

Mit Recht sagt H. Frank⁴⁴⁾, der in anderer Richtung erstmalig eine solche Betrachtungsweise der verschiedenen Arbeitsmethoden unter dem Gesichtspunkte ihres „Typs“ durchgeführt hat, daß „die Verfolgung einer besonderen Verfahrensweise in ihrer ständig variierten Anwendung in der Technik die Ableitung allgemeiner technologischer Prinzipien erlaubt und einen wesentlich tieferen Einblick in technisches Handeln und technisches Denken gibt, als bei der ausschließlichen Betrachtung vom Rohstoff her und zum Endprodukt hin möglich ist.“ In diesem Sinne einen Beitrag zur Kenntnis der neuzeitlichen Systematik der Technologie zu liefern, war mit ein Ziel, dem diese Arbeit dienen sollte.

Erkenntnis und Kenntnis der Vorgänge in jeder Phase des Arbeitsprozesses sind heute mehr den je für gewisse Industriezweige der Weg, der aus dem Labyrinth konservativster Empirie und Rezeptwirtschaft hinausführt in neue und freie Entwicklungsbahnen. Darin liegt auch der Sinn eines gelegentlichen Ausspruches von Duisberg: „Es läßt sich in der Industrie unendlich viel erreichen, wenn man die Technik auf eine höhere wissenschaftliche Basis stellt“ und — wir erlauben uns

⁴⁴⁾ H. Frank, Achema-Jahrbuch, Jahrg. 1926/27, Verlag Chemie, Berlin, 134 [1927]; Ztschr. angew. Chem. 39, 896 [1926].

das noch beizufügen — dem Eindringen wissenschaftlicher Erkenntnis in die Arbeitsstätten der Technik mit geringerem Mißtrauen begegnet, als es leider nicht selten der Fall ist.

Zusammenfassung.

An Hand eines entsprechenden Zahlenmaterials wird gezeigt, daß die in drei früheren Mitteilungen der Verfasser⁴⁵⁾ dargetane Gesetzmäßigkeit über den funktionellen Zusammenhang zwischen Plastizierungsgrad des Rohstoffes einerseits und den physikalischen Eigenschaften des erzielten Werkstoffes andererseits allgemeine Gültigkeit besitzt.

Es wird ferner gezeigt, daß die in der Technologie der Werkstoffe auf dem Wege plastischer Verformung erhaltenen Erzeugnisse ziemlich ausnahmslos im Sinne eines allgemein vorwaltenden Arbeitsprinzips ihre Fertigung (Formgebung) erfahren: Aggregations-Formprinzip.

Anschließend wird ein Beitrag zur neuzeitlichen Systematik der Technologie im Sinne der Reformbestrebungen Franks erbracht. [A. 91.]

⁴⁵⁾ Kolloid-Ztschr. 41, 348; 42, 174; 43, 41 [1927].

Über das Verhalten von Lignin und Chlorlignin bei der Herstellung von Zellstoff mittels Chlor.

II. Mitteilung¹⁾.

Von Prof. Dr. P. WAENTIG, Dresden.

(Eingeg. 2. Juli 1928.)

Bei den praktisch erprobten Chlorverfahren (Pomilio, De Vaino) geht der Chlorierung eine Vorbehandlung der Faser voraus, die sich nicht nur auf eine Zuführung der erforderlichen Feuchtigkeit beschränkt, sondern auf der Behandlung mit Alkalilauge in der Wärme beruht.

