

Über die Möglichkeiten der Zellstoffgewinnung aus Sonnenblumen

Von Dipl.-Ing. K. HUGO RAUCH

Mitteilung aus dem Institut für chemische Technik der T.H. Karlsruhe

Die Sonnenblume oder Sonnenrose (*Helianthus annuus* L.) ist eine einjährige dikotyle Pflanze aus der Familie der Kompositen. Sie stammt aus Mexiko und soll gegen 1569 durch die Engländer als Zierpflanze nach Europa gebracht worden sein. Durch den Ölgehalt ihrer Samen sowie durch ihren ausgezeichneten Heliotropismus (aktive Pflanzenbewegung) wurde sie sehr schnell bekannt. Bereits 1716 wird in einem englischen Patent „Nr. 408 Arthur Bunyan sen.“ die Gewinnung des Öles und seine Anwendung auf verschiedenen Gebieten, speziell Lederkonservierung, Anstrichöl usw., erwähnt. 1821 hat man sie im großen als raschwüchsige Ölpflanze in Rußland kultiviert. Vom südlichen Rußland aus kam die Pflanze schließlich nach den heutigen Hauptanbaugebieten Ungarn und Italien. In Deutschland wurde sie lediglich als einjährige Zierpflanze in Gärten gezogen. Erst durch die Ölnot während des Krieges hat man den Anbau auch bei uns etwas gefördert.



Abb. 1. Sonnenblumenstengel.

Die Pflanze erreicht eine Höhe von 2—4 m, je nach Standort, mit einem Blütenstand von oft mehr als 30 cm Durchmesser mit Hunderten von Blüten und Früchten. Die Blüten geben den Bienen reichlich Honig, die fettreichen Samen bilden einerseits ein sehr gutes Mastfutter für Geflügel, andererseits werden sie zur Ölgewinnung herangezogen. In Amerika verbäckt man sie teilweise zu Brot. Die Blätter liefern wiederum ein gutes Viehfutter. Lediglich mit den rauhhaarigen markigen Stengeln wußte man nichts anzufangen. Ursprünglich hat man sie einfach in der Fabrik als Brennmaterial verwendet. Später versuchte man, daraus Pottasche zu gewinnen.

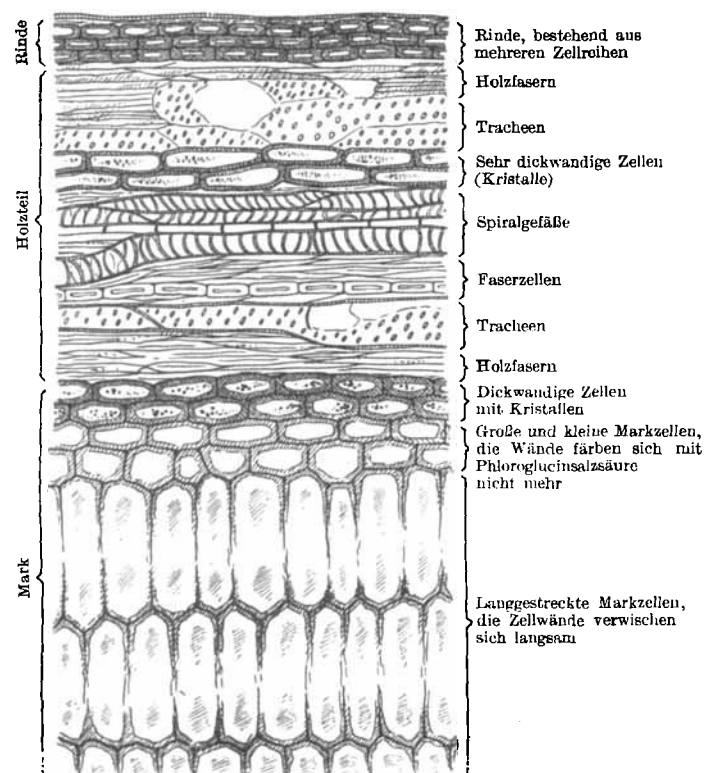


Abb. 2. Radiärer Längsschnitt durch den Sonnenblumenstengel.

Es wurden daher die Stengel hinsichtlich ihres Gehalts an Cellulose sowie deren Isolierung und Brauchbarkeit untersucht.

Bei makroskopischer Betrachtung des Sonnenblumenstengels erkennt man äußerlich eine dünne Rinde, darunter ein gelbes, mehr oder weniger weiches Holz (~ 5 mm), zuletzt im Innern ein weißes Mark mit verschiedenen großen Hohlräumen gegen den Holzteil zu (Abb. 1).

Zur mikroskopischen Untersuchung wurden mit Hilfe eines Rasiermessers ein radiärer Längsschnitt (Abb. 2), ein Querschnitt (Abb. 3) und ein Tangentialschnitt (Abb. 4) des Stengels angefertigt. Die Schnitte fielen jedoch meist etwas rau und fransig aus und enthielten vor allem sehr viel Luft. Daher wurden die der Länge nach aufgeschnittenen Proben erst durch mehrtägiges Einlegen in Glycerin/Alkohol gehärtet.

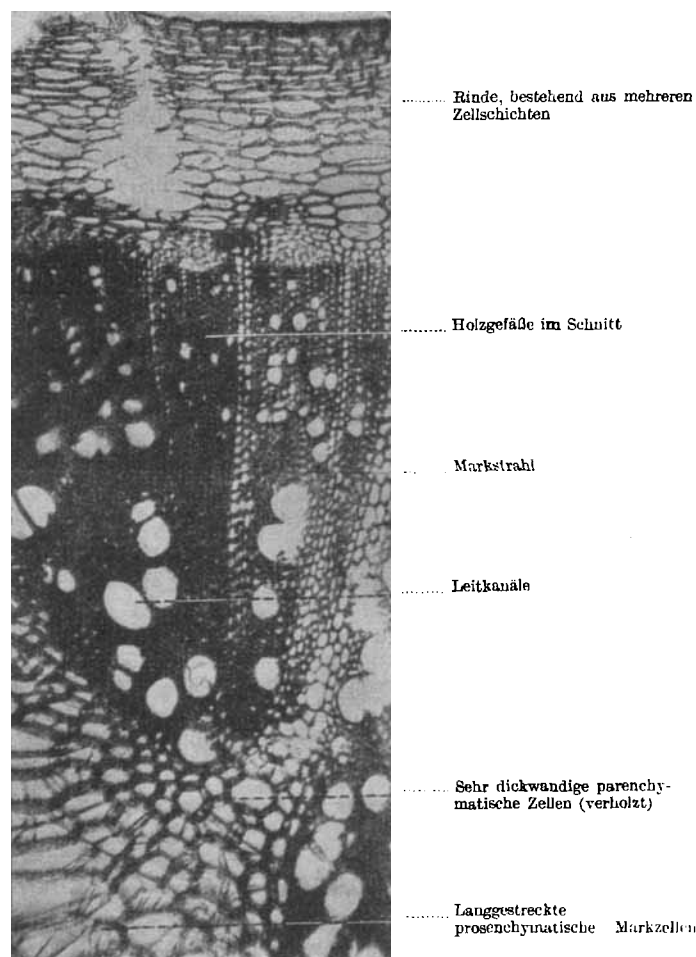


Abb. 3. Querschnitt durch den Sonnenblumenstengel. Der Schnitt wurde mit Phloroglucinsalzsäure behandelt.

