	5,21	60...63%
2	Cellulose aus Cuoxam ausgefällt	1000	10,76	14...15%
3	Baumwollcellulose mercerisiert mit 10%ig. NaOH bei 0°C 1 Stunde	1200	9,55	36...37%
4	Viskosefaser (Stapel-faser) wenig orientiert	380	23,5	4,0...4,5%
5	Viskosecord, stark orientiert	400	23,2	4,8...5,0%

Die naheliegende Vermutung, daß die geringere Lävoglucosanausbeute der Präparate 4 und 5 auf deren niedrigen Polymerisationsgrad zurückzuführen ist, hat sich nicht bestätigt. O. P. Golowa und Mitarbeiter [61, 65] untersuchten Cellulose verschiedenen Polymerisationsgrades (DP 150 bis 1000) und stellten keinen wesentlichen Unterschied in der Lävoglucosanausbeute fest.

Aufschlußreich sind in dieser Hinsicht auch Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf der Lävoglucosanbildung [26, 27]. Beim Erwärmen nativer Cellulose auf 300°C sinkt der Polymerisationsgrad innerhalb der ersten 8 bis 10 min auf einen DP-Wert von 200 ab, unabhängig vom Ausgangswert. Zu diesem Zeitpunkt haben sich 4 bis 8% der Cellulose zersetzt, aber nur 5 bis 10% davon sind in Lävoglucosan umgewandelt worden. Die Hauptmenge des Lävoglucosans wird in den nächsten 30 min gebildet. Während dieser Zeit bleibt der Polymerisationsgrad konstant; die Sorptionsfähigkeit, die im umgekehrten Verhältnis zur Packungsdichte steht, nimmt dagegen innerhalb der ersten 20 min merklich ab. Diese Beobachtungen lassen sich folgendermaßen deuten [26, 27]. Zunächst werden die amorphen Bereiche angegriffen und rasch zerstört; dabei sinkt der Polymerisationsgrad auf einen Wert von 200 ab. Die weitere Aufspaltung der Kettenmoleküle wird durch die zahlreich vorhandenen Wasserstoffbrücken stark behindert und bleibt zunächst auf die Oberfläche der geordneten Bereiche beschränkt. Ein Angriff auf die im Inneren gelegenen Moleküle kann erst erfolgen, nachdem die äußeren Schichten zerstört sind. Der Abbauvorgang wird durch Sprengung einer glucosidischen Bindung eingeleitet. Die beiden Kettenbruchstücke besitzen radikalische Endglieder, die unbeständig sind und leicht unter Stabilisierung zu Lävoglucosan abgespalten werden. Da hierbei erneut radikalische Endgruppen entstehen, schreitet der Abbau in Art einer Kettenreaktion so lange fort, bis die gesamte Cellulosekette zerfallen ist.

Die Ausbeute an Lävoglucosan ist anscheinend auch in hohem Maße von dem Reinheitsgrad der Cellulose abhängig. H. J. D. Venn [66] konnte bei der Vakuumdestillation von Rohbaumwolle kein oder nur sehr wenig Lävoglucosan erhalten; wurde die Baumwolle aber vorher mit Wasser extrahiert, so stieg die Ausbeute auf 28%, nach Behandlung mit 1,5%iger NaOH und mit 1%iger HCl auf 38%.

Es hat sich gezeigt, daß auch bei der thermischen Zersetzung von Holz Lävoglucosan in größeren Mengen gebildet wird. A. v. Wacek und H. Wagner [50] fanden in der wasserlöslichen Fraktion eines technischen Buchenholztees etwa 25% Lävoglucosan. I. Mutti und A. Montalti [67] erhielten bei der Vakuumdestillation von Buchen- und Tannenholz rd. 2,7% dieses Zuckeranhydrids.

Außer Lävoglucosan sind in dem Vakuumdestillat der Cellulose auch geringe Mengen seines rechtsdrehenden Isomeren, der 1,6-Anhydroglucofuranose enthalten. O. P. Golowa und Mitarbeiter [68] konnten diesen Zuckeranhydrid in einer Ausbeute von etwa 3% (auf Ausgangsmaterial bezogen) isolieren.