Diese Vorbehandlung hat zunächst die Wirkung, daß die Faser sich besser und schneller chlorieren läßt. Es beruht dies wohl nicht nur darauf, daß die Fasern durch die Einwirkung der Lauge gelockert und dadurch der Einwirkung des Chlors zugänglich werden, sondern es handelt sich hier — worauf schon Cross und Bevan hingewiesen haben, die zuerst die Vorbehandlung mit Alkali empfohlen — um chemische Veränderungen. Die alkalilöslichen Anteile der Inkrusten, insbesondere Harz und Pentosan, werden so weit aus der Faser entfernt, daß das Chlor ungehinderten Zutritt zur Lignocellulose finden kann. Tatsächlich werden denn auch schon sehr erhebliche Mengen von Inkrusten aus der Faser durch die alkalische Vorbehandlung entfernt. Diese Wirkung zeigt sich nicht nur bei der Chlorierung, sondern auch bei der dritten Phase des Aufschließungsvorgangs, der Herauslösung der gechlorten Inkrusten mit verdünnter Lauge. Unterläßt man nämlich die Vorbehandlung, so ist nicht nur eine erheblich größere Menge von Alkali zur Entfernung des Chlorlignins erforderlich, sondern man muß die Herauslösung in diesem Fall zur Erzielung eines bleichbaren Stoffes in der Wärme vornehmen. Offenbar ist der Mehrverbrauch z. T. auf Kosten der nicht entfernten, ebenfalls Alkali bindenden und nur durch heiße Lauge herauslösbaren Pentosane usw. zu setzen.

Auf eine weitere günstige Wirkung der Vorbehandlung wird noch an einer späteren Stelle einzugehen sein.

Grundsätzlich unterscheiden sich nun die Fasern schnell wachsender Pflanzen, wie z. B. unserer Getreidestroharten und unserer bastfaserführenden Nutzpflanzen,

wie Flachs und Hanf, von den eigentlichen Hölzern, dadurch, daß bei ersteren durch die Vorbehandlung, d. h. Erwärmen bzw. Kochen mit verdünnten Alkalien bei Atmosphärendruck, auch die Entfernung eines beträchtlichen Teils des Lignins gelingt, wodurch eine sehr erhebliche Herabsetzung des Chlorverbrauchs ermöglicht wird. Da der mit einer Entfernung der Ligninsubstanzen bei einer alkalischen Vorbehandlung verbundene Alkaliverlust geringer ist als die Ersparnis, die man an Chlor hierdurch und Alkali bei der Nachbehandlung erzielt, und man auf diese Weise in der Lage ist, den Verbrauch von Chlor und Alkali in weitgehendem Maße zu modifizieren, insbesondere auf einen gleich großen Bedarf abzustimmen, so liegt hierin wohl einer der hauptsächlichen Gründe, die das Chlorverfahren gerade für diese Faserarten geeignet erscheinen lassen. Zur Erläuterung der Verhältnisse bei Getreidestroh z. B. sei im folgenden eine Aufstellung von H. Pomilio wiedergegeben.

Zahlentafel V.

Einfluß der alkalischen Vorbehandlung auf Chlor- und Natronverbrauch bei Getreidestroh nach H. Pomilio^{*)}.

Verbrauch an:	Vorbehandlung mit NOOH in der Wärme-Konzentration:				
	2,25	1,5	1,1	1,0	0,5
Ätznatron	19,8	20,3	18,7	17,1	11,3
Chlor	40,0	40,8	33,6	42,8	69,1
Ausbeute an lufttrockner Cellulose	42,0	38,5	39,0	40,8	40,8

^{*)} H. Pomilio, Wchbl. Papierfabr. 37, 1115 [1925].

Bei den eigentlichen Hölzern ist nun, wie gesagt, eine solche Wirkung der Vorkochung bei gewöhnlichem Druck nicht feststellbar. Erst bei Anwendung größerer Alkalimengen, bei höherer Konzentration und höherem

¹⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 41, 493 [1928].

Druck tritt eine erhebliche Auflösung des Lignins und damit Rückgang des Chlorverbrauchs und des Natronverbrauchs bei der Nachbehandlung ein.

Die folgende Zahlentafel gibt einen Überblick über diese Verhältnisse, wie sie zunächst sich für Fichtenholz darstellen.

Zahlentafel VI.

Einfluß der Vorkochung auf Chlor- und Natronverbrauch.

a) Fichtenholz.