Dadurch werden sie stabiler, und gleichzeitig ist die Luft durch Alkohol verdrängt. Die fertigen Schnitte wurden dann mit Hilfe von Farbreagentien auf Cellulose, Lignin, Pektin, Stärke und Eiweiß untersucht.

Mark mit Chlorzinkjod bzw. Jodschwefelsäure behandelt gibt sofort Violett- bzw. Blaufärbung, ein Beweis, daß im Mark ziemlich reine Cellulose vorliegt. Dagegen treten beim Holzteil durch die störenden Begleitstoffe, wie Lignin, Kutin, Suberin usw., Mischfärbungen auf. Mit Phloroglucin-Salzsäure bzw. Anilinsulfat verändert sich das Mark kaum, während das Holz intensiv rot bzw. gelb gefärbt wird (Lignin).

Stärke (Blaufärbung mit alkoholischer Jodlösung) konnte weder in den Markzellen noch im Holzteil festgestellt werden. Ebenso waren die Reaktionen auf Eiweiß (Gelbfärbung mit Jod) verhältnismäßig schlecht. Ein Unterschied zwischen Pektin und Cellulose an Hand der Rutheniumrot- bzw. Methylenblaufärbungen war kaum zu finden, da Cellulose mit

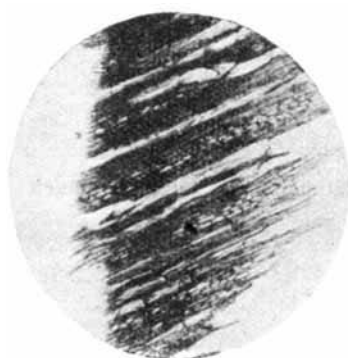


Abb. 4. Tangentialschnitt durch den Stengel der Sonnenblume. Der Schnitt wurde vor der Aufnahme mit Phloroglucinalzäure behandelt.



Abb. 5. Faserbündel.

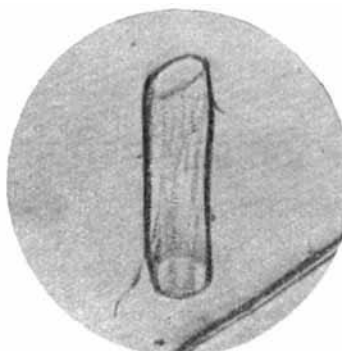


Abb. 6. Wasserleitungsgefäße: Trachee mit Tüpfeln!

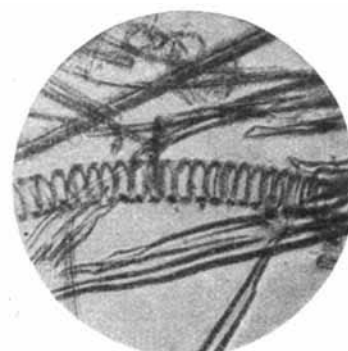


Abb. 7. Versteifungsgefäße: Spiral- oder Schraubengefäß!

angefärbt wird. Selbst nach Eintrocknen und längerem Wässern waren die Unterschiede sehr gering. Im polarisierten Licht dagegen ist der Unterschied deutlich. Cellulose erscheint ganz hell, Pektin tritt als dunkler Streifen auf.

Um die verschiedenen in den angeführten Schnitten erkennbaren Gefäße zu isolieren und ihre Natur zu untersuchen, wurde eine Mazeration, d. h. eine chemische Zerlegung des Holzes in seine Bestandteile, vorgenommen. Etwa 0,5 mm dicke Sonnenblumenholzspäne wurden mit Schulzeschem Mazeringemisch (KClO_3 fest mit HNO_3) erwärmt. Durch die energische Oxydation werden die Kittsubstanzen (Lignine, Pektine usw.) aufgelöst, die Gefäße fallen auseinander und können nach gründlicher Wasserwäsche und Alkohol/Glycerin-Behandlung unter dem Mikroskop festgehalten werden.

Nach vielen Versuchen konnten schließlich sämtliche Elemente isoliert und photographisch festgehalten werden. Abb. 5 zeigt ein Faserbündel. Man erkennt sehr lange Holzfasern mit strichförmigem Lumen. Die Zellwände sind sehr dick. Mit Methylenblau färbt sich das Lumen dunkelblau an, während die Wände heller erscheinen. Teilweise konnten auch sehr lange Faserzellen mit Querwänden festgestellt werden.

Abb. 6 zeigt ein Wasserleitungs-, Abb. 7 ein Versteifungsgefäß.

Abb. 8—10 zeigen die verschiedenen Gefäße, so wie sie im Holz eingebaut sind. Tracheen, Spiralgefäße und Fasern, ebenso Markzellwände heben sich deutlich ab und sind ziemlich reine Cellulose.

Chemische Analyse der Stengel und des Marks.

Es wurden bestimmt:

- | | |
|-------------------------|------------------|
| 1. Wassergehalt | 4. Wasserextrakt |
| 2. Asche | 5. Lignin |
| 3. Fett, Harz und Wachs | 6. Cellulose. |

Länge, Boden- und Spitzendurchmesser sowie das Gewicht von einzelnen Stengeln gibt die folgende Tabelle wieder:

Stengelänge cm	Dmr. am Boden cm	Dmr. an der Spitze cm	Gewicht g
235	3,0	1,5	340
298	2,9	1,3	470
290	3,0	1,9	510
277	2,4	1,3	390
241	2,5	1,1	275
189	2,1	1,4	206
221	2,4	1,5	110
286	3,3	1,4	200

Die Stengel müssen zunächst zerkleinert werden, um eine möglichst große Oberfläche für die chemischen Agentien zu schaffen; eine zu weit gehende Zerkleinerung muß aber vermieden werden. Denn die feinen Teilchen erleiden durch die Agentien bereits starken Angriff, während grobe Faserbündel nur in den äußeren Schichten aufgeschlossen werden. Dazu verkleben und verstopfen die feinen Teilchen bei der Analyse die Filter und verlängern so die Arbeit ungemein; hier ist besonders auf die Cellulosebestimmung hinzuweisen.

Ein Absieben feinsten Staubteilchen ist eine, wenn auch häufig unvermeidbare Fehlerquelle, da dadurch eine mehr oder weniger starke Entmischung eintritt, so daß man nicht mehr von einer Durchschnittsprobe sprechen kann. Zweckmäßig richtet man daher die Zerkleinerung derart ein, daß möglichst wenig feinsten Staubteilchen entstehen. Für die folgenden Untersuchungen stand eine Zerreibmaschine der Firma Nelles & Co., Maschinenbau, Meißen (Sachsen), zur Verfügung. Die Maschine enthält ein sehr stabiles Metallsieb (je nach der gewünschten Teilchengröße auswechselbar) eingebaut. Ein rasch rotierendes Messer besorgt die Zerkleinerung und drückt zugleich das Zerreibgut durch das Sieb. Dadurch ist die Größe der Teilchen einigermaßen konstant gehalten (0,7 mm).