Auch unter den günstigsten Bedingungen wird offenbar nur ein Teil der Cellulose in Lävoglucosan umgewandelt. Maximal konnte bisher eine Ausbeute von 60 bis 63% erzielt werden [43]. Der Rest wird zu den verschiedensten Produkten abgebaut; außer 5 bis 10% eines kohleartigen Rückstandes sind es vor allem Wasser (18 bis 20%), CO₂ (3 bis 5%) und CO (1 bis 2%), die gebildet werden [4]. Die Möglichkeit, daß ein Teil davon durch sekundäre Zersetzung des Lävoglucosans entstanden ist, kann nicht

völlig ausgeschlossen werden, jedoch hat sich gezeigt, daß unter gleichen Versuchsbedingungen das Lävoglucosan nahezu unzersetzt destilliert werden kann [61]. Es ist deshalb anzunehmen, daß die thermische Zersetzung von Cellulose nicht nur in Richtung einer Lävoglucosanbildung verläuft, sondern daß daneben auch andere Abbaureaktionen eine Rolle spielen. Die beträchtliche Menge Wasser, die auch bei einer Vakuumdestillation entwickelt wird, deutet auf Dehydratationsvorgänge hin. F. L. Browne [69] nimmt an, daß durch Abspaltung von Wasser zunächst enolische Gruppen entstehen, die sich dann zu verschiedenen Ketonen isomerisieren. Ein experimenteller Beweis für diese Ansicht konnte bisher nicht erbracht werden.

Die Zahl der Abbauprodukte, die bei der trocknen Destillation von Cellulose unter Atmosphärendruck erhalten werden, ist infolge sekundärer Zersetzung wesentlich größer als bei entsprechenden Versuchen im Vakuum. Außer γ -Valerolacton und mehreren Furanderivaten, wie Oxymethylfurfurol und Furfurol, konnten die verschiedensten Substanzen nachgewiesen werden. Von besonderem Interesse ist das Auftreten aromatischer Verbindungen, vor allem von Phenolen, die einen beträchtlichen Teil des Cellulosetees ausmachen [48, 49]. In größeren Mengen kommt Phenol, daneben in Spuren Kresol und an nichtphenolischen Aromaten Toluol, Benzol und Diphenyl vor. (Nach E. Heuser [48]). Über welche Zwischenstufen diese Verbindungen entstanden sind, ist noch ungeklärt.

Abbauprodukte des Lignins

Der weitaus größte Teil der aromatischen Verbindungen, die bei der thermischen Zersetzung von Holz erhalten werden, entstammt dem Lignin. Einige dieser Verbindungen stehen noch in einem engen strukturellen Zusammenhang mit den Grundbausteinen des Ligninmoleküls. Offenbar verläuft die thermische Zersetzung des Lignins aber nicht über ein einheitliches primäres Abbauprodukt, vergleichbar der Lävoglucosanbildung aus Cellulose. Dies

Tabelle 2. Phenolische Abbauprodukte bei der thermischen Zersetzung von Nadelholzlignin.

R	Bezeichnung	Schriftumsverzeichnis
-H	Guajacol	45, 72, 73, 75-77
-CH ₃	4-Methylguajacol	73, 75
-CH ₂ -CH ₃	4-Äthylguajacol	45, 72, 73, 75
-CH=CH ₂	4-Vinylguajacol	45, 77
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	4-Propylguajacol	45, 73, 77
-CH ₂ -CH=CH ₂	Eugenol	36, 45, 76
-CH=CH-CH ₃	Isocugenol	45, 72
-CHO	Vanillin	74, 78
-COOH	Vanillinsäure	74, 78
-H	Brenzcatechin	45, 70, 72, 73, 78
-CH ₃	4-Methylbrenzcatechin	73
-CH ₂ CH ₃	4-Äthylbrenzcatechin	73
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	4-Propylbrenzcatechin	72, 73

nag z. T. darauf zurückzuführen sein, daß das Lignin nicht den gleichmäßigen Aufbau der Cellulose besitzt.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die charakteristischsten phenolischen Abbauprodukte, die bei der thermischen Zersetzung von Nadelholzlignin gebildet werden. Nicht mit aufgeführt sind diejenigen phenolischen Verbindungen, bei denen eine unmittelbare Beziehung zu den Ligninbausteinen nicht mehr zu erkennen ist, wie z. B. Phenol, Kresole und Nylenole. Aus Laubholzlignin werden, wie zu erwarten, außer den angeführten Guajacyl- und Brenzcatechinderivaten auch die entsprechenden Syringyl- und Pyrogallolverbindungen erhalten [45].

Die meisten Abbauprodukte wurden bisher mit Nadelholz-Säure- und Alkaliligninen durchgeführt. Laubholzlignine wurden dagegen nur selten untersucht. Die Ausbeute der einzelnen phenolischen Abbauprodukte hängt von den Versuchsbedingungen und vermutlich auch von der Art des Ausgangsmaterials ab. Als Beispiel sei die Zusammensetzung der phenolischen Fraktion des Destillats angeführt, das bei der thermischen Zersetzung eines Holzzytuckeringlignins unter Atmosphärendruck erhalten wurde [73].

