

# Thermischer Abbau von Birkenholz mit superkritischen Gasen (organischen Lösungsmitteln) in einer Hochdruck-, Hochtemperatur-Strömungsapparatur: Die Verflüssigung von Holz und weitere Hinweise auf eine alternative Zellstoffgewinnungstechnologie\*)

Von Peter Köll, Bernd Brönstrup und Jürgen Metzger

Fachbereich 4 (Naturwissenschaften) der Universität Oldenburg, Ammerländer Heerstr. 67—99,  
D-2900 Oldenburg, Bundesrepublik Deutschland

Schlüsselwörter  
(Sachgebiete)  
Superkritische Gasextraktion von Holz  
Thermischer Abbau  
Holzverflüssigung  
Delignifizierung  
Zellstoffgewinnung  
Ethanol-Wasseraufschluß  
Birkenholz

Keywords  
Supercritical-gas extraction of wood  
Thermal degradation  
Liquefaction of wood  
Delignification  
Cellulose production  
Ethanol-water pulping  
Birch wood

Thermischer Abbau von Birkenholz mit superkritischen Gasen (organischen Lösungsmitteln) in einer Hochdruck-, Hochtemperatur- Strömungsapparatur: Die Verflüssigung von Holz und weitere Hinweise auf eine alternative Zellstoffgewinnungstechnologie

## Zusammenfassung

Birkenholz wurde oberhalb der jeweiligen kritischen Temperatur und des kritischen Druckes in einer einfachen Strömungsapparatur mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln unter Standardbedingungen behandelt. Alkohole zeigten im Temperaturbereich 250—280°C bei Drücken um 100 bar die höchsten Delignifizierungsraten bei unterschiedlichem Abbau von Kohlenhydraten, während Ether, Ester und Alkane vorwiegend diese angreifen. Ethanol zeigt das günstigste Verhältnis von Lignin- zu Kohlenhydratabbau, wobei Ethanol-Wassergemische mit Wassergehalten von 25—50% sich besonders zur Gewinnung von Cellulose eignen, während bei höheren Wassergehalten das Holz weitgehend verflüssigt werden kann.

Thermal degradation of birch wood with supercritical gases (organic solvents) in a high-pressure, high-temperature flow apparatus: the liquefaction of wood and further evidence for an alternative cellulose pulp technology

## Summary

Birch wood was treated in a simple flow apparatus with different organic solvents in the supercritical state under standard conditions. Alcohols showed in the temperature range of 250—280°C, at pressures around 100 bar, the highest delignification capability, carbohydrates being attacked too at different rates, while ethers, esters and alkanes preferentially attack the latter. With ethanol the highest ratio of lignin to carbohydrate degradation is achieved, ethanol-water mixtures with 25—50% water content being especially suited for cellulose production. Higher water contents give rise to almost total liquefaction of wood.

## Einleitung

Die besonderen Lösungseigenschaften von Gasen im überkritischen Zustand (Paul und Wise 1971) haben in jüngster Zeit insbesondere auf zwei Gebieten Beachtung und technische Anwendung gefunden: Bei der Abtrennung empfindlicher Naturstoffe (Hubert und Vitzthum 1978) und bei der Kohleextraktion (Gangoli und Thodos 1977). Auch wurde eine Arbeit bekannt, die die diskontinuierliche Behandlung von Fichtenholz mit superkritischen Gasen beschreibt (Calimli und Olcay 1977).

Wir konnten nun zeigen, daß aus handelsüblicher HPLC-Ausrüstung unter zusätzlicher Verwendung eines Gaschromatographieofens in einfacher Weise eine Hochdruck-, Hochtemperatur-Strömungsapparatur zusammengestellt werden kann, die im Labor die Extraktion bzw. auch den thermischen Abbau natürlicher und künstlicher Polymerer in einem kontinuierlichen superkritischen Gasstrom erlaubt (Köll und Metzger 1978). Wir behandelten in dieser Apparatur Birkenholz unter dem Gesichtspunkt einer optimalen Delignifizierung mit verschiedensten organischen Lösungsmitteln.