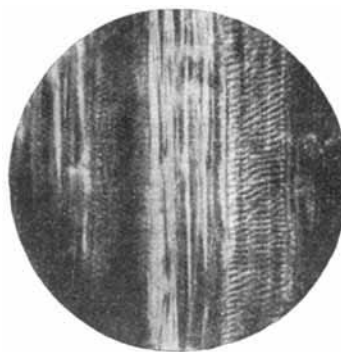
Zur Erzielung einer guten Durchschnittsprobe wurden von 10 lufttrocknen Stengeln jeweils Proben mit ~20 g zerkleinert, in einer Mischtrommel innig vermischt und das so erhaltene Produkt der Untersuchung unterworfen.

1. Die Wasserbestimmung erfolgte a) nach dem Xyloverfahren¹⁾; b) durch Trocknen im Lufttrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz bei 100—105°.

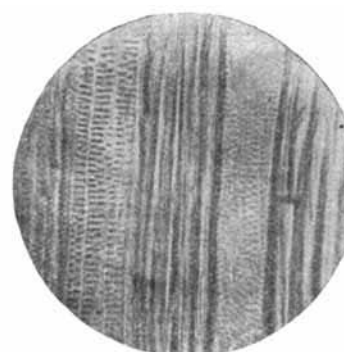
Wassergehalt der lufttrocknen Stengel: a) 16,6%; b) 16,8%. Mittelwert: 16,7%

2. Aschebestimmung. Das Analysenmaterial wird in einen Porzellanteil eingewogen, bis zum Verglimmen erhitzt und nach der Verkohlungs vorsichtig verascht. Zur Entfernung der letzten

¹⁾ Dinorm DVM 3721, Chem. Fabrik 8, 839 [1935].



Tracheenfasern.



Tracheenfasern.



Abb. 9. Teil eines Längsschnittes im polarisierten Licht.

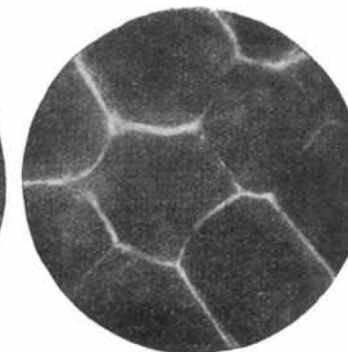


Abb. 10. Teil eines Querschnittes. Markzellen im polarisierten Licht.

Kohlereste befeuchtet man mit Ammoniumnitrat und glüht bis zur Gewichtskonstanz.

	I.	II.
Einwaage	0,5168	0,3230 g
Asche	0,0224	0,0142
Aschegehalt	4,3%	4,3%

3. Bestimmung von Fett, Harz und Wachs. Die Substanz wird

1. mit 200 cm³ Äther, Petroläther (1:1) 2 h,
2. mit 200 cm³ Alkohol 3 h,
3. mit ~ 400 cm³ Alkohol Benzol (1:1) 4 h in der Wärme extrahiert.

Nach Abdestillieren des Alkohol Benzols auf dem Wasserbade erhält man eine dunkle Masse von Fett, Harz und Wachs, entsprechend 6,4% der Einwaage.

4. Wasserextrakt. Nach *Opfermann*²⁾ wird eine eingewogene Probe 1 h mit 100 cm³ Wasser gekocht, filtriert, mit Wasser gewaschen und dasselbe Verfahren noch dreimal wiederholt. Die gelben Extrakte werden in einer kleinen Porzellanschale langsam eingedampft und bei 102° ~ 2 h getrocknet. Man erhält so einen gelbbraunen Rückstand aus anorganischen und organischen Extraktstoffen. Die organischen Anteile können durch Veraschung verflüchtigt werden, die anorganischen bleiben dabei zurück.

Einwaage	11,52 g
Gesamtlösliche Anteile	1,24 g (= 10,8%)
Asche oder anorganische Teile	0,50 g (= 4,3%)
Verflüchtigte organische Teile	0,74 g (= 6,5%)

5. Ligninbestimmung.

a) Hydrolyse mit 72%iger H₂SO₄. Die Analysesubstanz wurde zunächst durch Extraktion mit Benzol/Alkohol entfettet, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und dann der Ligningehalt nach *J. König* u. *E. Rump*³⁾ mit 72%iger H₂SO₄ (50 cm³ auf 1—2 g) bestimmt.

Der Aufschluß wurde in einem Parallelversuch mikroskopisch verfolgt, bis eine kleine Fasermenge mit Chlorzinkjod keine Violettfärbung mehr erkennen ließ.

Einwaage	0,8790 g
Aschefreies Lignin	0,2646 g
Ligningehalt: 30,1 (%)	

b) Hydrolyse mit hochkonzentrierter Salzsäure. Nach *R. Willstätter* u. *L. Zechmeister*.

Einwaage	1,4892 g
Aschefreies Lignin	0,4498 g
Ligningehalt: 30,9 (%)	

Auch hier wurde in einer Parallelbestimmung auf Vollendung der Hydrolyse der Cellulose mikroskopisch geprüft.

Mittelwert: Ligningehalt = 30,0 %.

6. Cellulosebestimmung.

a) Chlorverfahren nach *Cross-Bevan*. Das Analysenmaterial wird in eine 350-cm³-Steilbrustflasche eingewogen, in 100 cm³ Wasser suspendiert und 5—10 cm³-weise so lange gesättigtes Chlorwasser zugesetzt, bis die Chloraufnahme ganz träge geworden ist. Dann wird abgesaugt, gewaschen und mit 2%iger Na₂SO₃-Lösung ~ 1/2 h auf dem siedenden Wasserbade behandelt. Die Chlor-Sulfit-Behandlung wird so oft wiederholt, bis beim Erwärmen mit Sulfitlösung keine Verfärbung mehr auftritt.

Das Verfahren hat bekanntlich den Nachteil, daß Chlor keine Tiefenwirkung besitzt. Es bildet sich vielmehr durch Chlor eine Schutzschicht, die durch Sulfitbehandlung erst wieder zerstört werden muß. Dazu ist die anfallende Cellulose pentosanhaltig und macht den Eindruck, als wäre sie durch Dextrine verklebt. Es wurde daher bei der letzten Sulfitbehandlung etwas verdünntes Alkali zugesetzt und mit 0,1%igem Permanganat kurz nachgebleicht. Das Cellulosepräparat war nach dem Trocknen bei 100—105° rein weiß.

Nach *Dean, Tower* und *Renker* wird bei der Chlorierung immer etwas Cellulose mit abgeführt. Der Verlust ist um so größer, je länger Chlor eingewirkt hat. Es wurde daher einige Male öfter chloriert, dafür aber nicht so lange. So betrug die erste Chlorierung knapp 10 h und jede weitere nur mehr 1 h.

Einwaage	1,03 g
Ausgebrachte Cellulose	0,61 g
Daraus Cellulosegehalt: 37,4 (%)	

b) Bromverfahren nach *H. Müller*. Das Pflanzenmaterial wird erst entharzt (6stündige Extraktion mit Alkohol/Benzol (1:1), Nachwaschung mit heißem Wasser und Trocknung bei 100—105°). Die Bromierung geschieht wiederum in einer 350-cm³-Steilbrustflasche mit Schliffstopfen. Die Lösung enthält 4 cm³ Brom im Liter. Die Entfernung der bromierten Ligninkörper geschieht mit heißem 0,4%igem Ammoniak. Die Brom-Ammoniak-Behandlung wird so lange wiederholt, bis das Holz in einen rein weißen Faserbrei zerfallen ist und mit Ammoniak keinerlei Verfärbung mehr erkennen läßt.