	Anteil %		Anteil %
Phenol	9	Guajacol	27
o-Kresol	1	1-Methylguajacol	28
p-Kresol	1	4-Äthylguajacol	13
2,4-Nylenol	6	4-Propylguajacol	26

Bei den Phenylpropanderivaten handelt es sich offenbar um primäre Abbauprodukte; inwieweit dies auch für die anderen Substanzen zutrifft, muß dahingestellt bleiben. Der hohe Gehalt des Destillats an Guajacol und dessen Äthyl- und Methylderivat berechtigt aber zu der Annahme, daß primär nicht nur die Bindungen zwischen den Phenylpropanemeren, sondern gleichzeitig auch die Propylgruppe angegriffen werden.

Auf jeden Fall verläuft die thermische Zersetzung von Lignin weit weniger einheitlich als bei Cellulose; nicht nur, daß eine größere Zahl verschiedener Abbauprodukte gebildet wird, auch die Menge des Kohlerückstandes ist wesentlich höher. Im Durchschnitt werden bei der thermischen Zersetzung von Lignin unter normalem Druck 53 bis 66% Kohle erhalten [35, 73, 75]. Durch Anwendung von Vakuum kann die Ausbeute etwas herabgesetzt werden, beträgt aber immer noch 40 bis 42% [36, 77, 78]. Als Ursache der starken Kohlebildung nimmt man an, daß durch Polymerisation oder Kondensation von Ligninmolekülen oder deren reaktionsfähigen Abbauprodukten ein hochmolekulares Netzwerk entsteht, das thermisch stabil ist [45, 45, 73, 75]. Daß eine Kondensation des Lignins bereits bei Temperaturen unter 200°C stattfindet, ist nach Untersuchungen von K. Kratzl und H. Silbernagel [79] wahrscheinlich. Allerdings ist der Vernetzungsgrad nicht unmittelbar meßbar; einen gewissen Anhalt gibt die Menge an Vanillin, das aus Lignin oder ligninhaltigen Materialien bei Oxydation mit Nitrobenzol gebildet wird.

Außer den genannten Produkten entstehen bei der thermischen Zersetzung von Lignin auch größere Mengen Wasser, sowie etwas Essigsäure, Methanol, Aceton, CO₂, CO und verschiedene andere Substanzen. Die Ausbeute an Methanol ist geringer, als man auf Grund des Methoxygehaltes erwarten könnte; es entstehen nur 7 bis 10% der theoretisch möglichen Menge. Von den übrigen Methoxygruppen wird ein Teil als Methan abgespalten, ein anderer Teil ist an die phenolischen Abbauprodukte gebunden; der Rest tritt im Kohlerückstand auf oder ist nicht mehr nachweisbar [49]. Offenbar ist die Bindung zwischen Methoxygruppen und aromatischem Ring bei nicht zu hohen Tempe-

turen verhältnismäßig stabil. Beim Glühen werden auch die Methoxygruppen des Kohlerückstandes abgespalten [49].

Zusammenfassung

Bei der thermischen Zersetzung von Holz spielen sich nebeneinander die verschiedensten chemischen Vorgänge ab, von denen bisher nur ein Teil aufgeklärt werden konnte. Anhand des Schrifttums wird ein Überblick über den derzeitigen Stand der Forschung gegeben. Im ersten Teil wird der Einfluß, den Temperatur, Erwärmungsdauer und umgebendes Medium auf den Zersetzungsablauf ausüben, behandelt. Ausführlich wird auf die Ergebnisse differentialthermoanalytischer Untersuchungen eingegangen. Die Methode der Differential-Thermo-Analyse (DTA) ist in besonderem Maße geeignet, um einen Überblick über den Verlauf der thermischen Zersetzung zu gewinnen. Die bisher vorliegenden DTA-Kurven von Holz und einzelnen Holzkomponenten werden allerdings z. T. erheblich voneinander ab, so daß weitere Untersuchungen erforderlich sind. Im zweiten Teil wird der Chemismus der Abbauprozesse und die dabei entstehenden Abbauprodukte behandelt. Von den verschiedenen Holzkomponenten ist bisher nur Cellulose eingehender untersucht worden, während über die chemischen Reaktionen, die bei der Erwärmung von Lignin und Hemicellulose stattfinden, verhältnismäßig wenig bekannt ist. Als primäres Spaltprodukt der Cellulose tritt hauptsächlich Levoglucosan auf, das in einer Ausbeute bis zu 60% erhalten wird. Bei den meisten anderen Substanzen, die in dem Holzdestillat gefunden werden, dürfte es sich um sekundäre Zersetzungsprodukte handeln.

Summary

With the thermal decomposition of wood, the most different chemical reactions occur simultaneously, only part of which could so far be explained. Based on literature, a survey of the present stand of research work is given. The first part deals with the influence of temperature, duration of heating, and surrounding medium on the course of decomposition. The results of differential-thermoanalytical investigations are discussed in detail. The method of the differential-thermo analysis (DTA) is particularly well adapted to gain a survey of the course of thermal decomposition. It is, however, true that the DTA curves of wood and wood components so far present are partly greatly deviating, so that further investigations are required. In the second part, the chemical process of decomposition and the occurring derivatives are dealt with. Of the different wood components, only cellulose has so far been investigated in greater detail, whereas relatively little is known about the chemical reactions occurring when lignin and hemicellulose are heated. As primary product of decomposition of cellulose, mainly levoglucosan is found from which a yield up to 60% is obtained. Most of the other substances found in the wood distillate should probably be secondary products of decomposition.