Versuchs-Nr.	Zerkleinerungsart des Holzes	Vorbehandlung (Vorkochg.)						Natronverbr.			
		Druck bzw. Temperatur	Dauer	NaOH-Menge	NaOH-konzentr.	Gew.-Verl. d. Holzes	Chlorierungs-dauer	Chlor-verbrauch	Vor-kochung	Nach-behandlg.	Zu-sammen
		h	h	g/l	%	%	h	%	%	%	%
185	Gerissenes Holz	100°	4	23	3	20,6	8	41,7	10,3	17,6	27,9
188	"	100°	3	40	5	—	3	33,4	10,3	14,2	24,5
290/91	"	100°	4	20	2,5	17,2	8 1/2	46,0	8,2	15,6	24,8
192	"	2,5 Atm.	4	20	2	28,7	4	33,9	12,8	13,4	26,2
158	"	3 Atm.	4	15	ca. 2	—	5	35,8	9,5	15,9	25,4
168	"	5 Atm.	4	15	—	—	5	35,8	11,0	15,7	26,7
286/87	"	5 Atm.	4	19	2,2	29,7	4	35,8	11,9	10,5	22,4
299/300	"	5 Atm.	4	30	3,4	38,7	4	23,6	12,7	8,6	20,7
272/73	Schnittzel	3 Atm.	4	18	3,6	21,5	5	42,4	10,5	13,9	24,4
268/69	"	5 Atm.	4	18	3,6	30,9	5	30,4	11,7	11,8	23,5
319	"	5 Atm.	4	15	4,0	30,7	—	33,3	12,0	—	—
335	"	5 Atm.	4	18	4,8	33,3	—	29,7	12,2	—	—

*) Sämtliche Prozentzahlen sind auf das angewendete Trockenholz berechnet.

Die Versuche wurden ausgeführt bis zum vollständigen Aufschluß unter Erzielung eines gut bleichbaren Stoffes und unter Anwendung von sogenanntem Reißholz einerseits und von Holzschnittzeln (durch eine Schleudermühle zerkleinerte Hackspäne, wie sie beim Ritter-Kellner-Prozeß Verwendung finden). Die Vorkochung geschah in einem Autoklaven mit indirekter Dampfheizung; dadurch wurde das Flottenverhältnis konstant gehalten, aber es fand keine eigentliche Durchmischung statt, die ja sonst bei Kochungen immer gewährleistet ist. Wie man erkennt, wird bei gewöhnlicher Kochung der Chlorverbrauch und damit auch der Ätznatronverbrauch herabgedrückt, wenn mit einem großen Ätznatronüberschuß bei hoher Konzentration gearbeitet wurde. Bei Druckkochung läßt sich aber mit steigender Temperatur und Natronmenge ein entsprechender Rückgang des Chemikalienverbrauchs erzielen, auch mit Rücksicht auf den in der letzten Spalte wiedergegebenen Gesamtnatronverbrauch, weil der Mehrverbrauch an Natron bei der Vorbehandlung die erzielte Ersparnis bei der Nachbehandlung nicht erreicht.

Im ganzen bietet also die Druckvorkochung hinsichtlich des Chemikalienverbrauchs und auch hinsichtlich der notwendigen Chlorierungsdauer Vorteile. Es ist eine Frage der Kalkulation, ob die durch Erstellung von Druckkochen und durch den erhöhten Dampfverbrauch verursachten Mehrkosten diese Vorteile illusorisch machen.

Die in der nächsten Zahlentafel wiedergegebenen Versuche an Buchenholz lieferten ein entsprechendes Ergebnis, während bei Bambus in dem hier verwendeten zerkleinerten Zustand die Druckkochung keine ersichtlichen Vorteile bietet.

Die Nachbehandlung wurde bei den angeführten Versuchen ohne Anwendung von Wärme durchgeführt. Trotzdem liegt der Natronverbrauch für den Holzaufschluß fast immer über 20%, berechnet auf das angewandte trockene Holz. Dies gilt aber nur für eine getrennte Behandlung von Vor- und Nachbehandlung. Verwendet man, wie vorgeschlagen wurde, die Vorbehand-

lungslauge zur Nachbehandlung, so kann man noch weiter Natron sparen¹⁷⁾.