Die anfallende Cellulose ist rein weiß und enthält lediglich einige dunklere Teilchen, die durch einen kurzen Bleichprozeß mit 0,1%igem Permanganat entfernt werden.

Einwaage (entfettet)	1,56 g
Ausgebrachte Cellulose	0,59 g
Daraus Cellulosegehalt: 37,8 (%)	
Mittelwert: Cellulosegehalt = 37,6%	

Der lufttrockene Stengel setzt sich somit folgendermaßen zusammen

Wasser	16,7%
Asche	4,3%
Fett, Harz und Wachs	6,4%
Lignin	30,0%
Cellulose	37,6%
Zusammen	95,0%

Der restliche Teil mit 5% besteht aus sonstigen Zellinhaltsstoffen.

Bei der mikroskopischen Untersuchung ergab sich das Mark im Sonnenblumenstengel als verhältnismäßig reine Cellulose. Zur Erzielung einer guten Durchschnittsprobe für die chemische Analyse wurde Mark von 10 Stengeln in der Zerreißmaschine mit demselben Siebesatz zerkleinert. Die Untersuchung nach den vorerst beschriebenen Methoden lieferte folgende Werte:

1. Wasser (Xylolmethode)	14,0%
2. Asche (rein weiß)	9,3%
3. Fett, Harz und Wachs	4,8%
4. Lignin (72%ige H ₂ SO ₄)	3,9%
5. Cellulose (Bromverfahren)	41,4%
6. Pentosane (nach <i>Tollens-Elsner</i>) ⁴⁾	10,6%
Zusammen	84,0%

Der verbleibende Teil besteht vermutlich aus Hemicellulosen, Hexosanen oder sonstigen Zuckerpaarungen. Die Pentosanbestimmung bleibe im übrigen dahingestellt, da sie sehr schwebende Ergebnisse liefert.

Isolierung von Zellstoff.

A. Hydrolysenmethoden.

1. Hydrolyse mit Glycerin und Schwefelsäure nach *J. König*. Die anfallende Faser enthielt noch Lignin, so daß eine Nachbehandlung mit ammoniakalischen Wasserstoffsperoxyd notwendig wurde. Durch den scharfen Aufschluß wird die Cellulose jedoch stark angegriffen und zeigt nahezu keine Faserstruktur mehr. Unter dem Mikroskop konnte man nur mehr kurzfasriges Material feststellen.

Für den Aufschluß selbst wurde die Einwaage mit 200 cm³ Glycerin (s = 1,23), dem 4 g konz. H₂SO₄ zugesetzt sind, 1 h bei 133° unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf 500 cm³, erhitzt zum Sieden, filtriert, wäscht mit heißem Wasser und nimmt nun eine gründliche Wässerung vor. Schließlich folgt eine Nachbehandlung mit 5%igem ammoniakalischen Wasserstoffsperoxyd. Das erhaltene Präparat ist zwar rein weiß, aber weitgehend abgebaut.

Einwaage an lufttrocknem Material	2,8 g
Auswaage an gebleichtem Stoff	0,75 g
Ausbeute bezogen auf lufttrocknes Material: 75/2,8 = 26,8 (%)	
Ausbeute bezogen auf Cellulose nach der Analyse: 2080/37,6 = 71,2 (%)	

2. Ligningabtrennung mit Phenol. Das Verfahren geht auf ein Patent von *F. Bühler*⁵⁾ zurück; als Reaktionstemperatur gibt *Bühler* 180° an, Kochzeit 48 h. Ein ähnliches Verfahren stammt von *Renker*, der ~ 8 h bei 200° arbeitet mit nachfolgender Benzolextraktion (die Lignophenole gehen dabei in Lösung), schließlich Permanganatbleiche. Bei den eigenen Versuchen war jedoch die Ligninabtrennung unvollständig. Bei Zusatz von etwas HCl nach *Kalb* und *Schoeller* war die anfallende Faser sehr gut erhalten, auch mikroskopisch war keinerlei Veränderung feststellbar, aber die Ausbeute entsprach doch nicht ganz den Angaben von *Kalb-Schoeller*. Es wurde nach diesem Verfahren einmal eine quantitative Bestimmung mit dem verhältnismäßig gleichmäßig zerkleinerten Analysenmaterial durchgeführt, das andere Mal ein Aufschluß mit dem grob zerkleinerten Produkt, wie für die folgenden Aufschlüsse. Die Ergebnisse weichen um 3% ab, ein Beweis, daß der Zerkleinerungsgrad eine Rolle spielt.

²⁾ Papier-Ztg. 13, 39.

³⁾ Z. Unters. Lebensmittel 28, 184 [1914].

⁴⁾ *Tollens-Elsner*: Handbuch der Kohlehydrate, S. 113 (1935).

⁵⁾ D. R. P. 94467, 1897 (diese Ztschr. 11, 119 [1898]).

Aufschlußbedingungen	Fein- zerkleinerung	Grob- zerkleinerung
Einwaage an lufttrocknem Material	2,1052 g	3,9 g
Phenol, zuvor geschmolzen	~30 g	~55 g
Konz. HCl (Zusatz)	0,1 %	0,1 %
Aufschlußtemperatur	siedendes Wasserbad	
Kochzeit	4 h	4 h
Bleiche	Perborat mit etwa NaOH	
Bleichdauer	5 min	5 min
Ausgebrachter Zellstoff	0,7552 g	1,3 g
Ausbeute bezogen auf lufttrocknes Material	35,9 %	32,7 %
Ausbeute bezogen auf Cellulose nach der Analyse	95,4 %	87,2 %

Die Einwaage wird zunächst mit Wasser bzw. Aceton extrahiert und dann in einem Schliffkolben mit aufgesetztem Steigrohr 4 h mit Phenol (mit 0,1 % HCl) auf dem siedenden Wasserbad unter zeitweiligem Umschwenken gekocht. Danach wird in Wasser gegossen und bis zur Lösung des Phenols bzw. Lignophenols mit etwas Natronlauge versetzt. Schließlich folgt gründliche Wasserwäsche und Bleiche.

Die beiden Cellulosepräparate sind zwar sehr rein und dasjenige aus der Grobzerkleinerung zeigt noch die ursprüngliche Form der Holzstückchen; der ganze Aufschlußprozeß ist jedoch äußerst unangenehm (stark riechende Phenoldämpfe).

3. Weender-Verfahren nach *Henneberg-Stohmann*. Das Verfahren beruht auf abwechselnden Kochungen des Pflanzenmaterials mit Schwefelsäure und Kalilauge. Die Rohfaser fällt aber nicht ligninfrei an und ist auch nicht leicht ligninfrei zu erhalten. *Dmochowski* gibt eine Nachbehandlung mit Salpetersäure (1,15 bei 80°) und 2%igem Ammoniak an; *Renker* schlägt eine solche mit Ammoniak und Perhydrol vor. Nach seinen Angaben erhielt Vf. blendend weiße Cellulosepräparate; die Faser war jedoch angegriffen. Dazu ist das Verfahren zeitraubend, besonders dann, wenn das Material nicht in allzu feiner Verteilung vorliegt.