Schrifttum

- Mitchell, R. L., R. M. Seborg und M. A. Millet: Effect of Heat on the Properties and Chemical Composition of Douglas-Fir Wood and Its Major Components. *For. Prod. J. Bd. III* (1953) H. 4, S. 38/42, 72/73. - 2. McLean, J. D.: Rate of Disintegration of Wood under Different Heating Conditions. *Proc. Am. Wood Pres. Ass. Bd. 47* (1951) S. 155/168. - 3. Stamm, A. J.: Thermal Degradation of Wood and Cellulose. *Ind. Engng. Chem. Bd. 48* (1956) S. 413/417. - 4. Madorsky, S. L., V. E. Hart und S. Straus: Pyrolysis of Cellulose in a Vacuum. *J. Res. nat. Bur. Standards Bd. 56* (1956) S. 343/354. Thermal Degradation of Cellulosic Material. *J. Res. nat. Bur. Standards Bd. 60* (1958) S. 343/349. - 5. Richter, G. A.: Accelerated Aging Tests for Determining Permanence of Papers. *Ind. Engng.*

- Chem. Bd. 26 (1934) S. 1154/1157. — 6. Farquhar, R. L. W., D. Pesant und B. A. McLaren: A Comparison of Physical, Chemical and Biochemical Methods for Measuring Changes Produced by the Heating of Cotton Cellulose. *Can. Textile J.* Bd. 73 (1956) H. 3, S. 51/56. — 7. Haas, H.: Die Trockentemperaturen — Die Trockenzeiten — Das Problem der modernen Zellwolltrocknung. *Kunstseide u. Zellwolle* Bd. 21 (1939) S. 88/90. — 8. Knecht, J.: *J. Soc. Dyers Colourists* Bd. 36 (1920) S. 195, zit. nach E. Heuser [48]. — 9. Klason, P.: Versuch einer Theorie der Trockendestillation von Holz. *J. prakt. Chem.* Bd. 90 (1914) S. 413/447. — 10. Klason, P., G. v. Heidenstam und E. Nörlin: Untersuchungen zur Holzverkohlung. I. Die trockene Destillation der Cellulose. *Z. angew. Chem.* Bd. 22 (1909) S. 1205/1214. II. Die trockene Destillation des Holzes von Kiefer, Fichte, Birke und Buche. *Z. angew. Chem.* Bd. 23 (1910) S. 1252/1257. — 11. Winter, H.: Die thermische Analyse der Verkohlung. *Brennstoff-Chem.* Bd. 7 (1926) S. 117/123. — 12. Kleeck, A. van: Preliminary Study of Ignition Temperatures of Finely Chipped Wood. Unpublished Report of US For. Prod. Lab., Project L 179, Madison, Wis., 1936, zit. nach F. L. Browne [69]. — 13. Fire Research Board: Prolonged Heating of Wood. Report, London 1948, S. 8/10, zit. nach F. L. Browne [69]. — 14. Kollmann, F.: Zur Frage des Auftretens exothermer Reaktionen bei Holz. *Holz als Roh- u. Werkstoff* Bd. 18 (1960) S. 193/200. — 15. Hollings, H. und J. W. Cobb: A Thermal Study of the Carbonization Process. *J. chem. Soc.* Bd. 107 (1915) S. 1106/1115. — 16. Sergejewa, W. N., und A. J. Waiwad: Thermographische Untersuchung des Pyrolyseprozesses von Holz und seiner Bestandteile. *Latvijas PSR Zinātņu Akad. Vēstis* Nr. 9 (86) 1954, S. 103/108. — 17. Isschakow, CH. A.: Zur Methodik der thermographischen Untersuchung von Holz. *Hydrolysen- u. holzchem. Ind. (Moskau)* Bd. 10 (1957) H. 8, S. 18/19. — 18. Keylwerth, R., und N. Christoph: Beitrag zur Untersuchung der thermischen Holzzerersetzung mittels Differential-Thermo-Analyse. *Materialprüfung* Bd. 2 (1960) H. 8, S. 281/288. — 19. Breger, I. A.: Chemical and Structural Relation of Lignin to Humic Substances. *Fuel* Bd. 30 (1951) S. 204/208. — 20. Breger, I. A., und W. L. Whitehead: Thermographic Study of the Role of Lignin in Coal Genesis. *Fuel* Bd. 30 (1951) S. 247/253. — 21. Heuser, E., und A. Brötz: Beiträge zur chemischen Natur des Laubholzes. *Papierfabr.* Bd. 23 (1925) Sonderheft S. 69/88. — 22. Hawley, L. F., und J. Wiertelak: Effekt of Mild Heat Treatment on the Chemical Composition of Wood. *Ind. Engng. Chem.* Bd. 23 (1931) S. 184/186. — 23. Merritt, R. W., und A. H. White: Partial Hydrolysis of Wood. *Ind. Engng. Chem.* Bd. 35 (1943) S. 297/301. — 24. Kudo, K., und E. Yoshida: The Decomposition Process of Wood Constituents in the Course of Carbonization. I. The Decomposition of Carbohydrate and Lignin in Mizunara (*Quercus crispula*). *J. Jap. Wood. Res. Soc.* Bd. 3 (1957) H. 4, S. 125/127. — 25. Kuriyama, A.: Studies on Carbonization Phenomena in Wood. VIII. Pyrolysis of Cellulose and Lignin in Wood. *J. Jap. Wood. Res. Soc.* Bd. 4 (1958) H. 1, S. 30/34. — 26. Gatowskaja, T. W., O. P. Golowa, R. G. Krylowa und W. A. Kargin: Untersuchung der Sorptionseigenschaften von Cellulose beim Prozeß ihres thermischen Zerfalls. *J. phys. Chem. (Moskau)* Bd. 33 (1959) S. 1418/1421. — 27. Golowa, O. P., und R. G. Krylowa: Thermischer Zerfall von Cellulose und ihre Struktur. *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* Bd. 116 (1957) S. 419/421. — 28. Major, W. D.: The Degradation of Cellulose in Oxygen and Nitrogen at High Temperatures. *Tappi* Bd. 41 (1958) S. 530/537. — 29. Waller, R. C., K. C. Bass und W. E. Roseveare: Degradation of Rayon Tire Yarn at Elevated Temperatures. *Ind. Engng. Chem.* Bd. 40 (1948) S. 138/143. — 30. Demus, M.: Über das Verhalten von Cellulose bei verschiedenen Temperaturen. *Faserforsch. u. Textiltech.* Bd. 7 (1956) S. 357/365. — Staudinger, H., und I. Jurisch: Über makromolekulare Verbindungen. 212. Mitt. Über den Polymerisationsgrad der Cellulose in Ligniten. *Papierfabr.* Bd. 37 (1939) S. 181/184. — 32. Aschau, O.: Über Holzdestillation im Vakuum. I. Mitt.: *Brennstoff-Chem.* Bd. 2 (1921) S. 273/276. II. Mitt.: Versuche mit Fichtenholz. *Brennstoff-Chem.* Bd. 4 (1923) S. 129/132. III. Mitt.: Versuche mit Kiefernholz. *Brennstoff-Chem.* Bd. 4 (1923) S. 145/147. IV. Mitt.: Versuche mit Birkenholz, sowie Besprechung der Resultate. *Brennstoff-Chem.