Zahlentafel VII.

Einfluß der Vorkochung auf Chlor- und Natronverbrauch.

b) Buchenholz.

Versuchs-Nr.	Zerkleinerungsart des Holzes	Vorbehandlung (Vorkochg.)						Chlorierungs-dauer	Chlor-verbrauch	Natronverbr.		
		Druck bzw. Temperatur	Dauer	NaOH-Menge	NaOH-konz.	Gew.-Verl. d. Holzes	%			Vor-kochung	Nach-behandlg.	Zu-sammen
		h	h	g/l	%	%	%	h	%	%	%	%
147/48	Gerissenes Holz	100°	4	10	1	ca. 10	5	34,1	8,1	16,8	24,9	
149	"	100°	4	20	2	—	3	29,3	9,6	14,3	23,9	
188	"	100°	4	40	4	26,7	6	30,2	12,1	9,0	21,1	
336/37	"	3 Atm.	4	18	2,1	26,1	5	23,8	12,3	6,9	19,2	
367	"	5 Atm.	4	18	2,5	33,6	4	12,9	12,5	4,7	17,2	

*) Sämtliche Prozentzahlen beziehen sich auf trockenen Rohstoff.

c) Bambus.

Versuchs-Nr.	Zerkleinerungsart des Holzes	Vorbehandlung (Vorkochg.)						Chlorierungs-dauer	Chlor-verbrauch	Natronverbr.		
		Druck bzw. Temperatur	Dauer	NaOH-Menge	NaOH-konz.	Gew.-Verl. d. Holzes	%			Vor-kochung	Nach-behandlg.	Zu-sammen
		h	h	g/l	%	%	%	h	%	%	%	%
420/21	Gerissenes Material	100°	2	10	1,2	20,9	8	29,2	8,7	5,5	14,2	
418/19	"	3 Atm.	4	12	1,2	22,7	7	27,0	11,6	4,4	16,0	

*) Sämtliche Prozentzahlen beziehen sich auf trockenen Rohstoff.

In der folgenden Zahlentafel sind einige Versuche zusammengestellt, die dies klar erkennen lassen. Dabei ist

Zahlentafel VIII.

Einfluß der Verwendung von Vorkochlauge zur Nachbehandlung auf den Natronverbrauch.

a) Fichtenholz (Vorkochung bei gewöhnlichem Druck).

Natronverbrauch in % d. trock. Holzes:

	b. d. Vor-behandlg.	b. d. Nach-behandlg.	Zu-sammen
Bei getrennter Behandlung	10,3	18,4	28,7
	10,4	17,6	28,0
Bei Nachbehandlung mit Vorkochlauge	10,3	11,3	21,6
	10,4	10,0	20,4

Fichtenholz (Vorkochung unter Druck).

Natronverbrauch in % d. trock. Holzes:

	b. d. Vor-behandlg.	b. d. Nach-behandlg.	Zu-sammen
Bei getrennter Behandlung	11,7	11,8	23,5
Bei Nachbehandlung mit Vorkochlauge	12,2	6,0	18,2

b) Buchenholz (Vorkochung bei gewöhnlichem Druck).

Natronverbrauch in % d. trock. Holzes:

	b. d. Vor-behandlg.	b. d. Nach-behandlg.	Zu-sammen
Bei getrennter Behandlung	8,1	16,8	24,9
Bei Nachbehandlung mit Vorkochlauge	8,1	11,0	19,1

c) Weizenstroh (Vorkochung bei gewöhnlichem Druck).