Die Einwaage wurde mit 750 cm³ Schwefelsäure (1,25%ig) 30 min gekocht, abgenutscht und 2mal mit je 1 l Wasser gewaschen, schließlich noch mit 500 cm³ Wasser ausgekocht. Filtrieren, Wiederholung der ganzen Operation, jedoch mit 750 cm³ 1,25%iger Kalilauge, schließlich Nachbehandlung mit Perhydrol und verd. Ammoniak bei 35° (5 min).

Einwaage an lufttrocknem Material	10,7 g
Auswaage an gebleichtem Stoff	3,1 g
Ausbeute bezogen auf lufttrocknes Material: 310/10,7 = 28,5 (%)	
Ausbeute bezogen auf Cellulose nach der Analyse: 2850/37,6 = 75,8 (%)	

B. Oxydationsmethoden.

1. Abtrennung von Lignin mit Salpetersäure.

Das Material wurde mit der 3fachen Menge 10%iger Salpetersäure übergossen und auf 60° erhitzt. Man läßt bei dieser Temperatur auf dem Wasserbad über Nacht stehen. Dann wird abgenutscht (Glasfritte), gewaschen und zur Entfernung der abgebauten Ligninkörper mit 2%iger Na₂SO₃-Lösung bei 80° behandelt. Die Säure-Sulfit-Behandlung wiederholt man so lange, bis die Faser ligninfrei ist. Schließlich wurde mit Perborat etwas nachgebleicht. Trocknung bei 90—98°.

Einwaage	105 g
Ausgebrachter Zellstoff	36,5 g
Ausbeute bezogen auf lufttrocknes Material: 3650/105 = 34,7 (%)	
Ausbeute bezogen auf Cellulose nach der Analyse: 3470/37,6 = 92,3 (%)	

Zum Vergleich wurde ein Aufschluß mit konz. HNO₃ (1,4) vorgenommen. Nach 10 min Säurewirkung wurde auf 500 cm³ verdünnt, abgesaugt, gewaschen und zur Entfernung der Ligninkörper mit verd. Ammoniak (0,4%ig) behandelt. Eine Bleiche war nicht mehr notwendig, da das Präparat rein weiß war. Die Fasern sind jedoch angegriffen.

Einwaage	19,5 g
Säure	150 cm ³
Temperatur	35—40°
Reaktionszeit	10 min
Ausgebrachter Zellstoff	2,9 g
Ausbeute bezogen auf lufttrocknes Material: 290/19,5 = 15,3 (%)	
Ausbeute bezogen auf Cellulose nach der Analyse: 1530/37,6 = 40,7 (%)	

Die Ausbeute ist hier sehr gering, da die Cellulose teilweise durch Oxycellulosebildung gelöst wird. Diese läßt sich im Filtrat bei starker Verdünnung mit Ammoniak wieder auffallen; die Filtration der gefällten abgebauten Cellulose ist jedoch äußerst schwierig, da sie sich wie ein Schleim auf das Filter setzt und dann überhaupt nichts mehr durchläßt. Von einer quantitativen Bestimmung wurde daher Abstand genommen, da lediglich die anfallende Faser und Ausbeute interessieren.

2. Aufschluß mit Chlorwasser.

Das Pflanzenmaterial wird über Nacht mit Chlorwasser behandelt, abgenutscht, gewaschen und mit 2%igem Na₂SO₃ ausgekocht; die Lignine gehen in Lösung. Nach Filtration und Wasserwäsche wird die Chlor-Sulfit-Behandlung so oft wiederholt, bis

reiner Zellstoff erhalten wird, im vorliegenden Falle zehnmal. Eine Bleichung war nicht mehr notwendig, da das Präparat an und für sich rein weiß erhalten wurde.

Das Verfahren ist sehr langwierig; denn Chlor besitzt keine Tiefenwirkung. Es bildet sich vielmehr, wie eingangs schon erwähnt, bei Chloreinwirkung eine Schutzschicht aus, die erst durch Sulfitbehandlung wieder entfernt werden muß. Weit rascher arbeitet der Prozeß bei entsprechender Zerkleinerung. Eine Zerkleinerung auf Mehl erschien nicht angebracht. Deshalb wurde in einem Parallelaufschluß erst eine Druckdämpfung mit Wasser vorgenommen, abgesaugt, gewaschen und dann erst auf den Faserbrei Chlorwasser zur Einwirkung gebracht. Im Parallelaufschluß wurde auch die Einwirkungszeit verringert und so ein besseres Ergebnis erzielt. Das ist auch leicht erklärlich. Während nämlich im ersten Aufschluß die groben Teilchen rein äußerlich aufgeschlossen sind, werden die feineren bereits abgebaut, daher auch der Verlust.

Bedingungen	Aufschluß I Grobzerkleinerung	Parallelaufschluß Grobzerkleinerung mit 500 cm ³ H ₂ O, 5–6 h
Zerteilungsgrad	—	50 h
Druckdämpfung	160 h	NaOCl, 5 min bei 32°
Chlorierung	—	25,3 g
Bleiche	—	8,9 g
Einwaage	26,5 g	
Ausgebrachter Zellstoff	8,7 g	
Ausbeute (bezogen auf lufttrocknes Material)	32,9 %	35,2 %
Ausbeute (bezogen auf Cellulose)	87,5 %	93,6 %

3. Aufschluß mit Chlordioxyd nach *E. Schmidt*. Das Verfahren ist wie das Chlorverfahren sehr langwierig, liefert aber dafür eine gute Ausbeute. Zur besseren Einwirkung der Chlordioxydlösung auf das Zellwandmaterial wurde wiederum zuerst eine Druckdämpfung mit Wasser im Autoklaven bei 5—6 at innerhalb 5 h vorgenommen. Der Faserbrei wird gewaschen und gelangt so zum Aufschluß.

Einwaage (lufttrocken)	24,3 g
ClO ₂ -Behandlung: 7mal jeweils mit 1 l Lösung	
Ausgebrachter Zellstoff	8,6 g
Ausbeute bezogen auf lufttrocknes Material: 860/24,3 = 35,3 (%)	
Ausbeute bezogen auf Cellulose nach der Analyse: 3530/37,6 = 93,8 (%)	

Gebleicht wurde mit Perborat, dem etwas KOH zugesetzt war. Das Präparat ist rein weiß und zeigt unter dem Mikroskop sehr gute Faserstruktur.

4. Bromaufschluß nach *Hugo Müller*. Einzelheiten gehen bereits aus S. 570 hervor. Wie dort angegeben, will *Müller* das Pflanzenmaterial erst entharzt haben, bevor er Brom zur Einwirkung bringt. Hiervon wurde abgewichen, da die anfallende Faser sowie Ausbeute gegenüber den anderen Verfahren interessierten, bei denen ja auch kaum Vorbehandlungen vorgenommen wurden.