## Ergebnisse

Lufttrockenes zerkleinertes Birkenholz (Teilchengröße zwischen 3,2 und 1,6 mm; jeweils 3 g) wurde zunächst unter Standardbedingungen bei 250—280°C

\*) 5. Mitteilung der Reihe „Hochdruck-Hochtemperatur-Reaktionen in einer Strömungsapparatur“. 4. Mitteilung: J. Metzger und P. Köll, *Angew. Chem.* 91 (1979), 75—76. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 71.

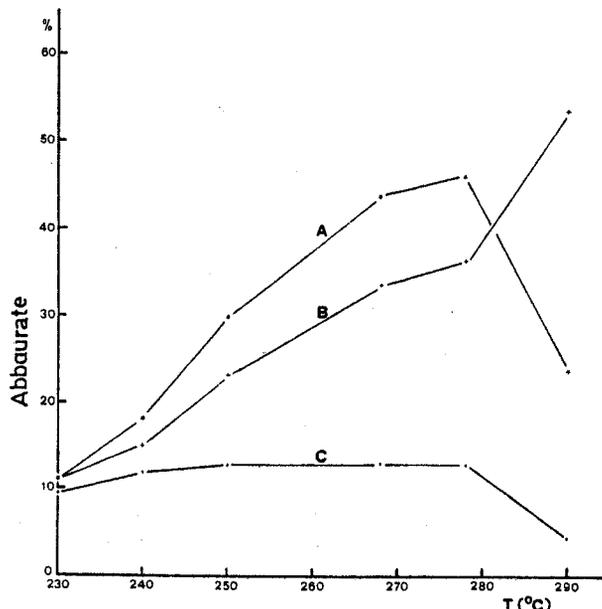


Abb. 1. Einfluß der Temperatur *T* auf den Abbau von Birkenholz mit 2-Propanol unter Standardbedingungen (Holzeinwaage 3 g, Strömungsgeschwindigkeit 1 ml/min, Versuchsdauer 1 h bei 100 bar).

Kurve A: Abnahme des Lignins.  
 Kurve B: Abnahme der Nichtligninsubstanzen.  
 Kurve C: Quotient *Q* (× 10): Kurve A/Kurve B

und 100 bar während einer Dauer von 60 min und einer Strömungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels von 1 ml/min mit überkritischen Gasen behandelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Alle eingesetzten organischen Lösungsmittel bauen das Holz zu 20–40% während der gewählten Versuchszeit ab, wobei jedoch die verschiedenen Holzbestandteile in unterschiedlicher Weise angegriffen werden. Hierfür kann der Anteil von Lignin im Extraktionsrückstand, der als nichthydrolysierbare Substanz mittels Standardmethode (Browning 1967) bestimmt wurde, als Maß gelten. Im Vergleich zur Gesamtgewichtsabnahme und dem ursprünglichen Ligningehalt (18,54% der Trockenmasse) kann hieraus der Prozentsatz der Gewichtsabnahme auch der Nichtligninsubstanzen, also insbesondere Cellulose und Hemicellulosen, ermittelt werden. Es zeigt sich, daß sowohl der eingesetzte Ether als auch der Kohlenwasserstoff das Lignin praktisch nicht angreifen. Auch das eingesetzte Keton und der untersuchte Ester zeigen vergleichsweise nur geringe Ligninabbauraten. Hingegen lösen alle eingesetzten Alkohole das Lignin in beträchtlichem Maße. Kohlenhydrate gehen ebenfalls in Lösung, was aber bei diesen protonischen Solventien nicht überrascht. Allerdings gibt es Unterschiede, die für die eingesetzten Alkohole unterschiedliche Selektivitäten in bezug auf den Abbau der verschiedenen Holzbestandteile ausweisen. Diese Selektivitätsunterschiede können am Quotienten *Q* aus Ligninabnahme und Abnahme der Nichtligninsubstanzen (vgl. Tab. 1) abgelesen werden: Bei Quotienten unter 1,0 wird das Lignin im Rückstand angereichert, während bei Quotienten größer 1,0 dies für die Kohlenhydrate der Fall ist.

