

## 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 Öl- pflanze in Russland kultiviert. Vom südlichen Russland aus kam die Pflanze schließlich nach den heutigen Hauptanbaubebieten 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.

gewinnung herangezogen. In Amerika verbäckt man sie teilweise zu Brot. Die Blätter liefern wiederum ein gutes Viehfutter. Lediglich mit den rauhaarigen markigen Stängeln wußte man nichts anzufangen. Ursprünglich hat man sie einfach in der Fabrik als Brennmaterial verwendet. Später versuchte man, daraus Pottasche zu gewinnen.

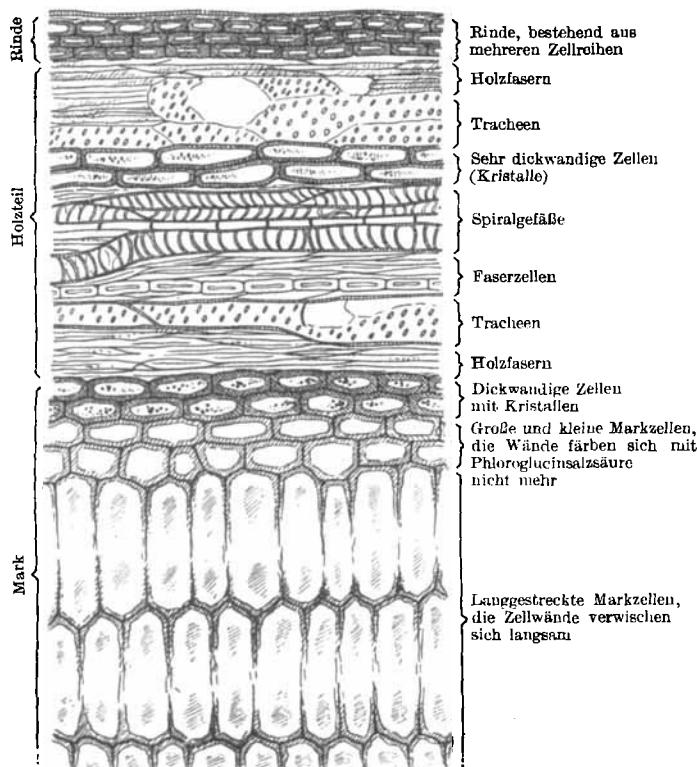


Abb. 2. Radiärer Längsschnitt durch den Sonnenblumenstengel.

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 rauh 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.