Natronverbrauch in % d. trock. Holzes:

	b. d. Vor-behandlg.	b. d. Nach-behandlg.	Zu-sammen
Bei getrennter Behandlung	6,9	5,6	12,5
Bei Nachbehandlung mit Vorkochlauge	6,9	2,5	9,4

darauf hinzuweisen, daß die Entfernung der Salzsäure aus der chlorierten Faser so gründlich wie nur möglich durch Auswaschen mit Wasser erfolgte. Ob nun diese sparende Wirkung nur darauf beruht, daß die hydrolytisch aus dem Chlorlignin abgespaltene Salzsäure mit dem zunächst an organische Säuren der Vorkochlauge gebundenen Natron reagiert, oder ob tatsächlich, wie angenommen wird, das im Chlorlignin gebundene Chlor bereits mit dem gebundenen Natron in Reaktion

¹⁷⁾ Vgl. D. R. P. 382 518, Kl. 55 b.

tritt, die Wirkung ist jedenfalls die, daß durch eine solche Behandlung eine weitere Ersparnis an Natron erreicht werden kann, die eine solche Verwendung der Ablaugen lohnt. Dazu kommt, daß es in vielen Fällen Vorteile bietet, die Vorkochung mit einem gewissen Überschuß von Lauge vorzunehmen, um die günstige Wirkung höherer Ätznatronkonzentration ausnutzen zu können. Dann ist es erst recht geboten, um Verlusten zu begegnen, diese Art der Nachbehandlung anzuwenden¹⁹⁾.

Trotz dieser Arbeitsweise ist der insgesamt eintretende Verbrauch an Alkalien noch recht beträchtlich, und wenn man, wie ich vor längerer Zeit vorschlug, bei Anwendung des Chlorverfahrens auf die Herstellung eines für die Viscosebereitung geeigneten Zellstoffs ausgeht, so wird man versuchen müssen, den Natronverbrauch soweit als möglich einzuschränken, um einen möglichst großen Anteil desselben, wie er bei der Chlor-alkali-elektrolyse erhalten wird, für die Viscosierung des Zellstoffs übrig zu behalten. Hier kann nun eine Extraktion der gechlorten Faser mit einem indifferenten und daher leicht wiedergewinnbaren organischen Lösungsmittel für Chlorlignin dienen.

Bekanntlich haben schon Cross und Bevan in ihren grundlegenden Arbeiten über die Chlorierung verholzter Faser festgestellt, daß das Chlorlignin in Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Später haben dann Heuser und Sieber diese Versuche wiederholt, wobei allerdings die Ausbeuten an Chlorlignin bei mehrfacher Extraktion bei der von den Verfassern angewandten Arbeitsweise recht niedrig blieben.

Ich habe diese Extraktionsversuche wiederaufgenommen und die Bedingungen ermittelt, unter denen hohe Extraktausbeuten und damit eine weitgehende Ersparnis von Natron zu erreichen ist.

Außer Äthylalkohol kommen als gute Lösungsmittel für das Chlorlignin noch eine Reihe anderer organischer Lösungsmittel in Betracht, von denen hier Methylalkohol, Aceton und Essigsäure und ihre Homologen genannt seien. Auch Äther löst Chlorlignin ziemlich gut. Da die chlorierte Faser nach der Chlorierung von einer wässrigen Flüssigkeit durchtränkt zur Verfügung steht, so werden wasserlösliche Extraktionsmittel den Vorzug vor solchen beanspruchen, die nicht wasserlöslich sind, und infolgedessen die feuchte Faser schlecht angreifen. Ferner ist es natürlich notwendig, daß das Fasermaterial in genügend feiner Verteilung zur Verfügung steht, um die schnelle Extraktion zu gewährleisten.

Die zunächst beschriebenen Versuche wurden mit Fichtenholzhobelspänen durchgeführt, um leichte Extraktion zu ermöglichen. Später sind dann Versuche mit Materialien beschrieben, die für technische Zwecke in Frage kommen können.