Die Tabelle 1 weist zwar bei einer Versuchstemperatur von 250°C Methylalkohol mit einer Gesamtabbaurate von 25,3% als besonders effektiv aus, was aber die Selektivität des Abbaus im Hinblick auf Delignifizierung betrifft, ist Ethanol mit einem Quotienten *Q* von annähernd 3,0 trotz geringerer Gesamtabbaurate deutlich überlegen.

Der genannte Quotient ist im Temperaturbereich 240–280°C annähernd konstant, wie insbesondere Extraktionsversuche mit Ethanol und 2-Propanol ergaben. Allerdings steigt, wie zu erwarten, die Gesamtabbaurate bei der vorgegebenen Versuchszeit mit steigender Temperatur. Oberhalb 280°C verringert sich der Betrag des Quotienten, was auf vermehrten pyrolytischen Abbau von Kohlenhydraten bei gleichzeitiger Bildung nicht hydrolysierbarer Produkte durch Kondensation von Kohlenhydratpyrolyseprodukten hinweist. Auch unterhalb der kritischen Temperatur *T<sub>c</sub>* fällt *Q*: Die Ligninextraktion wird im Vergleich zum Kohlenhydratabbau verlangsamt. Die Abbildung 1 zeigt die entsprechenden Ergebnisse, wie sie mit 2-Propanol gewonnen wurden.

Druckänderungen oberhalb des kritischen Druckes haben im Vergleich zu Temperaturänderungen nur geringen Einfluß. Steigerung des Druckes von 100 auf

Tabelle 1

Superkritischer Abbau von Birkenholz mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln unter Standardbedingungen (3 g Holzeinwaage, Versuchsdauer 1 h, Strömungsgeschwindigkeit 1 ml/min, Druck 100 bar). Angegebene Gewichtsabnahmen beziehen sich auf das Holztrockengewicht

Lösungsmittel	Kritische Daten		Vers.-Temp. (°C)	Gewichtsabnahme (%)	Ligningehalt im Rückstand (%)	Gewichtsabnahme (%)		Quotient <i>Q</i> (Sp. 8:7)
	<i>T<sub>c</sub></i> (°C)	<i>p<sub>c</sub></i> (bar)				Nichtligninsubstanz	Lignin	
1	2	3	4	5	6	7	8	
Diäthyläther . . . . .	192,6	36,1	250	20,77	28,02	29,99	—	0
n-Pentan . . . . .	196,6	33,7	250	24,29	34,26	38,90	—	0
2-Propanol . . . . .	235,0	47,6	250	24,62	17,20	23,39	30,06	1,28
Aceton . . . . .	235,5	47,6	250	22,77	19,55	23,72	18,57	0,78
Methanol . . . . .	240,0	79,5	250	25,30	13,04	20,25	47,47	2,34
Äthanol . . . . .	243,0	63,8	250	21,78	12,59	16,06	46,88	2,92
Essigsäureäthylester . . . . .	250,4	38,3	270	36,76	26,55	42,98	9,44	0,22
2-Butanol . . . . .	263,0	41,9	270	31,00	16,52	29,29	38,52	1,32
1-Propanol . . . . .	263,6	51,7	270	32,45	11,88	26,92	56,72	2,11
2-Methyl-1-propanol . . . . .	277,0	43,0	280	39,61	12,66	35,26	58,78	1,67

350 bar in vorgenannten Versuchen führt nur zu einer Erhöhung der Gewichtsabnahme von 1–2%. Die Massenbilanz bei den Experimenten unter Standardbedingungen weist lediglich Verluste zwischen 0 und 6% aus, die als Gase und leichtflüchtige Verbindungen nicht erfaßt wurden, da sie mit den Lösungsmitteln verdampft wurden. Dies ist besonders bemerkenswert im Hinblick auf die o. a. Arbeit zur superkritischen Extraktion von Fichtenholz unter statischen Bedingungen im Autoklaven (Calimli und Olcay 1978), wo wesentlich höhere Verluste durch Bildung gasförmiger Produkte zu verzeichnen waren.