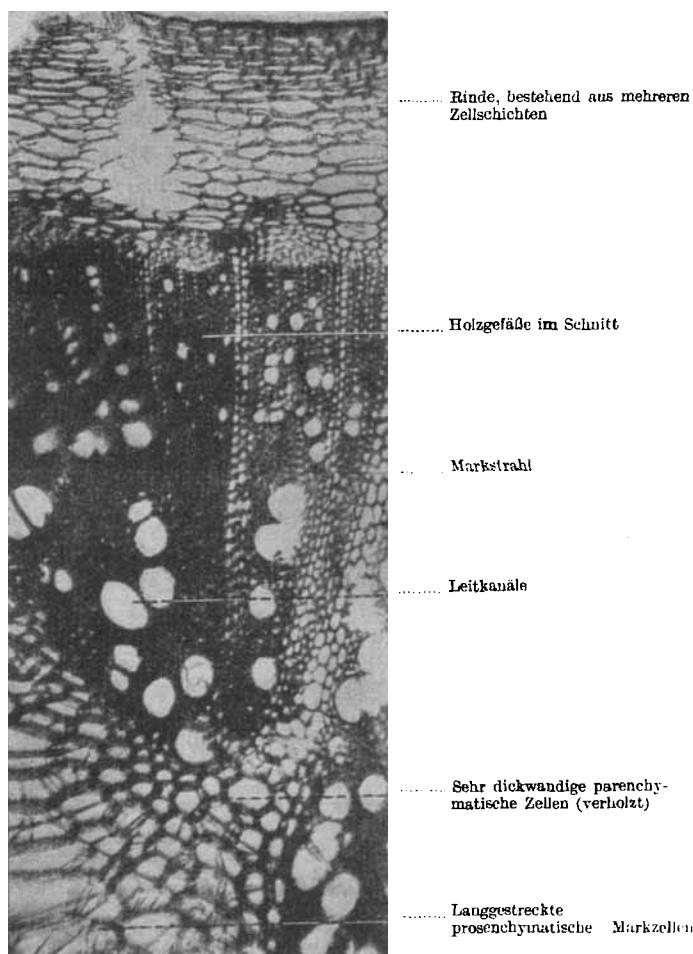


Abb. 3. Querschnitt durch den Sonnenblumenstengel.  
Der Schnitt wurde mit Phloroglucinolsäure behandelt.

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

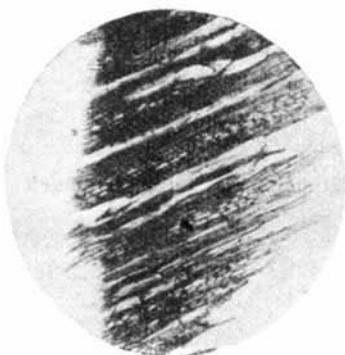


Abb. 4. Tangentialschnitt durch den Stengel der Sonnenblume.  
Der Schnitt wurde vor der Aufnahme mit Phloroglucinsalzsäure behandelt.



Abb. 5.  
Faserbündel.

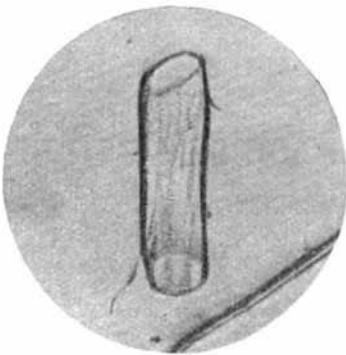


Abb. 6. Wasserleitungsgefäß:  
Trachee mit Tüpfeln!

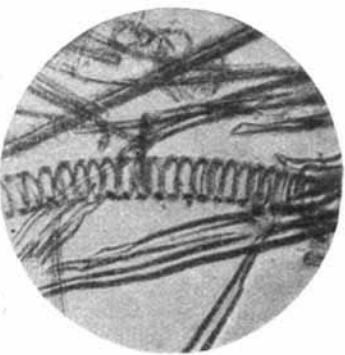


Abb. 7.  
Versteifungsgefäß: Spiral- oder Schraubengefäß!

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 Mazerierungsgemisch ( $KClO_3$  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, Spiralgefäß 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:

Stengellänge cm	Dmr. am Boden cm	Dmr. an der Spitze cm	Gewicht g
235	3,0	1,5	340
298	2,9	1,9	470
290	3,0	1,9	610
277	2,4	1,8	390
241	2,5	1,1	275
189	2,1	1,4	205
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 feinstes Staubteilchen entstehen. Für die folgenden Untersuchungen stand eine Zerreißmaschine 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 Zerreißgut durch das Sieb. Dadurch ist die Größe der Teilchen einigermaßen konstant gehalten (0,7 mm).

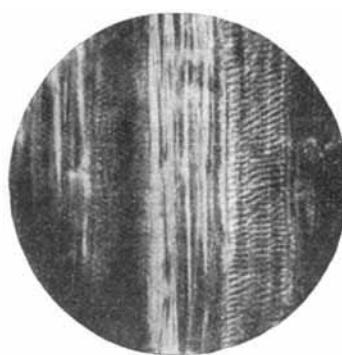
Zur Erzielung einer guten Durchschnittsprobe wurden von 10 lufttrocknen Stengeln jeweils Proben mit ~20 g zerkleinert, in einer Mischtrömmel innig vermischt und das so erhaltene Produkt der Untersuchung unterworfen.

1. Die Wasserbestimmung erfolgte a) nach dem Xyloverfahren<sup>1)</sup>; b) durch Trocknen im Lufttrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz bei 100—105°.