Wenn man solche Hobelspäne in Wasser einweicht und mit etwa der dreifachen Menge ihres Trockengewichts an Feuchtigkeit chloriert, so erwärmen sich die Späne bei lockerer Lagerung und langsamer Chlorierung nur wenig, und solche bis zur Sättigung chlorierte Späne geben bei einer nachträglichen Extraktion, z. B. mit Sulfitsprit, nur wenig Chlorlignin an das Extraktionsmittel ab. Wenn man aber etwa nur die gleiche Menge Wasser in der Faser beläßt, so daß sich die Faser beim Chlorieren stärker erwärmt, so kann man bei nachfolgender Extraktion bis zu 37% der Trockensubstanz des Holzes aus der Faser entfernen. Dies hängt offenbar

damit zusammen, daß die Chlorierung der Lignocellulose an sich nicht ausreicht, um die Lösung herbeizuführen, sondern daß außerdem noch durch das Zusammenwirken von Wärme und Säure eine Spaltung der zwischen Cellulose und Lignin vorhandenen Bindung erforderlich ist. Daß die Verhältnisse tatsächlich so oder ähnlich liegen, geht daraus hervor, daß, wenn man die Chlorierung unter Vermeidung von Erwärmung vornimmt und nachträglich kurze Zeit mit etwa 20%iger Salzsäure auf etwa 50° erwärmt, die so behandelte Faser ebenfalls hohe Extraktausbeuten liefert, während andererseits erhöhte Temperatur allein bei der Chlorierung kaum merkliche Erhöhung der Extraktausbeute herbeiführt.

Zahlentafel IX.

Alkoholextraktion von chlorierten Holzfasern.
(Fichtenholzwolle.)

Chlorierung	Extrakt mit Alkohol
2 h mit 100% Feuchtigkeit . . .	87,1%
2 h mit 300% Feuchtigkeit . . .	22,5%
1½ h mit 300% Feuchtigkeit und ½ h bei 50° C mit 20% HCl . .	36,2%
½ h mit Chlorwasser bei 50°, 1½ h bei 20°	22,7%

Eine solche Arbeitsweise ist aber wegen der damit verbundenen Celluloseschädigung natürlich praktisch undurchführbar. Wie sich bei Änderung der Chlorierungstemperatur in dem für die Erzeugung einer intakten Cellulose noch in Betracht kommenden Temperaturbereich und bei Änderung der Chlorierungsdauer die Extraktausbeute ändert, zeigt die in Mitteilung I^{19a)} angeführte und durch die entsprechenden Zahlenwerte ergänzte Zahlentafel I. Bei diesen Versuchen war es erforderlich, um bei konstanter und definierter Temperatur arbeiten zu können, Kühlflüssigkeit anzuwenden. Hierfür wurde sowohl Wasser wie auch Salzsäure in Anwendung gebracht, um im letzteren Falle auch den Bedingungen der Chlorgaschlorierung nahezukommen.

Zahlentafel I.

Einfluß von Chlorierungsdauer und Chlorierungstemperatur unter Verwendung von Wasser und Salzsäure als Kühlflüssigkeit.

Kühlflüssigkeit	Chlorierung		Chlorverbrauch in % des trocknen Holzes	Salzsäure- bildung ber. auf		Alkoholextrakt in % des trocknen Holzes	Natron- verbrauch in % des trocknen Holzes	Chlorgehalt des Chlorlignins in %
	Dauer h	Temperatur Grad		trockn. Holz %	verbr. Chlor %			
Wasser	6	15	34,5	25,0	72,4	9,6	10,7	25,5
"	6	20	36,0	26,2	72,7	9,4	9,0	26,9
"	6	25	37,8	28,1	74,2	9,2	8,6	27,2
"	10	22	40,9	30,0	73,8	10,3	7,7	27,9
"	24	22	46,7	34,0	72,8	12,3	7,8	29,1
10%ige HCl	6	20	34,5	23,6	68,4	13,5	7,4	30,5
15%ige HCl	6	20	37,5	23,8	63,5	16,7	2,6	38,9

Man erkennt, daß durch die mäßige Temperatursteigerung keine merkliche Vermehrung der Extrakte eintritt, daß aber eine mit zunehmender Chlorierungstemperatur merkliche Abnahme des Natronverbrauchs festzustellen ist, während die Verlängerung der Chlorierungszeit auch die Extraktausbeute beträchtlich erhöht. Der Grund für den Temperatureinfluß liegt offenbar darin, daß bei höherer Temperatur etwas mehr Chlorlignin in das Kühlwasser durch hydrolytische Spaltung übergeht, während die längere Chlorierungszeit durch die Bildung eines chlorreicheren Chlorlignins dessen Löslichkeit in Alkohol begünstigt. Bei Chlorierung mit Salzsäure als Kühlflüssigkeit wird natur-

¹⁹⁾ Vgl. in diesem Zusammenhang H. Wenzl, Zellstoffherzeugung mit Hilfe von Chlor b. Bornträger, Berlin 1927, S. 50/51, der den hier dargelegten Tatsachen nicht Rechnung trägt.