Verlängerung der Reaktionszeiten über 60 min hinaus führt zu weiterem Abbau des Holzes, wenn auch mit deutlich verminderter Geschwindigkeit. Die Abbildungen 2 und 3 zeigen dies für die Lösungsmittel 2-Propanol und Ethanol (mit 6% Wassergehalt). Während sich bei beiden Lösungsmitteln die Abnahme der Nichtligninsubstanzen bei der gegebenen Temperatur bei etwa 30% einpendelt, ergeben sich jedoch deutliche Unterschiede im Prozentsatz des Ligninabbaus, der beim Ethanol nach 4 h immerhin etwa 75% erreicht hat. Allerdings wurde wasserhaltiges Ethanol eingesetzt, auf dessen besondere Eigenschaften für die Delignifizierung noch gesondert eingegangen wird (s. u.). Im Prinzip ist jedoch bei sehr langen Reaktionszeiten mit den meisten der untersuchten Lösungsmittel eine weitgehende Verflüssigung des Holzes zu erreichen. Aceton z. B. löst während 12 h bei 200 bar und steigenden Temperaturen zwischen 250 und 340°C 92,5% der Holzsubstanz. Die Massenbilanz aus Menge des kohleartigen Rückstandes und des eingeeengten Extraktes übersteigt 100% etwas, da das Aceton z. T. unter den Reaktionsbedingungen zu schwererflüchtigen Produkten kondensiert.

Mit Methanol wird nach 12 h, ebenfalls im Temperaturbereich 250–350°C, ein Rückstand von 10,4% beobachtet. Allerdings werden hier nur 54,9% Extrakt erhalten, so daß ein Verlust von 34,7% leichtflüchtiger Produkte zu verzeichnen ist.

Aus der Abbildung 3 lassen sich für die Reaktionsdauer von 60 min, wie sie bei den Standardversuchen gewählt wurde, wesentlich höhere Abbauraten sowohl für Lignin als auch Kohlenhydrate entnehmen, als sie in Tabelle 1 für Ethanol angeführt sind. Während in den Standardversuchen jedoch mit dem reinen (wasserfreien) Lösungsmittel gearbeitet wurde, kam für die Versuche der Abbildung 3 94%iges Ethanol zur Anwendung. Die genannten Abweichungen waren Anlaß, den Einfluß unterschiedlicher Wassergehalte auf das Extraktionsvermögen von Ethanol zu untersuchen. Die wesentlichen Ergebnisse sind der Abbildung 4 zu entnehmen (Versuche wiederum unter Standardbedingungen). Wird der Wassergehalt des Ethanols auf 25% gesteigert, ist eine steile Zunahme der Abbauraten sowohl für Kohlenhydrate als auch Lignin zu verzeichnen. Die Werte erreichen bei Lignin 92%, bei den Nichtligninsubstanzen annähernd 60%.

Weitere Erhöhung des Wassergehaltes auf 50% führt zu keiner wesentlichen Änderung der Meßwerte. Der Abbau der Kohlenhydrate übersteigt auch in diesem Bereich 60% nicht, während der des Lignins bei 94% liegt. Der Extraktionsrückstand entspricht mit etwa 35% des Holztrockengewichts annähernd dem Cellulosegehalt der Birke (Ullmann 1957). Tatsächlich