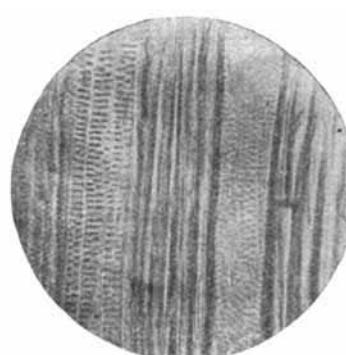
Wassergehalt der lufttrocknen Stengel: a) 16,6%; b) 16,8%. Mittelwert: 16,7%.

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

<sup>1)</sup> DINOM DVM 8721, Chem. Fabrik 8, 339 [1935].



Tracheenfasern.



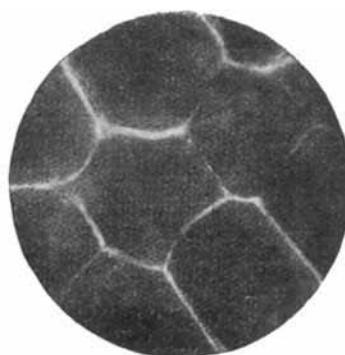
Tracheenfasern.

Abb. 8. Teil eines Längsschnittes.  
a) im polarisierten Licht.      b) im nichtpolarisierten Licht.



Tracheen-Spiralgefäß.

Abb. 9. Teil eines Längsschnittes  
im polarisierten Licht.



Teil eines Querschnittes.

Markzellen im polarisierten Licht.

Kohlereste befeuchtet man mit Ammoniumnitrat und glüht bis zur Gewichtskonstanz.

	I.	II.
Einwaage .....	0,5108	0,3230 g
Asche .....	0,0224	0,0142
Aschengehalt .....	4,3%	4,3%

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

1. mit 200 cm<sup>3</sup> Äther/Petroläther (1:1) 2 h,
2. mit 200 cm<sup>3</sup> Alkohol 3 h,
3. mit ~ 400 cm<sup>3</sup> 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<sup>2)</sup> wird eine eingewogene Probe 1 h mit 100 cm<sup>3</sup> 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Analysensubstanz wurde zunächst durch Extraktion mit Benzol/Alkohol entfettet, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und dann der Ligningehalt nach J. König u. E. Rump<sup>3)</sup> mit 72%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50 cm<sup>3</sup> 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 ..	0,2046 g
Ligningehalt: 20,1 (%)	

b) Hydrolyse mit hoch konzentrierter Salzsäure. Nach R. Willstätter u. L. Zechmeister.

Einwaage .....	1,4802 g
Aschefreies Lignin ..	0,4438 g
Ligningehalt: 29,9 (%)	

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-cm<sup>3</sup>-Steilbrustflasche eingewogen, in 100 cm<sup>3</sup> Wasser suspendiert und 5—10 cm<sup>3</sup>-weise so lange gesättigtes Chlorwasser zugesetzt, bis die Chloraufnahme ganz träge geworden ist. Dann wird abgesaugt, gewaschen und mit 2%iger Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung ~ 1/2 h auf dem siedenden Wasserbade behandelt. Die Chlor-Sulfit-Behandlung wird so oft wiederholt, bis beim Erwärmen mit Sulfatlösung 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 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 (6ständige Extraktion mit Alkohol/Benzol (1:1), Nachwaschung mit heißem Wasser und Trocknung bei 100—105°). Die Bromierung geschieht wiederum in einer 350-cm<sup>3</sup>-Steilbrustflasche mit Schließstopfen. Die Lösung enthält 4 cm<sup>3</sup> 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.

<sup>2)</sup> Papier-Ztg. 13, 30.

<sup>3)</sup> Z. Unters. Lebensmittel 28, 184 [1914].

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 Zellinhaltstoffen.

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 denselben Siebeinsatz zerkleinert. Die Untersuchung nach den vorerst beschriebenen Methoden lieferte folgende Werte:

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

Der verbleibende Teil besteht vermutlich aus Hemicellulosen, Hexosanen oder sonstigen Zuckerpaarlingen. Die Pentosanbestimmung bleibe im übrigen dahingestellt, da sie sehr schwierige 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 ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxyd 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 kurzfaseriges Material feststellen.