^{19a)} Diese Zeitschrift 41, 495 [1928].

gemäß die hydrolytische Spaltung des Chlorlignins zurückgedrängt. Man erhält daher extraktreichere alkoholische Auszüge und chlorreicheren Extrakt.

Die hier obwaltenden, ziemlich verwickelten Verhältnisse werden durch die weiter folgenden Versuche noch näher erläutert werden.

Man kann nämlich eine ergiebige Extraktion des Chlorlignins aus der Faser auch erzielen, ohne daß die oben hierbei beobachtete gleichzeitige Schädigung der Cellulose eintritt, wenn man der Chlorierung die sonst üblichen und bisher vorgeschlagenen Vorbehandlungsmethoden vorausgehen läßt. Sie führen auch, wie beschrieben, eine Beschleunigung des Chlorierungsvorganges selbst herbei, und offenbar werden dadurch nicht nur störende Inkrusten, wie Pentosane und Harze, entfernt, sondern es wird auch eine Spaltung des Lignocellulosekomplexes herbeigeführt, die nach unserer Auffassung eine Vorbedingung für eine ergiebige Extraktion des Chlorlignins bildet.

Diese Verhältnisse, die aus praktischen und theoretischen Gründen einer näheren experimentellen Bearbeitung wert wären, erinnern an die Anschauungen von Hägglund¹⁹⁾ über den Lösungsvorgang des Lignins beim Sulfitprozeß. Auch dort wird angenommen, daß die Wirkung der schwefligen Säure zunächst zur Bildung einer unlöslichen Verbindung zwischen dieser und einem Kohlehydrat-lignin-komplex besteht, und daß erst sekundär durch die hydrolytische Wirkung der vorhandenen H-Ionen diese unlösliche Verbindung gespalten und die Auflösung der Ligninsulfonsäure herbeigeführt wird. Die Schwierigkeit des Aufschließungsprozesses liegt in beiden Fällen darin, daß die hydrolytische Spaltung des Cellulose- bzw. Kohlehydrat-lignin-komplexes so geführt wird, daß die hydrolytische Wirkung auf die Cellulose nach Möglichkeit hintangehalten wird. Der schädlichen Wirkung der gegebenenfalls sich bildenden Schwefelsäure beim Sulfitprozeß entspricht beim Chlorverfahren die Salzsäure, und man muß dafür sorgen, daß die bei ihrer etwaigen Bildung in hoher Konzentration entstehenden H-Ionen unter Bedingungen wirken, die einen schädlichen Einfluß auf die Cellulose ausschließen.

Schließlich sei in diesem Zusammenhang auf das von F. A. Bühler²⁰⁾ angegebene Verfahren hinge-

wiesen, nach dem das Lignin verholzter Faser durch Phenole bei 180–200° herausgelöst werden kann. Dieser Vorgang gelingt wesentlich schneller und besser, wenn den zur Extraktion verwendeten Phenolen kleine Mengen von Mineralsäuren zugesetzt werden²¹⁾. Auch hier geht offenbar dem Lösungsvorgang die notwendige hydrolytische Spaltung des Lignin-kohlehydrat-komplexes voran. Die Bedeutung des Vorhandenseins freier Säure bzw. einer erheblichen H-Ionenkonzentration als aufschließendes Agens durch seine spaltende Wirkung auf den Lignin-kohlehydrat-komplex ist auch sonst erkannt worden. So hat Bronnert vorgeschlagen, zur Herstellung chemisch reiner Cellulose dem Sulfitkochprozeß eine Vorkochung mit verdünnter (1%iger) Schwefelsäure vorausgehen zu lassen.