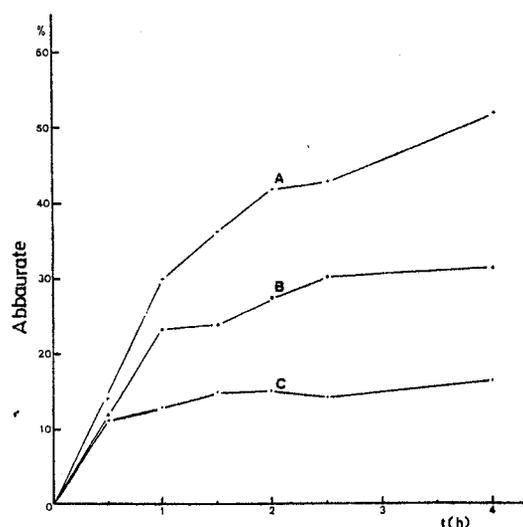


Abb. 2. Zeitabhängigkeit des Abbaus von Birkenholz mit 2-Propanol bei 250°C (Holzeinwaage 3 g, Strömungsgeschwindigkeit 1 ml/min bei 100 bar).

Kurve A: Abnahme des Lignins.  
Kurve B: Abnahme der Nichtligninsubstanzen.  
Kurve C: Quotient  $Q (\times 10)$ : Kurve A/Kurve B

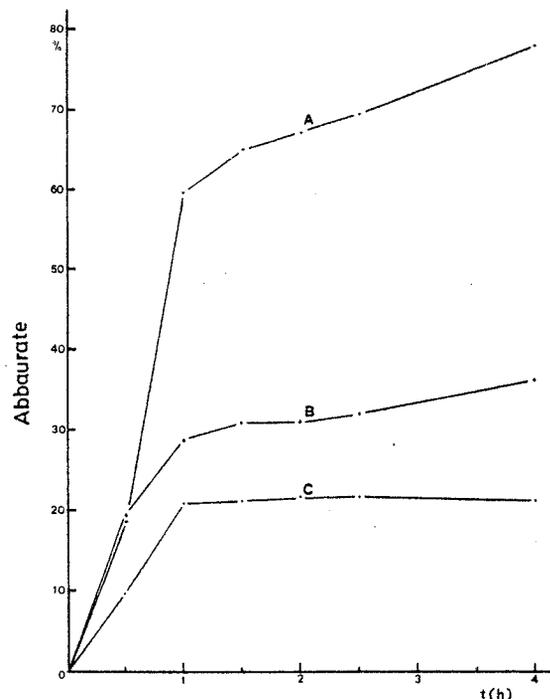


Abb. 3. Zeitabhängigkeit des Abbaus von Birkenholz mit Ethanol (6% Wassergehalt) bei 250°C (Holzeinwaage 3 g, Strömungsgeschwindigkeit 1 ml/min bei 100 bar).

Kurve A: Abnahme des Lignins.  
Kurve B: Abnahme der Nichtligninsubstanzen.  
Kurve C: Quotient  $Q (\times 10)$ : Kurve A/Kurve B

geben die jeweiligen Rückstände Elementaranalysenwerte, wie sie für Cellulose zu erwarten sind. Auch Diffraktometeraufnahmen zeigen das Vorliegen kristalliner Cellulose. Bestimmung des Kristallinitätsgrades nach der Methode von Jayme und Knolle (1964) zeigt Indexzahlen von 0,53 (30% H<sub>2</sub>O), 0,60 (40% H<sub>2</sub>O) und 0,69 (50% H<sub>2</sub>O). Dies zeigt, daß es sich bei