* Bd. 4 (1923) S. 164/167. — 33. Fischer, F., und H. Tropsch: Vergleichende Vakuumdestillation von Cellulose, Lignin und entharztem Holz. In: *Über Naturprodukte Festschrift f. Max Hönlig*, 1923, S. 8/14. — Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle Bd. 7 (1925) S. 181/186. — 34. Jaquemain, R.: *Bull. Assoc. Chimistes* Bd. 54 (1937) S. 529/537, zit. nach A. W. Goos [45]. — 35. Tropsch, H.: Über die trockene Destillation von Lignin im Vakuum. *Brennstoff-Chem.* Bd. 3 (1922) S. 321/323. — 36. Pictet, A., und M. Gaulis: Sur la lignine et ses relations avec la houille. *Helv. Chim. Acta* Bd. 6 (1923) S. 627/640. — 37. Rassow, B., und P. Neumann: Über Pappelholz und Pappelholz-Lignin. *Wechbl. Papierfabr.* Jg. 1935, Sondernummer S. 25/31. — 38. Rassow, B., und P. Zickmann: Über das Willstätter-Lignin. *J. prakt. Chem.* Bd. 123 (1929) S. 189/234. — 39. Brauns, F. E.: *The Chemistry of Lignin*. New York 1952: Academic Press. Brauns, F. E., und D. A. Brauns: *The Chemistry of Lignin*, Supplement Volume. New York, London 1960: Academic Press. — 40. Bailey, A. J.: Preparation and Properties of Butanol-Lignin. *Paper Trade J.* Bd. 111 (1940) H. 6, S. 27/30. — 41. Pictet, A., und J. Sarasin: Sur la distillation de la cellulose et de l'amidon dans le vide. *Compt. rend.* Bd. 166 (1918) 38/39; Sur la distillation de la cellulose et de l'amidon sous pression réduite. *Helv. Chim. Acta* Bd. 1 (1918) S. 87/96. — 42. Venn, H. J. P.: *J. Text. Inst.* Bd. 45 (1924) S. T414/18, zit. nach A. W. Goos [45]. — 43. Golowa, O. P., A. M. Pachomow, und E. A. Andrijewskaja: Neue Angaben über den Zusammenhang zwischen der Struktur von Polysacchariden (Cellulose) und dem Verlauf der chemischen Reaktionen, die bei ihrem thermischen Abbau stattfinden. *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* Bd. 112 (1957) S. 430/432. — 44. Heuser, E., und A. Scherer: Die trockene Destillation des Nylans. *Brennstoff-Chem.* Bd. 4 (1923) S. 97/101. — 45. Goos, A. W.: The Thermal Decomposition of Wood. *Kap. 20* in: L. E. Wise und E. C. Jahn: *Wood Chemistry*, 2. Aufl., Bd. 2. New York 1952: Reinhold Publ. Corp. — 46. Timell, T. E.: The Polysaccharides of Yellow Birch (*Betula lutea*). II. The Constitution of the Main Hemicellulose. *J. Am. Chem. Soc.* Bd. 81 (1959) S. 4989/4994. Glandemans, C. P. J., und T. E. Timell: The Polysaccharides of White Birch (*Betula papyrifera*). III. Determination of Composition and Identification of 2-O-(4-O-Methyl-D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylopyranose. *J. Am. Chem. Soc.* Bd. 80 (1958) S. 941/943. — IV. The Constitution of the Hemicellulose. *J. Am. Chem. Soc.* Bd. 80 (1958) S. 1209/1213. Dutton, G. G. S., und K. Hunt: The Constitution of the Hemicellulose of Sitka Spruce (*Picea sitchensis*). I. Composition of the Hemicellulose and Identification of 2-O-(4-O-Methyl-D-glycopyranosiduronic acid)-D-xylose. *J. Am. Chem. Soc.* Bd. 80 (1958) S. 4420/4422. II. Structure of the Mannan Portion. *J. Am. Chem. Soc.* Bd. 80 (1958) S. 5097/5701. Aspina, G. O.: Structure Chemistry of the Hemicelluloses. *Advances Carbohydrate Chem.* Bd. 14 (1959) S. 429/468. Timell, T. E.: Isolation of Hardwood Glucuronans. *Svensk Papperstidn.* Bd. 63 (1960) S. 472/476. — 47. Erdmann, E., und C. Schaefer: Trockene Destillation von Cellulose. *Ber. dtsh. chem. Ges.* Bd. 43 (1910) S. 2398/2400. — 48. Heuser, E.: *The Chemistry of Cellulose*. New York 1944: John Wiley & Sons. — 49. Ponomarjewa, A. N.: Thermische Zersetzung des Holzes. Kap. 15 in: N. J. Nikitin: *Die Chemie des Holzes*. Berlin 1955, Akademie-Verlag. — 50. Wacek, A. v., und H. Wagner: Über die Bestandteile einer wasserlöslichen Fraktion des Buchenholzteers. *Österr. Chemiker-Ztg.* Bd. 40 (1937) S. 387/391, 401/409. — 51. Jermolajewa, S. S., *Z. angew. Chem. (Moskau)* Bd. 21 (1948) S. 543, zit. nach A. N. Ponomarjewa [49]. — 52. Minami, K., und K. Kawamura: Studies on Carbonization of Wood. XI. On the Source of Acetic Acid Produced in the Thermal Decomposition of the Wood of *Quercus glauca*. *J. Jap. For. Soc.* Bd. 35 (1953) S. 315/320. — 53. Minami, K., K. Kawamura und N. Oshima: On Carbonization of Wood. XVIII. Thermal Decomposition of Wood Cellulose. *J. Jap. For. Soc.* Bd. 40 (1958) S. 68/79. — 54. Jones, J. K. N., und L. E. Wise: The Hemicelluloses Present in Aspen Wood (*Populus tremuloides*). *J. Chem. Soc.* Jg. 1962, S. 2750/2756. — 55. Minami, K.: On Carbonization of Wood. XVI. On the Bondings of Hemicellulose with Other Constituents of Wood. *J. Jap. For. Soc.* Bd. 40 (1958) S. 16/26. — 56. Freeman, R. D., und F. C. Peterson: Proximate Analysis of the Heartwood and Sapwood of Some American Hardwoods. *Ind. Engng. Chem., Anal. Ed.* Bd. 13 (1941) S. 803/805. — 57. Jackson, E. L., und C. S. Hudson: The Cleavage of the Carbon Chain of Levoglucosan by Oxidation with Periofic Acid. *J. Am. Chem. Soc.* Bd. 62 (1940) S. 958/964. — 58. Karrer, P.: Glucoside VI. Beitrag zur Konstitution und Konfiguration der Glucoside. *Helv. Chim. Acta* Bd. 3 (1920) S. 258/260. — 59. Irvine, J. C., und J. W. H. Oldham: The Constitution of Polysaccharides. Part. III. The Relationship of l-Glucosan to d-Glucose and to Cellulose. *J. Chem. Soc.* Bd. 119 (1921) S. 1744/1759. — 60. Hann, R. M., und C. S. Hudson: Studies on D-Galactosan $< 1,5 > 1,6 >$. *J. Am. Chem. Soc.* Bd. 64 (1942) S. 2435/2438. — 61. Golowa, O. P., E. A. Andrijewskaja, A. M. Pachomow und N. M. Merliss: Umwandlungen der Cellulose bei erhöhten Temperaturen. 3. Mitt. Über die Bildung von Levoglucosan aus β -D-Glucose. *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.* Jg. 1957, S. 389/391. Golowa, O. P., A. M. Pachomow, E. A. Andrijewskaja und R. G. Krylowa: Über den Mechanis-