Für den Aufschluß selbst wurde die Einwaage mit 200 cm<sup>3</sup> Glycerin (s = 1,23), dem 4 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt sind, 1 h bei 133° unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf 500 cm<sup>3</sup>, erhitzt zum Sieden, filtriert, wäscht mit heißem Wasser und nimmt nun eine gründliche Wässerung vor. Schließlich folgt eine Nachbehandlung mit 5%igem ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxyd. Das erhaltene Präparat ist zwar rein weiß, aber weitgehend abgebaut.

Einwaage an lufttrockenem Material .....	2,8 g
Auswaage an gebleichtem Stoff .....	0,75 g
Ausbeute bezogen auf lufttrocknes Material: 75/28 = 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<sup>5)</sup> zurück; als Reaktions temperatur 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.

<sup>4)</sup> Tollens-Elsner: Handbuch der Kohlehydrate, S. 113 (1935).

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

Aufschlußbedingungen	Feinzerkleinerung	Grobzerkleinerung
Einwaage an lufttrocknem Material .....	2,1052 g	3,9 g
Phenol, zuvor geschnitten .....	~30 g	~55 g
Konz. HCl (Zusatz) .....	0,1%	0,1%
Aufschlußtemperatur .....	siedendes Wasserbad	
Kochzeit .....	4 h	4 h
Bleiche .....	Perborat mit etwa NaOH	
Bleichtime .....	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 Wassergewäsche und Bleiche.

Die beiden Cellulosepräparate sind zwar 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 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1,25%ig) 30 min gekocht, abgenutscht und 2mal mit je 1 l Wasser gewaschen, schließlich noch mit 500 cm<sup>3</sup> Wasser ausgekocht. Filtern, Wiederholung der ganzen Operation, jedoch mit 750 cm<sup>3</sup> 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 (Glasfrritte), gewaschen und zur Entfernung der abgebauten Ligninkörper mit 2%iger Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-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 ..... 10,5 g  
Ausgebrachter Zellstoff ..... 3,6 g

Ausbeute bezogen auf lufttrocknes Material: 3650/10,5 = 34,7 (%)  
Ausbeute bezogen auf Cellulose nach der Analyse: 3470/37,6 = 92,3 (%)

Zum Vergleich wurde ein Aufschluß mit konz. HNO<sub>3</sub> (1,4) vorgenommen. Nach 10 min Säurewirkung wurde auf 500 cm<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>  
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 Oxyzellulosebildung gelöst wird. Diese läßt sich im Filtrat bei starker Verdünnung mit Ammoniak wieder auflösen; die Filtration der gefallenen abgebauten Cellulose ist jedoch äußerst schwierig, da sie sich wie ein Schleim auf das Filter setzt und dann überhaupt nichts mehr durchläuft. 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ausgekocht; die Lignine gehen in Lösung. Nach Filtration und Wassergewäsche 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 erklärlieb. Während nämlich im ersten Aufschluß die groben Teilchen rein äußerlich aufgeschlossen sind, werden die feineren bereits abgebaut, daher auch der Verlust.

Bedingungen	Aufschluß I	Parallelaufschluß
Zerteilungsgrad .....	Grobzerkleinerung	Grobzerkleinerung
Druckdämpfung .....	—	mit 500 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O, 5—6 at 6 h
Chlorierung .....	160 h	50 h
Bleiche .....	26,5 g	25,3 g
Einwaage .....	8,7 g	8,9 g
Ausgebrachter Zellstoff .....	32,9%	35,3%
Ausbeute (bezogen auf lufttrocknes Material) .....	87,5%	98,6%

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 (lufttrocknen) ..... 24,3 g  
ClO<sub>2</sub>-Behandlung: 7 mal jeweils mit 1 l Lösung ..... 8,6 g  
Ausgebrachter Zellstoff ..... 8,6 g

Ausbeute bezogen auf lufttrocknes Material: 800/24,3 = 35,3 (%)

Ausbeute bezogen auf Cellulose nach der Analyse: 3530/37,6 = 98,8 (%)

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. Hierzu 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: 11 mal mit je 400 cm<sup>3</sup> Bromwasser .....  
Bleiche: 0,1%iges Permanganat (SO<sub>4</sub>) .....  
Ausgebrachter Zellstoff ..... 7,1 g