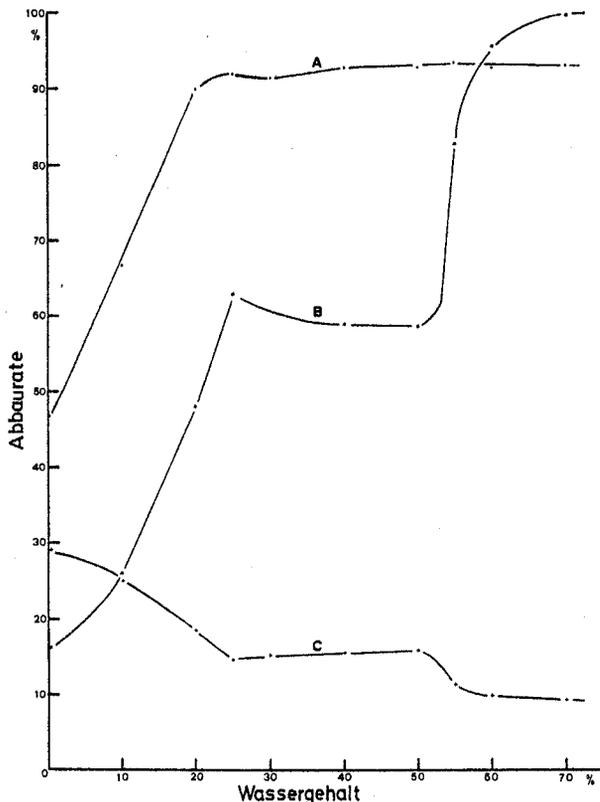


Abb. 4. Abhängigkeit des Abbaus von Birkenholz mit Ethanol vom Wassergehalt des Lösungsmittels unter Standardbedingungen (Holzeinwaage 3 g, Strömungsgeschwindigkeit 1 ml/min, Versuchsdauer 1 h bei 100 bar,  $T = 250^{\circ}\text{C}$ )  
 Kurve A: Abnahme des Lignins.  
 Kurve B: Abnahme der Nichtligninsubstanzen.  
 Kurve C: Quotient  $Q (\times 10)$ : Kurve A/Kurve B

den Rückständen vorgenannter Versuche um Zellstoff handelt, über dessen Qualität über die vorgenannten Angaben hinaus jedoch z. Zt. keine weiteren Angaben gemacht werden können. Die Rückstände sind ausgesprochen hell und zeigen im Rasterelektronenmikroskop eine fasrige Struktur (Abb. 5), die besonders im Vergleich zum unbehandelten Holz (Abb. 6) klar hervortritt.

Die Verluste in der Massenbilanz nach Abdampfen des Lösungsmittels liegen bei vorgenannten Versuchen

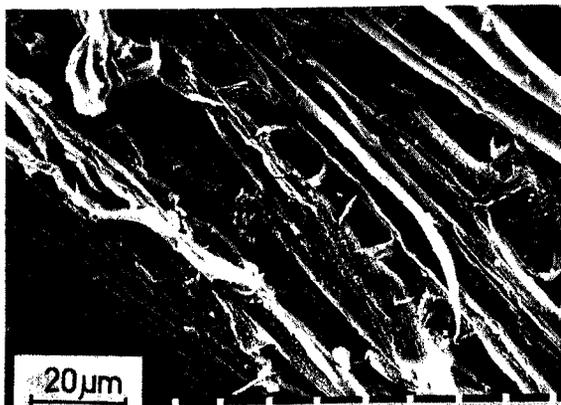


Abb. 5. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des nach einständigem Abbau von Birkenholz mit Ethanol/Wasser (60:40) bei  $250^{\circ}\text{C}$  verbliebenen Rückstandes

zwischen 15 und 25%. Wird der Anteil des Wassers auf über 50% erhöht, erfolgt eine dramatische Steigerung der Abbaurrate für Kohlenhydrate, die bei etwa 70% Wassergehalt ein Maximum erreicht haben könnten (vgl. Abb. 4).

Der oberhalb liegende Bereich wurde nicht untersucht, da er im Rahmen der Versuchstemperaturen bereits weit außerhalb des superkritischen Bereiches liegt. Zum Vergleich (s. Tabelle 1) wurden jedoch die entsprechenden Werte auch noch für reines Wasser bestimmt:

Gewichtsabnahme	71,9%
Ligningehalt des Rückstandes	20,0%
Ligninabnahme	56,0%
Abnahme Nichtligninsubstanzen	75,5%
Quotient	0,74

