

entspricht, so kann z. B. das Fichtenholz unmöglich 28% Lignin enthalten. Der Anteil an Kohlenhydraten scheint also in diesem Falle erheblich mehr als 72% zu betragen. Die Blockierung der reaktionsfähigen Gruppen des Holzes durch Veresterung vollzieht sich also viel schneller, als die Disproportionierung in Cellulose und Lignin, die bei 20–30° nur sehr langsam erfolgt. Damit sind die bis in die neueste Zeit so hartenäckig verteidigten älteren Anschauungen von der chemischen Natur des Holzes auch von dieser Seite widerlegt.

Der große Holzzuckerverlust bei der Sulfitkochung des Fichtenholzes hängt z. Teil ebenfalls mit der Kondensation der Zucker unter Bildung beträchtlicher Mengen weiterer lignin-artiger Produkte zusammen. Die Säure, die hohe Temperatur und lange Kochzeit begünstigen die Lignin-Kondensation sehr. Wenn der bisher als Hemicellulose bezeichnete Teil des Holzes bei technischen Prozessen ohne Kondensation quantitativ verzuckerbar wäre, so müßte man z. B. auf Grund der gelösten gärfähigen Hexosen etwa 210 l Sprit je Tonne Fichtensulfit-Zellstoff gewinnen können, während man in der Praxis bis jetzt selten mehr als 60–75 l erhält. Ebenso leidet die technische

Holzverzuckerung unter solchen bisher nicht erkannten nachträglichen Kondensationsvorgängen, die bei der chemischen Aufarbeitung des Holzes unter dem Einfluß von Wasser, Säure und Laugen besonders in der Wärme neben den bereits bekannten Vorgängen der Zuckersetzung überhand nehmen. Kürzlich wurden von amerikanischer Seite einige Daten über die Regensburg Holzzuckeranlage veröffentlicht¹⁹). Auch in diesem Falle erreicht die Zuckerausbeute kaum 60% der Theorie.

Der rationelle Weg, den die künftige Holzchemie zu gehen hätte, ist damit vorgezeichnet. Die Aufgabe besteht darin, daß man die zur Lignin-Kondensation befähigten Gruppen der Holzmolekülen noch weiter erforscht und sie sodann, vielleicht schon vor der chemischen Verarbeitung des Holzes unschädlich macht, etwa durch Blockieren wie z. B. bei der Nitrierung oder durch vorherige Entfernung.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Fr. *Annelise Grauert* für die sorgfältige Ausführung der vielen analytischen Untersuchungen zu danken.

Eingeg. am 27. Mai 1947.

[A 68].

¹⁹⁾ Diese Ztschr. B, 59, 22 [1947] (Anm. b. d. Korr.).

Diskussionsbemerkung zum Vortrag des Herrn Fr. Schütz*

Von K. FREUDENBERG, Heidelberg. Chem. Institut der Universität.

Es ist zweckmäßig, auf einige Tatsachen der Ligninchemie hinzuweisen.

Morphologisches und Physikalisches.

Das Lignin der Fichte befindet sich vorwiegend in der Mittellamelle. A. J. Bailey¹⁾) konnte mit Hilfe des Mikromanipulators aus der Mittellamelle der Douglas-Fichte Präparate isolieren, die 71% Lignin enthielten. Inzwischen hat P. W. Lange²⁾ seine weiter unten besprochenen Versuche weitergeführt und mit Hilfe der Mikro-ultraviolet-Spektrographie an Fichtenholzschnitten festgestellt, daß in der Mittellamelle des Fichtenholzes 70% Lignin enthalten sind. In der hauptsächlich aus Cellulose bestehenden Sekundärschicht ist weit weniger Lignin vorhanden; der Gehalt an Lignin nimmt gegen das Lumen hin ab. Im Laubholz ist das Lignin noch mehr in der Mittellamelle angehäuft.

Die Cellulose ist im Holz als solche vorgebildet. Das Holz zeigt die Röntgeninterferenzen der Cellulose. Im Inneren der krystallinen Bereiche der Cellulose ist kein Platz für die Einlagerung fremder Stoffe vorhanden. Das Lignin ist im Holz mit demselben Brechungsindex vorhanden, den das als Phenol-Derivat erkannte Cuproxamlignin besitzt³⁾). Im Quarzmikroskop gibt sich das Lignin im Holze spektrographisch als aromatische Substanz zu erkennen und zwar in der Menge (rund 27%), die dem Lignin-Gehalt des Holzes entspricht⁴⁾). Die Ultraviolet-Absorption der mit heißem Wasser aus Buchenholz hergestellten Auszüge ist dieselbe wie die des Buchenligins⁵⁾.

Chemische Aufteilung der Holzbestandteile.