Ausbeute bezogen auf lufttrocknes Material: 710/19,7 = 35,9 (%)

Ausbeute bezogen auf Cellulose: 3590/37,6 = 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 cm<sup>3</sup> der nachstehenden Bleichlösungen bei 30° innerhalb 7 min gebleicht:

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

Bei der Permanganatbleiche wurde der auf der Faser ausgeschiedene Braunstein mit verd. schwefliger Säure bzw. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schwach angesäuerte Bisulfitlösung entfernt. Der Faserbrei ist etwas in der Farbe aufgehellt. Beim Trocknen neigen jedoch die beiden Präparate zum Vergilben. Grund hierfür dürfte Oxyzellulosebildung im schwach alkalischen Medium sein. Bei einer 3. Probe in neutraler Flotte (Zugabe von MgSO<sub>4</sub>) 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 leiches 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 angesäuertem (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<sup>a)</sup>:

60 g NaOH	im Liter, davon 650 cm <sup>3</sup> für Aufschluß
22 g Na <sub>2</sub> S	
15 g Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
4 g Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	
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: Sulfitverfahren.

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 Bonnenrohr gearbeitet werden konnte.

Einwaage (lufttrocken)	1,95 g
Löselauge	10 cm <sup>3</sup>
Kochtemperatur	115—125°
Kochzeit	36 h
Löselauge: Kalk berechnet auf CaO	0,98%
Freies SO <sub>2</sub>	1,86%
Gebundenes SO <sub>2</sub>	1,08%
Gesamt-SO <sub>2</sub>	2,94%
Bleiche	Hypochlorit
Bleichezeit	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 Sulfitlösung. Es ergab sich, mikroskopisch betrachtet, eine sehr gut erhaltene Faser. Gebleicht wurde mit Perborat 10 min bei 30°.

<sup>a)</sup> Nach Henglein: Grundriß der chemischen Technik 1936, S. 874.

Einwaage (lufttrocken)	49,2 g
Lauge	300 cm <sup>3</sup> (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. $\alpha$ -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 cm<sup>3</sup>, die Mercerisier temperatur 20°, Mercerisierzeit 30 min, Essigsäure 50 cm<sup>3</sup>, Trocknung 4 h bei 100°. Die nachstehende Tabelle gibt die gefundenen Werte für  $\alpha$ -Cellulose wieder.

Zellstoff	Einwaage g	$\alpha$ -Cellulose g	$\alpha$ -Cellulose %
Sulfat-	10,0229	8,0488	84,6
Sulfat-	10,0242	8,3504	83,6
Kali-	10,0223	8,2974	82,8
Natron-	10,0192	7,2035	72,5
Brom-	10,0208	8,3972	83,8
ClO <sub>4</sub> -	10,0196	8,3082	82,9
Chlor-	10,0216	7,4535	74,4
Konz. HNO <sub>3</sub>	10,0232	4,2748	42,7
Verd. HNO <sub>3</sub>	10,0199	8,0672	80,5
Industrie	10,0204	8,6710	86,5

Aus der Tabelle geht hervor, daß der Gehalt an  $\alpha$ -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%  $\alpha$ -Cellulose, hingegen mit konz. HNO<sub>3</sub> nur ein solcher mit 42,7%. Im verdünnten Medium dauert zwar der Aufschluß sehr lange, dafür sind aber Zellstoffausbeute und  $\alpha$ -Cellulose-Gehalt weit besser.

Berücksichtigt muß bei allen diesen  $\alpha$ -Cellulosewerten auch der Bleichgrad bzw. der Bleichverlust werden. So ergab z. B. die Bleichgradbestimmung nach Klemm (Ausfärben des Zellstoffes 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  $\alpha$ -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 Oxy cellulose übergeführt. Sehr langes Bleichen bewirkt ebenfalls Oxy cellulosebildung. Die Präparate neigen dann sehr zum Vergilben. Durch die Oxy cellulosebildung (auch Hydrocellulosebildung durch Säurewirkung je nach Aufschlußverfahren) wird der Gehalt an  $\alpha$ -Cellulose wesentlich vermindert und die Faser entsprechend geschwächt.