Einwaage an lufttrocknem Material	19,7 g
Bromierung: 11mal mit je 400 cm ³ Bromwasser	
Bleiche: 0,1%iges Permanganat (SO ₂)	7,1 g
Ausgebrachter Zellstoff	
Ausbeute bezogen auf lufttrocknes Material: 710/19,7 = 35,9 (%)	
Ausbeute bezogen auf Cellulose nach der Analyse: 3500/37,6 = 95,4 (%)	

Das Verfahren erfordert viel Zeit und Arbeit, dafür schont es die Cellulose und liefert ein sehr schönes Präparat mit guter Faserstruktur.

C. Technische Verfahren.

1. Aufschluß mit Alkalien.

a) Natronverfahren: Das lufttrockene zerkleinerte Material wurde mit der 4fachen Menge einer 7%igen Natronlauge im Schüttelautoklaven der Fa. Nelles & Co. Maschinenbau Meißen i. Sa. bei 170—178°, Druck 6—7 at, Kochzeit 6 h, behandelt. Trotz gründlicher Wäsche blieb der Faserbrei dunkelgrau, so daß Bleichversuche angestellt werden mußten. Von der fest abgepreßten Zellstoffpappe wurde je 1 g mit 100 cm³ der nachstehenden Bleichlösungen bei 30° innerhalb 7 min gebleicht:

1. Permanganat	0,1%ig
2. Perborat	0,3%ig
3. Wasserstoffsuperoxyd	3%ig
4. Hypochlorit	1%ig

Bei der Permanganatbleiche wurde der auf der Faser ausgeschiedene Braunstein mit verd. schweflicher Säure bzw. mit H₂SO₄ schwach angesäuerter Bisulfitlösung entfernt. Der Faserbrei ist etwas in der Farbe aufgehellt. Beim Trocknen neigen jedoch die beiden Präparate zum Vergilben. Grund hierfür dürfte Oxy-cellulosebildung im schwach alkalischen Medium sein. Bei einer 3. Probe in neutraler Flotte (Zugabe von MgSO₄) war die Auf-

hellung zwar auch nicht besser, dafür aber trat kein Vergilben mehr ein.

Bei der Perboratbleiche kam eine 0,3%ige Lösung zur Anwendung, der nach *Opfermann* (D. R. P. 436804) 1% Ätzalkali (auf Stoff bezogen) zugesetzt wurde. Das Bleichgut ist sehr stark aufgehellt, nach dem Trocknen nahezu rein weiß und fühlt sich sehr weich an.

Für die Peroxydbleiche wurde eine 3%ige, schwach ammoniakalische H_2O_2 -Lösung benutzt. Erzeugt wird ein leichtes Grau, nach längerer Einwirkungszeit auch Weiß, jedoch tritt bereits Abbau ein.

Bei der Hypochloritbleiche war die Konzentration der Bleichlösung etwa 1° Bé. Die Aufhellung ist sehr gut, der Chlorverbrauch dafür etwas größer als normal. Ein noch besseres Produkt wird durch eine Bleiche mit schwach angesauerter (3 min), dann schwach alkalischer Bleichlösung nach D. R. P. 352845 der Zellstofffabrik Waldhof erreicht. — Eine 1%ige Chlorkalklösung ergab ebenfalls gute Aufhellung. Am besten arbeitete jedoch außer der Perboratbleiche eine 0,3%ige Ca-Hypochloritlauge, der während der Bleiche 1% Alkali zugegeben wurde.

Einwaage an lufttrocknem Material	156 g
Ausgebrachter Zellstoff	45,5 g
Ausbeute bezogen auf lufttrocknes Material: 4550/156 = 29,2 (%)	
Ausbeute bezogen auf Cellulose: 2920/37,6 = 77,6 (%)	

b) Kaliverfahren: Unter analogen Bedingungen wurde ein Aufschluß mit schwächerer Lauge (4%ige KOH) vorgenommen. Der anfallende Stoffbrei war wiederum grau, die Fasern sind erhalten. Um die färbenden Begleitstoffe zu zerstören, wurde der Zellstoff in 3 l 0,2%igen Bromwassers suspendiert und schließlich eine Nachbehandlung mit 0,4%igem Ammoniak in der Wärme vorgenommen. Der ganze Stoffbrei wurde dadurch sehr schön aufgehellt. Eine kurze Bleiche mit Perborat ergab ein sehr feines, rein weißes Präparat.

Einwaage (lufttrocken)	130 g
Ausgebrachter Zellstoff	39,1 g
Ausbeute bezogen auf lufttrocknes Material: 3910/130 = 30,1 (%)	
Ausbeute bezogen auf Cellulose: 3010/37,6 = 79,9 (%)	

c) Sulfatverfahren: Es wurde unter folgenden Aufschlußbedingungen gearbeitet^{a)}:

60 g NaOH
22 g Na₂S
15 g Na₂CO₃
4 g Na₂SO₄ } im Liter, davon 650 cm³ für Aufschluß

Einwaage (lufttrocken)	139 g
Temperatur	170–180°
Kochzeit	7 h
Druck im Autoklaven	6–8 at
Bleiche	Perborat
Bleichtemperatur	30°
Bleichzeit	7 min
Ausgebrachter Zellstoff	43,7 g
Ausbeute bezogen auf lufttrocknes Material: 4370/139 = 31,4 (%)	
Ausbeute bezogen auf Cellulose: 3140/37,6 = 83,6 (%)	

Der erhaltene Zellstoff fühlt sich sehr weich an, ist rein weiß und zeigt unter dem Mikroskop eine kaum angegriffene Faser.

2. Saurer Aufschluß: Sulfatverfahren.

Mitscherlich- und *Ritter-Kellner*-Kochungen im Autoklaven führten stets zu Schwarzkochungen. Der Grund hierfür lag wahrscheinlich in der unmittelbaren Berührung des eisernen Autoklaven mit der sauren Kochlauge; es konnte auch Fe in der Schwarzlauge in beträchtlichen Mengen nachgewiesen werden. Ein hochsäurefester Einsatz aus V2A oder V4A oder aus Blei stand leider nicht zur Verfügung, so daß nur mit kleinen Mengen im Bombenrohr gearbeitet werden konnte.

Einwaage (lufttrocken)	1,95 g
Löselauge	10 cm ³
Kochtemperatur	115–125°
Kochzeit	36 h
Löselauge: Kalk berechnet auf CaO	0,98%
Freies SO ₂	1,86%
Gebundenes SO ₂	1,08%
Gesamt-SO ₂	2,94%
Bleiche	Hypochlorit
Bleichzeit	10 min
Bleichtemperatur	30°
Ausgebrachter Zellstoff	0,63 g
Ausbeute bezogen auf lufttrocknes Material: 63/1,95 = 32,2 (%)	
Ausbeute bezogen auf Cellulose: 3220/37,6 = 85,7 (%)	

Der anfallende Zellstoff ist blendend weiß und zeigt noch die ursprüngliche Form der Holzstückchen. Das angeführte Ergebnis war das beste von drei Aufschlüssen.

3. Aufschluß mit neutraler Sulfatlösung. Es ergab sich, mikroskopisch betrachtet, eine sehr gut erhaltene Faser. Gebleicht wurde mit Perborat 10 min bei 30°.