mus des thermischen Abbaus von Cellulose im Vakuum und die Bildung der 1,6-Anhydro-1,5-glycofuranose (Lävoglucosan). Ber. Akad. Wiss. UdSSR, Bd. **115** (1957) S. 1122/1128. — 62. McCloskey, C. M., und G. H. Coleman: A Proposed Reaction Mechanism for the Formation of Levoglucosan from Phenyl- β -D-Glucoside and Trimethylglucosylammonium Compounds. J. org. Chem. Bd. **10** (1945) S. 181/193. — 63. Pachomow, A. M., O. P. Golowa, und L. I. Nikolajewa: Die thermische Zersetzung von Trimethylcellulose im Vakuum. Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss., Jg. 1957, S. 521/523. — 64. Pachomow, A. M.: Über den Radikalmechanismus des thermischen Abbaus von Cellulose und die Bildung von Lävoglucosan. Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss., Jg. 1957, S. 1497/1499. — 65. Golowa, O. P., A. M. Pachomow und L. I. Nikolajewa: Umwandlung der Cellulose durch erhöhte Temperaturen. 4. Mitt. Einfluß des Polymerisationsgrades der Cellulose auf die Lävoglucosanbildung. Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss., Jg. 1957, S. 519/521. — 66. Venn, H. J. P.: Über die Ausbeute an β -Glucosan bei der Vakuumdestillation der Cellulose. Cellulosechemie Bd. 5 (1924) 98/98. — 67. Mutti, L., und A. Montalini: Ann. chim. appl. Bd. **17** (1927) S. 188/196, zit. nach A. W. Goos, 15. — 68. Golowa, O. P., N. M. Merziss, und S. W. Wofodyna: Die Gewinnung von 1,6-Anhydroglucoburanose beim thermischen Abbau der Cellulose im Vakuum. Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss., Jg. 1958, S. 1427. — 69. Browne, F. L.: Theories of the Combustion of Wood and its Control. US For. Prod. Lab., Rep. No. 2136, Madison, Wis., 1958. — 70. Erdmann, E.: Teer-