Das Ethanol/Wassergemisch mit etwa 60% Wasseranteil erlaubt den quantitativen Abbau des Holzes in annähernd 2 h bei  $250^{\circ}\text{C}$  in der benutzten Apparatur. Der Ethanolanteil des Extraktes wurde durch Destillation im Vakuum abgetrennt. Der zurückbleibende Sirup wurde zwischen Wasser und Chloroform verteilt. Beide Phasen wurden im Vakuum eingedampft. Die braunen Rückstände hatten in beiden Fällen eine teerartige Konsistenz. Der wasserlösliche Anteil betrug 40,5% des Extraktes und 32,4% des Holztrockengewichtes (Elementaranalyse C 40,88, H 3,65). Der chloroformlösliche Anteil 59,5% des Extraktes und 47,6% des Holztrockengewichtes (Elementaranalyse C 63,65; H 6,04). 20% des Holzes wurden in leichtflüchtige Produkte umgewandelt.

#### Diskussion

Vorstehende Versuche zeigen, daß es möglich ist, Holz mit organischen Lösungsmitteln unter superkritischen Bedingungen bei  $250\text{--}280^{\circ}\text{C}$  in einer Strömungsapparatur teilweise oder vollständig zu verflüssigen (vgl. auch ähnliche Versuche im Autoklaven bei Bergström und Cederquist 1931; D'yakova 1941; Kozlov und Kovoleva 1953; Schütz, Sarten und Meyer 1947, Appell et al. 1975). Als besonders effektiv erwies sich ein Ethanol-Wassergemisch mit 60% Wasseranteil. Das erhaltene Öl könnte der petrochemischen Verarbeitung zugänglich sein. Dies sollte zumindest für den Anteil gelten, der nicht wasserlöslich ist. Zwar kann noch keine Produktanalyse vorgelegt werden, doch ist anzunehmen, daß diese Fraktion aromaten-

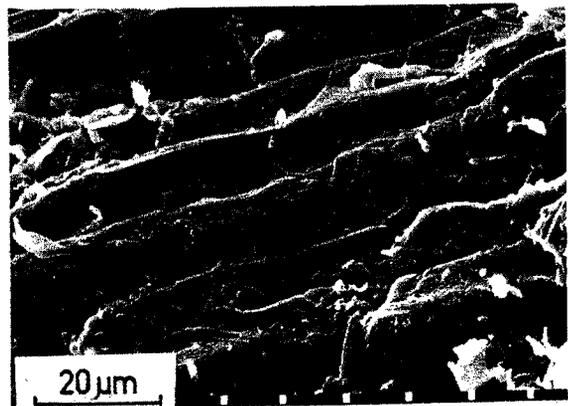


Abb. 6. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme unbehandelter Birkenholzspäne

reich ist, was nicht uninteressant ist im Hinblick auf die weltweite Verknappung derartiger Substanzen.

Ethanol-Wassergemische mit Wassergehalten von 25 bis 50% schonen demgegenüber weitgehend den Cellulosenanteil des eingesetzten Birkenholzes bei nahezu vollständigem Abbau des Lignins und der Hemicellulosen. Diese Ergebnisse bestätigen und ergänzen die Versuche von T. N. Kleinert und anderen Autoren, die die Eignung von Ethanol-Wassergemischen für die schwefelfreie Zellstoffgewinnung bei Temperaturen um 180°C untersucht haben (Kleinert und Tayenthal 1932, 1940; Kleinert 1967—1976; vgl. auch Weiner und Pollock 1977). Die anfallenden Extraktionslösungen enthalten kaum anorganische Substanzen und könnten u. U. ebenfalls als Rohstoff zur Aromatengewinnung dienen.

#### Danksagung

Herrn H. Kommander und Herrn D. Neemeyer danken wir für technische Assistenz. Ebenso gilt unser Dank Frau Ch. Giele und Frau M. Rosenow für die Anfertigung der REM- und Diffraktometer-Aufnahmen.