Da beim Chlorierungsprozeß erhebliche Mengen freier Säure entstehen, so lag es nahe, diese Säure für den erwähnten Vorgang auszunutzen. Durch Anwendung eines bestimmten Feuchtigkeitsgehalts hat man, wie oben dargelegt wurde, die auf die Faser einwirkende Säurekonzentration und Temperatur in der Hand, und es sind auch Bedingungen von mir angegeben worden, unter denen sich eine günstige Wirkung erzielen läßt. Es zeigte sich jedoch andererseits, daß es schwierig ist und vor allem technisch kaum durchführbar, die Bedingungen so zu wählen, daß die hydrolytische Wirkung auf die Faser selbst ausbleibt. Es ist daher ratsamer, die bei der Chlorierung entstehende Salzsäure zu gewinnen, und gegebenenfalls das Fasermaterial vor der Chlorbehandlung der Einwirkung der Säure auszusetzen, wobei Temperatur und Konzentration genau in den gewünschten Grenzen gehalten werden können.

Man kann auf diese Weise auf direktem Wege ohne eine besondere Nachreinigung Zellstoffe mit einem α -Cellulosegehalt von etwa 90% erhalten. Das Arbeiten mit verdünnter Salzsäure auch bei mäßig erhöhter Temperatur hat natürlich technische Schwierigkeiten, die nicht aus dem Auge zu lassen sind.

Es ist ferner wiederholt darauf hinzuweisen, daß die Erzeugung besonders reiner Cellulose aus verholzter Faser stets mit einem entsprechenden Ausbeuteverlust verbunden ist, der sich neben dem umständlicheren Herstellungsverfahren bezahlt machen muß, wenn man an die fabrikatorische Herstellung reiner Cellulosen geht.

²¹⁾ Cellulosechemie 4, 61 [1923].

(Fortsetzung folgt.)

¹⁹⁾ Vgl. hierüber E. Hägglund, Holzchemie S. 1974, Leipzig 1928. ²⁰⁾ Papier-Ztg. 25, 3526 [1900].

Biochemische Studien über Jod.

Von K. SCHARRER.

Agrikulturchemisches Institut der Hochschule für Landwirtschaft und Brauerei, Weihenstephan b. München.

Vorgetragen in der Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 1. Juni 1928 in Dresden.

(Eingeg. 11. Mai 1928.)

Unsere Arbeiten in der Jodfrage haben die Aufgabe, die Beziehungen des Jods zum Boden, zur Pflanze, zum Tier zu verfolgen und den Kreislauf des Jods vom Boden über Pflanze, Tier zum Menschen zu klären, wobei das letzte Stück dieses Weges bereits ein mit Humanmedizinern gemeinsam zu behandelndes Grenzgebiet darstellt.

Vor allem wurde, um Einblick in die Methodik zu gewinnen, die Einwirkung des Jods auf Milchziegen studiert, und zwar zuerst mit Jodgaben, die als mit Absicht „massive Dosen“ angesprochen werden müssen.

Die Milch und das Blut dieser Milchziegen, von denen eine Gruppe ohne Jod, die andere Gruppe mit 60 bzw.

120 und 180 mg Jod zum Grundfutter als Natriumjodid in Tablettenform gefüttert worden waren, wurden auf Jod untersucht. Bei den mit Jod gefütterten Tieren trat unter der Wirkung der hohen Jodgaben eine Vervielfachung des natürlichen Jodgehaltes sowohl der Milch als auch des ebenfalls untersuchten Blutjodspiegels zutage.

Kurz zusammengefaßt lassen die Versuche erkennen, daß peroral zugeführtes anorganisch gebundenes Jod trotz gleichzeitiger Fütterung quantitativ vom Darm resorbiert wird. Eine tägliche perorale Jodzufuhr von über 100 mg bei Milchziegen führt zu einer Jodierung der Körperflüssigkeiten, insbesondere der Milch, von einer