Die Cellulose ist ziemlich rein isolierbar, aber in geschrumpftem Zustande mit stark verminderter innerer Oberfläche. Daraus kann das verschiedenartige Verhalten isolierter und im Holzverbande ruhender Cellulose gegenüber Wasserstoffperoxyd erklärt werden⁶⁾. Cellulose und Hemicellulose werden nach E. Schmidt mit Chlordioxyd in unverändertem oder nahezu unverändertem Zustand isoliert. Aus der Differenz des Kohlenstoff-Gehaltes dieser Polysaccharide und dem des Holzes läßt sich der C-Gehalt des Lignins berechnen. Er stimmt mit dem des isolierten Lignins überein⁷⁾). Die mit heißem Wasser hergestellten Auszüge des

Buchenholzes lassen sich mit Bleiacetat oder besser mit Aceton in kohlenstoff-ärmeren (polysaccharid-reichen) und kohlenstoff-reicheren (ligninreichen) Fraktionen zerlegen⁸⁾). Mit den Fermenten der Weinbergschnecke läßt sich aus gewissen Holzsorten und Holzpräparaten ein Teil der Kohlenhydrate in Lösung bringen. Es hinterbleiben Präparate, in denen das Lignin erheblich angereichert ist (K. Freudenberg und Th. Ploetz). Nach K. Wiechert⁹⁾ kann durch Fluorwasserstoff bei —65° der Polysaccharid-Anteil des Fichten- und Buchenholzes in Lösung gebracht werden. Es hinterbleibt der Lignin-Anteil in der üblichen Zusammensetzung.

Weitere chemische Feststellungen.

In mehr oder weniger veränderter Form läßt sich der Lignin-Anteil des Holzes unter Bedingungen abtrennen, unter denen eine sekundäre Bildung durch Humifizierung von Holzbestandteilen nicht nachweisbar ist. Außer dem erwähnten Flußsäure-Lignin ist das Cuproxamlignin zu nennen, an dem die wichtigeren Lignin-Untersuchungen der letzten Jahrzehnte ausgeführt oder überprüft worden sind. Zu erwähnen ist die Abtrennung veränderten Lignins aus dem Holze mit basischen Mitteln wie Kalium in flüssigem Ammoniak¹⁰⁾, Kaliumhypobromit¹¹⁾ und mit Schwefelwasserstoff in Pyridin und Wasser bei 100°¹²⁾). Gewöhnliche Ligninsulfosäure und bei 70° hergestellte¹³⁾ hat, von den Sulfogruppen abgesehen, dieselbe Zusammensetzung wie vorsichtig isoliertes Lignin. Das Absorptionsspektrum der Ligninsulfosäure stimmt nach G. Aulin-Erdman mit dem des Lignins im Holze überein¹⁴⁾). Isoliertes Lignin, Ligninsulfosäure und Lignin im Holze liefern fast die gleiche Ausbeute an Vanillin (über 20% bei der Fichte, über 30% Vanillin und Syringaldehyd bei Laubholzern).

Es ließen sich noch weitere Argumente dafür anführen, daß das Lignin im Holze, und zwar als aromatische Substanz, vorgebildet ist.

Mit den „Kunstligninen“ und anderen mit starken Säuren herstellbaren Kondensaten hat das Lignin nichts zu tun. Daß derartige Produkte jedoch der Lignin-Bestimmung nach Klason (mit starker Schwefelsäure) eine Grenze setzen, ist bekannt.

Eingeg. am 7. Mai 1948.

[A 117].

¹⁾ Vgl. Bonner Chemiker-Tagung am 8. Okt. 1947, diese Ztschr. 60, 63 [1948]; einige Zitate sind neueren Datums.

²⁾ A. J. Bailey, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8, 52, 389 [1936].

³⁾ P. W. Lange, Svensk Papperstidn. 1943, 241.

⁴⁾ K. Freudenberg, H. Zocher u. W. Dürr, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1814 [1929].

⁵⁾ P. W. Lange, Svensk Pappers Tidning 1944, 262.

⁶⁾ K. Freudenberg, W. Lautsch u. G. Piazolo, Cellulosechemie 28, 117 [1944].

⁷⁾ G. Jayme, Diskussionsbemerkung in Darmstadt 5. Aug. 1947.

⁸⁾ K. Freudenberg, Cellulosechemie 21, 95 [1943].

⁹⁾ K. Wiechert, Papierfabrikant 37, 325, 339 [1939].

¹⁰⁾ K. Freudenberg, W. Lautsch u. G. Piazolo, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1879 [1941].

¹¹⁾ Br. Holmberg, ebenda 75, 1760 [1942].

¹²⁾ T. Enkvist, Vortrag Stockholm 11. März 1948.

¹³⁾ K. Freudenberg, W. Lautsch u. G. Piazolo, Cellulosechemie 28, 97 [1944].

¹⁴⁾ G. Aulin-Erdmann, Svensk Papperstidn. Hägglund - Festschrift 1947.