#### Literatur

- Appell, H. R., C. Y. Fu, E. G. Illig, F. W. Steffgen und R. D. Miller. 1975. Conversion of Cellulosic Wastes to Oil. U. S. Bureau of Mines, Report of Investigations No. 8013.
- Bergström, H. und K. N. Cederquist. 1931. Solution of wood in woodtars and phenols. *Iva* 1, 12—14.
- Browning, B. L. 1967. *Methods of Wood Chemistry*, Vol. II, 785—787. Interscience Publishers. New York, London, Sydney.
- Calimli, A. und A. Olcay. 1978. Supercritical-Gas Extraktion von Spruce Wood. *Holzforschung* 32, 7—10.
- D'yakova, M. K. 1941. Liquid fuel obtained by thermal solution of solids. *Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S.* 33, 408—411.
- Gangoli, N. und G. Thodos. 1977. Liquid Fuels and Chemical Feedstocks from Coal by Supercritical Gas Extraction. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 16, 208—216.
- Hubert, P. und O. G. Vizthum. 1978. Fluidextraktion von Hopfen, Gewürzen und Tabak mit überkritischen Gasen. *Angew. Chem.* 90, 756—762. (*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 710—715.)
- Jayme, G. und H. Knolle. 1964. Beitrag zur empirischen röntgenographischen Bestimmung des Kristallinitätsgrades cellulosehaltiger Stoffe. *Das Papier* 18, 249—255.
- Kleinert, Th. N. 1940. Über das Verhalten von Cellulose bei der Druckerhitzung in Alkohol-Wassermischungen. *Cellulosechem.* 18, 114.
- Kleinert, Th. N. 1967. Mechanismen der Zellstoffkochung. *Das Papier* 21, 653—658.
- Kleinert, Th. N. 1971. Organosolv Pulping and Recovery Process. U.S. Patent No. 3,585,104.
- Kleinert, Th. N. 1974. Der Alkohol-Organosolv-Aufschluß des Holzes. *Das Österr. Papier* 11 (11) 14, 16, 18, 19.
- Kleinert, Th. N. 1974. Organosolv pulping with aqueous alcohol. *Tappi* 57 (8), 99—102.
- Kleinert, Th. N. 1975. Ethanol-Water Delignification of Wood, Rate Constants and Activation Energy. *Tappi* 58 (8), 170—171.
- Kleinert, T. N. 1975. Ethanol-Water Delignification of Sizable Pieces of Wood, Disintegration into Stringlike Fiber Bundles. *Holzforschung* 29, 107—109.
- Kleinert, T. N. 1976. Der Alkohol-Wasser-Aufschluß des Holzes, Technologie und wirtschaftliche Bedeutung. *Das Papier* 30 (10A), 18—24.
- Kleinert, Th. N. und K. Tayenthal. 1932. Process of Decomposing Vegetable Fibrous Matter for the Purpose of the Simultaneous Recovery both of the Cellulose and of the Incrusting Ingredients. U.S. Patent No. 1,856,567.
- Köll, P. und J. Metzger. 1978. Thermischer Abbau von Cellulose und Chitin in überkritischem Aceton. *Angew. Chem.* 90, 802—803. (*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 754—755.)
- Kozlov, V. N. und N. I. Kovoleva. 1953. Thermal solution of wood. *J. Appl. Chem. U.S.S.R.* 26, 989—994.
- Paul, P. F. M. und W. S. Wise. 1971. *The Principles of Gas Extraction*. Mills and Boon Ltd. London.
- Schütz, F., P. Sarten und H. Meyer. 1947. Beiträge zur Holzchemie, III. Weitere Versuche zur Ligninfrage und vollständigen Auflösung des Holzes. *Holzforschung* 1, 2—20.
- Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 3. Aufl. 1957. Band 8, S. 518. Urban und Schwarzenberg. München, Berlin.
- Weiner, J. und V. Pollock. 1977. Nonsulfur Pulping. *The Institute of Paper Chemistry, Bibliographic Series*, Vol. 275. Appleton, Wisconsin.