Einwaage (lufttrocken)	49,2 g
Lauge	300 cm ³ (20%ig)
Alkalizusatz	2%
Druck	~8 at
Kochzeit	8 h
Ausgebrachter Zellstoff	15,2 g
Ausbeute bezogen auf lufttrocknes Material: 1520/49,2 = 30,9 (%)	
Ausbeute bezogen auf Cellulose: 3090/37,6 = 82,2 (%)	

Untersuchung der isolierten Zellstoffe.

1. α -Cellulose.

Bei der grundsätzlichen Ungleichwertigkeit einer jeden Faser ist ein absolutes Maß für die Alkaliresistenz nicht zu erreichen. Es handelt sich hier vielmehr um eine rein konventionelle Methode, die nur in gewissen Grenzen unter gleichen Bedingungen übereinstimmende Werte liefert.

Die Bestimmungen wurden nach der Methode von *Jentgen* unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Die untersuchten Zellstoffe wurden erst bei 90–95° 5 h getrocknet, dann jeweils 10 g eingewogen. Die Mercerisierlauge betrug immer 50 cm³, die Mercerisierstemperatur 20°, Mercerisierzeit 30 min, Essigsäure 50 cm³, Trocknung 4 h bei 100°. Die nachstehende Tabelle gibt die gefundenen Werte für α -Cellulose wieder.

Zellstoff	Einwaage g	α -Cellulose g	α -Cellulose %
Sulfat	10,0229	8,0488	84,6
Sulfat	10,0242	8,3804	83,6
Kali	10,0223	8,2974	82,8
Natron	10,0192	7,2085	72,5
Brom	10,0208	8,3972	83,8
OIO ₄	10,0196	8,3082	82,9
Chlor	10,0216	7,4535	74,4
Konz. HNO ₃	10,0232	4,2748	42,7
Verd. HNO ₃	10,0199	8,0672	80,5
Industrie	10,0204	8,6710	86,5

Aus der Tabelle geht hervor, daß der Gehalt an α -Cellulose wesentlich abhängig ist vom Aufschlußverfahren, d. h. von den mehr oder weniger stark wirkenden Aufschlußreagentien. Mit 10%iger Salpetersäure ergab sich z. B. ein Zellstoff mit 80,5% α -Cellulose, hingegen mit konz. HNO₃ nur ein solcher mit 42,7%. Im verdünnten Medium dauert zwar der Aufschluß sehr lange, dafür sind aber Zellstoffausbeute und α -Cellulose-Gehalt weit besser.

Berücksichtigt muß bei allen diesen α -Cellulosewerten auch der Bleichgrad bzw. der Bleichverlust werden. So ergab z. B. die Bleichgradbestimmung nach *Klemm* (Ausfärben des Zellstoffs mit gesättigter Malachitgrünlösung, die 2% Essigsäure enthält, Auswaschen, bis das Waschwasser nicht mehr gefärbt ist, Trocknen), daß der Natronzellstoff gegenüber dem Kalizellstoff stark überbleicht war; daher auch der Verlust an α -Cellulose. Der ganze Bleichprozeß ist ja weiter nichts als eine Vervollständigung des Holzaufschlusses, bei dem die u. U. noch vorhandenen Ligninreste bzw. färbenden Inkrustenbestandteile oxydiert und zerstört werden. Natürlich ist mit dieser Beseitigung unerwünschter Fremdstoffen auch ein Gewichtsverlust verbunden.

Weiterhin müssen Bleichtemperatur und Bleichzeit beachtet werden. Über 40° wird z. B. ein Zellstoff sehr rasch gebleicht, die Cellulose jedoch angegriffen und in Oxycellulose übergeführt. Sehr langes Bleichen bewirkt ebenfalls Oxycellulosebildung. Die Präparate neigen dann sehr zum Vergilben. Durch die Oxycellulosebildung (auch Hydrocellulosebildung durch Säurewirkung je nach Aufschlußverfahren) wird der Gehalt an α -Cellulose wesentlich vermindert und die Faser entsprechend geschwächt.

2. Bestimmung der β -Cellulose.

Versetzt man das alkalische Filtrat, herrührend von der α -Cellulose-Bestimmung, mit konz. Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion, so fällt die „ β -Cellulose“ aus. Zur besseren Koagulation erhitzt man auf dem siedenden Wasserbad, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat. Dann wird filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und ausgewogen. Die Tabelle gibt die erhaltenen Werte wieder.

Zellstoff	Einwaage g	β -Cellulose g	β -Cellulose %
Sulfat	10,0242	1,2169	12,1
Brom	10,0208	1,2106	12,1
Verd. HNO ₃	10,0199	1,3648	13,6

Die größte Schwierigkeit bei dieser Bestimmung bietet die Filtration. Gooch- oder Glasfildertiegel erwiesen sich als ungeeignet; denn die β -Cellulose liegt in ganz fein verteiltem Zustand vor, so daß sie entweder durchläuft oder, in Tiegeln mit kleinerer Porenweite, sich wie ein hochviscoser Schleim auf die Filterplatte setzt und innerhalb kurzer Zeit die Poren derart verklebt, daß eine Filtration praktisch unmöglich ist. Es wurden deshalb Tiegel der Firma Rosenthal (Werk Markredwitz) benutzt, die eine zweite

^{a)} Nach *Henglein*: Grundriß der chemischen Technik 1936, S. 374.

einsetzbare Filterplatte enthalten; auf beide Siebplatten wird eine Asbestwollschicht naß aufgesogen und getrocknet.

Der Gehalt an „ γ -Cellulose“ und Verunreinigungen ergibt sich aus der Differenz.

Zellstoff	Sulfat	Brom	Verd. HNO ₃
α -Cellulose	83,6%	88,8%	80,5%
β -Cellulose	12,1%	12,1%	13,6%
γ -Cellulose mit Verunreinigungen	4,3%	4,1%	6,9%

3. Bestimmung der Molekülgröße.

Die Bestimmung der Molekülgrößen der verschiedenen Zellstoffe erfolgte durch Viscositätsmessungen an Acetonlösungen der nitrierten Zellstoffe nach folgendem Schema:

- Nitrierung der Cellulose;
- Herstellung der Lösungen für die Viscositätsmessungen (Lösung der Nitrocellulose in Aceton, Umfällen der Nitrocellulose aus Acetonlösung mit Wasser, Trocknen der umgefällten Nitrocellulose, Wiederauflösung der umgefällten Nitrocellulose in Aceton);
- Viscositätsmessungen, Berechnung der Molekülgröße.

a) Nitrierung. Die verschiedenen Zellstoffe wurden zur besseren Tauchfähigkeit erst entfettet, gewaschen, getrocknet, fein zerfasert und dann in kleinen Portionen in technische Nitriersäure (65,6% H₂SO₄; 24,8% HNO₃; 9,6% Wasser) eingetragen. Nach beendeter Nitrierung wurde der Stoffbrei in Eiswasser gegossen, abgenutscht und neutral gewaschen. Dann folgte ein Stabilisierungsprozeß: 3mal mit je 400 cm³ Wasser 10 min lang auskochen, zum Schluß 2mal mit Methylalkohol unter Rückfluß je 3 h im Flottenverhältnis 1:100 kochen. Nach gründlicher Wasserwäsche trocknet man innerhalb 24 h bei 45–55°. Die Aufbewahrung erfolgt benzolfreucht.