ölfinder der sächs. Thüring. Schwebelkohle. Z. angew. Chem. Bd. **34** (1921) S. 309/311. — 71. Fischer, F., und H. Schrader: Über die trockene Destillation von Lignin und Cellulose. Gesammelte Abhandl. Konntu. Kohle Bd. **5** (1922) S. 106/116. — 72. Freudenberg, K., und K. Adam: Die Verschwelung von Lignin im Wasserstoffstrom. Ber. dtsch. chem. Ges. Bd. **74** (1941) S. 387/397. — 73. Fletcher, T. L., und E. E. Harris: Products from the Destructive Distillation of Douglas Fir Lignin. Tappi Bd. **35** (1952) S. 536/539. — 74. Kürschner, K.: Über Ligninkörper. Brennstoffchem. Bd. **6** (1925) S. 177/180, 188/191. — 75. Fletcher, T. L., und E. E. Harris: Destructive Distillation of Douglas Fir Lignin. J. Am. Chem. Soc. Bd. **69** (1947) S. 3144/3145. — 76. Phillips, M.: The Chemistry of Lignin. III. The Destructive Distillation of Lignin from Corn Cobs. J. Am. Chem. Soc. Bd. **51** (1929) S. 2429/2429. — 77. Phillips, M., und M. J. Goss: Chemistry of Lignin. VII. Distillation of Alkali Lignin in Reduced Atmosphere of Carbon Dioxide. Ind. Engng. Chem. Bd. **24** (1932) S. 1436/1441. — 78. Rassow, B., und P. Neumann: Über Pappelholz und Pappelholz-Lignin. Wehbl. Papiertabr. Jg. 1935, Sondernummer S. 25/31. — 79. Kratzl, K., und H. Silbernagel: Über das Verhalten von Buchenholz und -Lignin bei thermischer Behandlung mit Wasser. Mitt. Österr. Ges. f. Holzforsch. Bd. **7** (1955) Folge 5, S. 17/21. — 80. Eickner, H. W.: Basis Research on the Pyrolysis and Combustion of Wood. For. Prod. J. Bd. **XII** (1962) S. 191/199. — 81. Domanský, K., und F. Reudoš: Zum Studium der Pyrolyse des Holzes und seiner Komponenten. Holz als Roh- u. Werkstoff Bd. **20** (1962) S. 473/476.