### 2. Bestimmung der $\beta$ -Cellulose.

Versetzt man das alkalische Filtrat, herührend von der  $\alpha$ -Cellulose-Bestimmung, mit konz. Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion, so fällt die „ $\beta$ -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	$\beta$ -Cellulose g	$\beta$ -Cellulose %
Sulfat-	10,0242	1,2169	12,1
Brom-	10,0208	1,2106	12,1
Verd. HNO <sub>3</sub>	10,0199	1,3648	13,6

Die größte Schwierigkeit bei dieser Bestimmung bietet die Filtration. Gooch- oder Glasfilteriegel erwiesen sich als ungeeignet; denn die  $\beta$ -Cellulose liegt in ganz fein verteiltem Zustand vor, so daß sie entweder durchläuft oder, in Tiegen mit kleineren 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

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

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

Zellstoff	Sulfat	Brom	Verd. HNO <sub>3</sub>
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 Molekülgroße.

Die Bestimmung der Molekülgroßen 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 umgefallenen Nitrocellulose, Wiederauflösung der umgefallenen Nitrocellulose in Aceton);
  - Viscositätsmessungen, Berechnung der Molekülgroße.
- 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% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 24,8% HNO<sub>3</sub>; 9,6% Wasser) eingetraged. Nach beendeter Nitrierung wurde der Stoffbrei in Eiswasser gegossen, abgenutscht und neutral gewaschen. Dann folgte ein Stabilisierungsprozeß: 3 mal mit je 400 cm<sup>3</sup> Wasser 10 min lang auskochen, zum Schluß 2 mal mit Methylalkohol unter Rückfluß je 3 h im Flottenverhältnis 1:100 kochen. Nach gründlicher Wasserrwäsche trocknet man innerhalb 24 h bei 45—55°. Die Aufbewahrung erfolgt benzolfeucht.

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 (Nadelholzzellstoff) herangezogen.

	Natron-	Sulfat-	Verd. HNO <sub>3</sub> -	Chlor-	Nadelholz- Industrie- zellstoff
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 <sub>3</sub> OH)				
Ausgebrachte Nitrocellulose .....	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 <sup>1)</sup> ...	13,29%	13,42%	13,42%	13,19%	13,38%

<sup>1)</sup> Nach Schalte-Schloßing-Tiemann. (Kontrollanalyse mit „Merk“ KNO<sub>3</sub>.)

b) Herstellung der Lösungen für die Viscositätsmessungen. Etwa 0,1 g Nitrocellulose wurden in 40—50 cm<sup>3</sup> 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 Häufchen 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  $\eta_{sp}/c_{gm}$  annähernd konstant war.

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

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

Aus beiden Faktoren kann man einen mehr oder weniger großen Abbau feststellen<sup>2)</sup>. 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% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 24,8% HNO<sub>3</sub>) weitergeführt worden sein. Die Zahlen für die Molekülgroßen geben ferner keine Auskunft, ob nicht etwa Genische 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, halbtechnischem Maßstab und mit den technischen Bestimmungsmethoden ausgeführt werden. Es sei hierzu erwähnt, daß es gelang, aus Sonnenblumenstengeln einen Sulfatzellstoff 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 Zellnahrung.

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

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

<sup>2)</sup> 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 Arsenpiegel ebenbürtiges „corpus delicti“ zu schaffen, berichtete der eine von uns<sup>1)</sup> 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.

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

- 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 Analysensubstanz wurde eine Apparatur aus Jenaer Glas entwickelt, deren Leistungsfähigkeit nach der von Penfield<sup>2)</sup> ausgearbeiteten und von Treadwell u. Koch<sup>3)</sup> modifizierten Methode erprobt wurde. Das aus der Analysensubstanz mit Kieselsäure und Schwefelsäure ausgetriebene Siliciumtetrafluorid wird dabei in 50%iger alkoholischer, gesättigter Kaliumchloridlösung

<sup>2)</sup> Chem. News 39, 179 [1879].

<sup>3)</sup> Z. analyt. Chem. 48, 469 [1904].