Die erhaltenen Nitrocellulosen waren sehr stabil (Abel-Test). Faser und Farbe wurden durch den Nitrierprozeß nicht beeinflußt. Die Tabelle gibt die verschiedenen Nitrierbedingungen wieder. Zum Vergleich wurde auch ein Industriezellstoff (Nadelholz Zellstoff) herangezogen.

	Natron-	Sulfat-	Verd. HNO ₃ -	Chlor-	Nadelholz-
	zells	zells	zells	zells	Industrie-
Einwaage	7,79 g	6,81 g	1,79 g	1,95 g	4,26 g
Stoffdichte	(einheitlich f. sämtl. Nitrierungen 1:60)				
Nitriertemperatur ..	(einheitlich f. sämtl. Nitrierungen 16–18°)				
Nitrierzeit	(einheitlich f. sämtl. Nitrierungen 60 min)				
Stabilisator	(einheitlich f. sämtl. Nitrierungen CH ₃ OH)				
Ausgebrachte Nitro-					
cellulose	11,7 g	10,1 g	2,7 g	2,9 g	6,3 g
Abel-Test	27 min	31 min	34 min	28 min	30 min
Löslichkeit in Alkali	2,9%	2,1%	2,7%	2,3%	1,9%
Stickstoffgehalt ⁷⁾ ...	13,29%	13,42%	13,42%	13,19%	13,38%

⁷⁾ Nach Scholtze-Schlösing-Tiemann. (Kontrollanalyse mit „Merck“ KNO₃.)

b) Herstellung der Lösungen für die Viscositätsmessungen. Etwa 0,1 g Nitrocellulose wurden in 40–50 cm³ Aceton durch kräftiges Schütteln (Schüttelmaschine) in Lösung gebracht. Die Lösungen wurden zentrifugiert und das Zentrifugat langsam unter Rühren in Wasser eingegossen. Dabei fällt die Nitrocellulose in Form feiner Häutchen aus. Nach dem Absaugen und Trocknen wurde abermals in Aceton gelöst, zentrifugiert und das Zentrifugat der Viscositätsbestimmung unterworfen.

c) Viscositätsmessungen. Sämtliche Viscositätsmessungen wurden im Ostwaldschen Capillarviscosimeter bei 20° vorgenommen. Verdünnung erfolgte so lange, bis der Wert η_{sp}/c_{gm} annähernd konstant war.

Zum Vergleich sind nachstehend Molekülgröße der Nitrocellulosen und der α -Cellulose-Gehalt für die verschiedenen Zellstoffe zusammengestellt:

	Molekülgröße	α -Cellulose
a) Nitrocellulose aus Natronzellstoff	39000	72,5 %
b) Nitrocellulose aus Sulfatzellstoff	64000	83,6 %
c) Nitrocellulose aus verd. HNO ₃ -Zellstoff ..	57000	80,5 %
d) Nitrocellulose aus Chlorzellstoff	52000	74,4 %
e) Nitrocellulose aus ClO ₂ -Zellstoff	66000	82,9 %
f) Nitrocellulose aus Industriezellstoff	92000	86,5 %

Aus beiden Faktoren kann man einen mehr oder weniger großen Abbau feststellen⁸⁾. Inwieweit der Abbau durch den Aufschluß- oder Bleichprozeß zustande gekommen ist, sei dahingestellt; denn es kann auch der bereits eingesetzte Abbau durch die starke Nitriersäure (65,6% H₂SO₄ und 24,8% HNO₃) weitergeführt worden sein. Die Zahlen für die Molekülgrößen geben ferner keine Auskunft, ob nicht etwa Gemische vorliegen.

Nach den vorliegenden Versuchen ist die Gewinnung von Zellstoff aus Sonnenblumen aussichtsreich. Um ein Urteil über die technische Brauchbarkeit des Zellstoffes zu gewinnen, müssen die Versuche in größerem, halbertechnischem Maßstab und mit den technischen Bestimmungsmethoden ausgeführt werden. Es sei hierzu erwähnt, daß es gelang, aus Sonnenblumenstengeln einen Sulfitzellstoff herzustellen, der unter Anwendung geeigneter Veredelungsverfahren eine normale Erzeugung von Viscose-Kunstfasern von handelsüblicher Beschaffenheit gestattet. Ebenso gelang die Herstellung von hochverdaulichen Futtermitteln in Form von Zellmehl.

Herrn Prof. Dr. F. A. Henglein danke ich für die Anregung und Unterstützung der vorstehenden Arbeit.

Eingeg. 17. April 1940. [A. 80.]

⁸⁾ Vom Natronzellstoff sei dabei abgesehen, weil es sich hierbei um die ersten Versuche des Verfassers über die Isolierung, Bleiche und Nitrierung von Zellstoffen handelt.

Analytisch-technische Untersuchungen

Die quantitative spektralanalytische Bestimmung von Fluor in organischer und anorganischer Substanz

Von Doz. Dr. W. PAUL und CH. KARRETH

Aus dem Institut für pharmazeutische und angewandte Chemie der Universität Erlangen

Direktor: Prof. Dr. R. Dietzel

Über den qualitativen spektralanalytischen Fluornachweis in der Toxikologie mit dem Ziele, ein dem Arsenspiegel ebenbürtiges „corpus delicti“ zu schaffen, berichtete der eine von uns¹⁾ bereits. Da es unmöglich ist, unter den üblichen Bedingungen der Praxis ein Emissionsspektrum des Fluors zu erhalten, wurde der Weg der Bestimmung einer der Fluormenge äquivalenten Siliciummenge eingeschlagen. Unter Berücksichtigung der hierbei gesammelten Erfahrungen wurde an der quantitativen spektralanalytischen Bestimmung des Fluors gearbeitet, über deren Ergebnisse im folgenden berichtet wird.

Die Bestimmung des Fluors zerfällt in 2 Phasen:

- Entwicklung von Siliciumtetrafluorid aus dem fluoridhaltigen Untersuchungsmaterial und Übertreiben des Gases in das Absorbens.

- Herstellung der Elektrode und quantitative spektrographische Analyse der dem Fluor äquivalenten Menge Silicium.

Beide Phasen mußten schrittweise auf Genauigkeit und Empfindlichkeit geprüft werden.

- Entwicklung von Siliciumtetrafluorid aus dem fluoridhaltigen Untersuchungsmaterial und Übertreiben des Gases in das Absorbens.

Zum Austreiben des Fluors aus der Analysesubstanz wurde eine Apparatur aus Jenaer Glas entwickelt, deren Leistungsfähigkeit nach der von Penfield²⁾ ausgearbeiteten und von Treadwell u. Koch³⁾ modifizierten Methode erprobt wurde. Das aus der Analysesubstanz mit Kieselsäure und Schwefelsäure ausgetriebene Siliciumtetrafluorid wird dabei in 50%iger alkoholischer, gesättigter Kaliumchloridlösung

¹⁾ W. Paul, diese Ztschr. **49**, 901 [1936]; Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **79**, 332 [1938].

²⁾ Chem. News **39**, 179 [1879].

³⁾ Z. analyt. Chem. **43**, 469 [1904].