Kenngrößen für die Späneabsaugung

Indices for Chip Exhaustion

Von Wolfgang Schmutzler, Leipzig

Einleitung — Ableitung und Zusammenstellung der Kenngrößen für die Absaugung — Diskussion über die Schwebegeschwindigkeit — Praktische Anwendung — Zusammenfassung — Schrifttum.

Einleitung

Zum Fördern von Holzspänen werden neben mechanischen Einrichtungen in der Hauptsache pneumatische Förderer benutzt. Ihre einwandfreie Funktion und Wirtschaftlichkeit wird durch die Geschwindigkeit der Förderluft entscheidend beeinflusst. Ist die Luftgeschwindigkeit höher als notwendig, so wird dadurch die Verstopfung der Luftleitung, hervorgerufen durch die Feuchtigkeit der Späne, die Neigung zu Agglomeration und durch Splitter, vermieden. Andererseits steigt der Leistungsverbrauch in der 3. Potenz der Luftgeschwindigkeit, sinkt infolge höheren Verschleißes die Lebensdauer der Anlage, wird das Fördergut zerbröckelt und das Arbeitsgeräusch erhöht. Für Neu- und Erweiterungsbauten von Späneabsauganlagen sowie für die Festlegung der Anschlußquerschnitte an den Maschinen ist daher die Kenntnis bestimmter Einzelheiten notwendig, um mit einem angemessenen Anlagen- und Leistungsaufwand eine betriebssichere Förderanlage zu erhalten.

Ableitung und Zusammenstellung der Kenngrößen für die Absaugung

Auf einen Span können nachstehende Kräfte wirken. Das Gewicht

$$G = m \cdot g_n = F \cdot D \cdot \varrho_s \cdot g_n \quad \text{kp} \quad (1)$$

Hierbei ist F = Grundfläche m^2 , D = Dicke m , ϱ_s = Rohdichte des Spanes kg/m^3 , g_n = Normalfallbeschleunigung m/s^2 .

Die Beschleunigungs- und Verzögerungskräfte

$$K = F \cdot D \cdot \varrho_s \cdot b \quad \text{kp} \quad (2)$$

Bei der gleichmäßig beschleunigten Bewegung ist die Beschleunigung b unveränderlich

$$b = \frac{dv_r}{dt} = \frac{v_e - v_r}{t_e - t_r} \quad \text{m}/\text{s}^2 \quad (3)$$

Hierbei ist t = Zeit s , v = Geschwindigkeit m/s , Indizes a Anfang, e Ende, r relativ

Der Luftwiderstand:

$$W = c_w \cdot F \cdot q \quad \text{kp} \quad (4)$$

$$q = \frac{\varrho_l}{2} \cdot v_r^2 \quad \text{N}/\text{m}^2 \quad (5)$$

Hierbei ist c_w = auf die Fläche bezogener Luftwiderstandsbeiwert, q = Staudruck, ϱ_l = Luftdichte kg/m^3

Fällt der Span senkrecht nach unten, dann wirkt außer dem Gewicht G entgegengerichtet der Luftwiderstand W . Somit ist

$$K = G - W \quad \text{kp} \quad (6)$$

und die Beschleunigung

$$b = g_n = \frac{c_w \cdot \varrho_l \cdot v_r^2}{2 \cdot D \cdot \varrho_s} \quad (7)$$

Der Span erhält im freien Fall bei $t_e \rightarrow \infty$ eine Endgeschwindigkeit, wenn der Luftwiderstand W gleich seinem Gewicht G , die Beschleunigung gleich null und die Bewegung gleichförmig geworden ist. Mit der gleichen, entgegengesetzt gerichteten Anblasegeschwindigkeit kann er im Schwebezustand gehalten werden.

$$F \cdot D \cdot \varrho_s \cdot g_n = c_w \cdot F \cdot \frac{\varrho_l}{2} \cdot v_s^2 \quad (8)$$

Hierin ist $v_r = v_s$ die Schwebegeschwindigkeit. Die Gleichung (8) nach v_s aufgelöst ergibt

$$v_s = \sqrt{\frac{D \cdot \varrho_s \cdot 2 \cdot g_n}{c_w \cdot \varrho_l}} \quad \text{m}/\text{s} \quad (9)$$