



Doctoral Thesis

**Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Cellulose und Buchenholz
unter besonderer Berücksichtigung eines auf diesen
Untersuchungen gegründeten Herstellungsverfahrens von
Cellulose aus Buchenholz**

Author(s):

Hofmann, Ernst

Publication Date:

1928

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000133884> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Cellulose und Buchenholz

unter besonderer Berücksichtigung eines auf diesen
Untersuchungen gegründeten Herstellungsverfahrens
von Cellulose aus Buchenholz

Von der

**Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich**

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

Nr. 510

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Ernst Hofmann, dipl. Ing.-Chemiker
aus Unterkulm (Aarg.)

Referent: Herr Prof. Dr. E. Winterstein
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz.



IV. Zusammenfassung der Resultate.

Cellulose wird durch conc. Salpetersäure in der Hitze zu Oxycellulose oxydiert. Um ein Produkt in guter Ausbeute zu erhalten, verwendet man am besten eine 60 bis 65%ige Säure. Zum gleichen Ziele gelangt man auch mit Stickstofftetroxyd, wenn man dasselbe 9 Tage lang bei Zimmertemperatur auf getrocknete Baumwolle einwirken läßt und das scheinbar unveränderte Produkt mit Wasser behandelt. Die Kupferzahl steigt mit der Konzentration der angewandten Salpetersäure und mit dieser ebenfalls die Ausbeuten der bei der Hydrolyse mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ isolierbaren Isosaccharinsäure und Dioxybuttersäure. Rauchende Salpetersäure vermag die Cellulose ganz aufzulösen. Eine solche Lösung zeigt ebenfalls starkes Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung und ergibt die größten Mengen an niederen Säuren, wie Oxalsäure etc. Mit heißer Salpetersäure konstatiert man keine Esterbildung der Cellulose; hingegen zeigen die Versuche mit Stickstofftetroxyd, daß wahrscheinlich intermediär Nitrate gebildet werden, die in Berührung mit Wasser sofort wieder zersetzt werden.

Salpetersäure unter 10% wirkt auch in der Hitze nicht erheblich auf Cellulose ein und man konstatierte, daß bei einer Konzentration von 7,5% bei 100° innert 4 Std. keine wesentliche Oxycellulosebildung eintritt.

Diese Tatsache gab Anlaß, Untersuchungen anzustellen, ob es möglich sei, aus Buchenholz mit heißer verd. Salpetersäure eine reine Cellulose herzustellen, da mit 25 bis 30%iger Salpetersäure das Lignin schon in der Kälte herausgelöst wird. Es gelang tatsächlich, mit 8%iger Salpetersäure bei Siedetemperatur und 4¹/₂ stündiger Einwirkungsdauer ein von inkrustierenden Substanzen befreites Produkt herzustellen. Man braucht zur Herstellung von 100 gr Rohcellulose 100 gr HNO_3 (100%ig). Der Salpetersäureverbrauch kann herabgemindert werden, wenn man vor dem Aufschluß die Hemicellulosen mit Alkalien herauslöst, da diese bei der Salpetersäurebehandlung ebenfalls größtenteils oxydiert werden. Ein lockeres annähernd reines Produkt erhält man, wenn man zum Aufschluß frisch gefälltes Buchenholz in Form kleiner Klötzchen verwendet. Diese Cellulose ist vollständig frei von Methoxyl

und zeigt auch gegen Fehlingsche Lösung nur sehr geringes Reduktionsvermögen.

100 gr trockenes Buchenholz ergaben nach $4\frac{1}{2}$ stündiger Behandlung mit 7,5% bis 8%iger Salpetersäure 44 bis 46% Rohcellulose, nach Behandlung mit Alkali 41 bis 45,5% „reine“ Cellulose und nach dem Bleichen ein schneeweißes Produkt in einer Ausbeute von 38–40%.

Spezielle Untersuchungen gingen dahin, die Veränderung der Salpetersäure bezw. die entstehenden Stickstoffprodukte zu bestimmen. Ca. 56% der verwendeten Salpetersäure blieben unverändert in der Kochlauge; der Rest der Salpetersäure findet sich in Form von Stickoxyden, Blausäure, aromatischen Nitrokörpern, salpetriger Säure und freiem Stickstoff, welche auch quantitativ bestimmt werden.

Unter den Abbauprodukten des Lignins bezw. der Hemicellulosen fand ich Essigsäure, Oxalsäure, Ameisensäure o-Nitrophenol, Pikrinsäure, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Höhere Säuren konnten nicht isoliert werden.

Durch den Nachweis von o-Nitrophenol wird auch die Existenz eines aromatischen Komplexes im Lignin festgestellt.

Es gelingt also, durch Behandeln von Buchenholz mit verdünnter Salpetersäure eine reine Cellulose darzustellen.

In Anbetracht der Tatsache, daß durch die Errungenschaften der letzten Jahre eine solche Säure durch das Luftstickstoffverfahren verhältnismäßig leicht und billig zugänglich ist, daß man andererseits von den, für das Sulfitverfahren erforderlichen, unserem Heimatboden aber fast gänzlich fehlenden Schwefelmineralien unabhängig werden könnte, dürften diesem Verfahren mit der Zeit weitere Augenmerke zugewandt werden.

Durch die Einführung der säurefesten Kruppstähle, die sich besonders gegen Salpetersäure widerstandsfähig erweisen, würde auch die Apparatefrage gelöst sein.

Ob das Verfahren mit dem bestehenden Bisulfitverfahren in eine ernsthafte Konkurrenz treten könnte, entzieht sich meiner Kenntnis und müßte durch die Technik bewiesen werden.

