

220. Peter Klason: Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Fichtenholz-Lignins.

(Eingegangen am 18. August 1920.)

Derjenige Teil des Lignins, der eine Acrolein-Gruppe enthält und dessen Lignosulfonsäure cyclische Arylammoniumsalze gibt, wird in dieser Abhandlung Acrolein-Lignin oder α -Lignin genannt. Es ist identisch mit durch CaCl_2 fällbarem lignosulfonsaurem Calcium. Es findet sich aber auch ein anderes Lignin im Holz. Dessen sulfonsaures Calcium wird nicht durch CaCl_2 gefällt, es gibt kein cyclisches Salz, aber es enthält eine Carboxylgruppe. Ich nenne es daher hier Carboxyl-Lignin oder β -Lignin.

1. Acrolein-Lignin (α -Lignin), $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_7$.

Wie ich in meiner früheren Abhandlung¹⁾ gezeigt habe, muß der im Fichtenholz nachgewiesene Acrolein-Komplex als Coniferylaldehyd vorhanden sein.

Dieser repräsentiert indessen nur etwa die Hälfte des α -Lignin-Moleküls. Es würde vermutlich bei dem gegenwärtigen Standpunkte der organischen Chemie mit Schwierigkeit verknüpft sein, ein bestimmtes Indicium für die Auffassung des Baues der anderen Hälfte des Ligninmoleküls zu erhalten, falls man nicht einen Anhaltspunkt in bekannten Verhältnissen finden kann. Ein solcher scheint jedoch in der Beobachtung zu liegen, daß die Sulfit-Ablauge beim Kochen von reinem Holz klar goldgelb ist, wenn auch die Farbe nicht kräftig ist, etwas kräftiger in reflektiertem Licht. Die Lösung läßt sich mit Blutlaugenkohle nicht im mindesten entfärben. Die Farbe wird mit Zinkstaub in alkalischer Lösung etwas abgeschwächt, nimmt aber in der Luft rasch ihre frühere Stärke wieder an. Die Säure scheint demnach eine chromophore Gruppe zu enthalten.

Es finden sich nun im Pflanzenreiche mehrere gelbe Farbstoffe, die in Glykosidform gelöst, im Pflanzensaft oder imbibierte in den Zellwänden des Holzes vorhanden sind. Sie enthalten einen gemeinsamen Kern von chinoider Struktur, einen γ -Pyroneering.

In den meisten Fällen ist dieses Pyron mit einem Benzolkern zu der Muttersubstanz Chromon verbunden, und dieses schließlich kombiniert mit Phenyl zu einem Phenyl-chromon, das Flavon genannt worden ist. Flavon bzw. dessen Hydroxyderivat Flavonol bildet die Stammsubstanz in mehreren, in der Natur vorkommenden, gelben Farbstoffen, wie z. B. Quercitin (in Quercitron).

¹⁾ B. 53, 706 [1920].

Es gilt also zunächst zu untersuchen, inwieweit bekannte Tatsachen in Einklang mit der Annahme von Flavon oder Flavonol als Stammsubstanz für das Lignin stehen.

Durch Fällung von konzentrierter Ablauge mit krystallisiertem Chlorcalcium konnte ich¹⁾ etwa die Hälfte der in der Lauge befindlichen lignosulfonsauren Ca-Salze fällen. Gereinigt, zeigten sie folgende Zusammensetzung:

	1	2	3
C	52.78	53.20	51.63
H	4.95	4.73	5.30
S	6.35	6.57	—
Ca	4.15	4.24	4.04
CH ₃ O	12.87	—	—

M. Höning und J. Spitzer²⁾ haben vor einiger Zeit Calcium- bzw. Bariumsalze aus der Ablauge dadurch dargestellt, daß sie die Sulfonsäuren mit Mineralsäuren abschieden, diese in die angegebenen Salze überführten und letztere fraktioniert mit Alkohol fällten. Wird die Zusammensetzung der Ba-Salze in Ca-Salze umgerechnet, so gaben die 4 Fraktionen folgende Zahlen in Prozenten:

	1	2	3	4
C	54.95	53.88	53.48	51.52
H	5.23	5.28	5.14	5.39
S	6.84	6.47	6.91	7.02
Ca	2.69	3.03	3.16	3.30
CH ₃ O	11.66	12.16	12.07	3.20

In Übereinstimmung mit dem, was ich früher beobachtet habe³⁾, konnte ihre Sulfonsäure nicht völlig mit Bariumcarbonat neutralisiert werden. Wird eine Korrektur hierfür gemacht, so ist das Resultat folgendes:

	1	2	3	4
C	54.09	53.34	52.89	40.96
H	5.14	5.24	5.10	5.35
S	6.73	6.40	6.83	6.95
Ca	4.20	4.00	4.26	4.34
CH ₃ O	11.66	12.16	12.07	3.20

Wie die Verfasser auch angeben, sind ihre drei ersten Fraktionen als im wesentlichen identisch mit meinem Salz anzusehen. Der niedrige Methoxygehalt der letzten Fraktion beruht vermutlich auf Abspaltung von Methylalkohol resp. Ameisensäure beim Sulfit-Kochen.

Die Summenformel, die ich⁴⁾ aus meinen Analysen herleitete, war C₄₀H₄₄O₁₈S₂Ca. Der Grad von Übereinstimmung mit dem Mittel-

¹⁾ Arkiv f. Kemi 3, Nr. 5; Sv. Kem. Tidskr. 1917, 8.

²⁾ M. 31, Heft 1 [1918]. ³⁾ a. a. O. ⁴⁾ a. a. O.

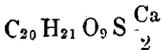
wert meiner und ihrer Analysen geht aus nachstehender Zusammenstellung hervor:

		ber.	erh.
C ₄₀	480	52.41	52.82
H ₄₄	44	4.79	5.08
O ₁₈	288	31.45	—
S ₂	64	6.98	6.58
Ca	40	4.37	4.15
	916	100.00	
4 CH ₂ O	124	13.53	12.19

Die Übereinstimmung ist bemerkenswert gut in Anbetracht des Umstandes, daß die Zahlen von verschiedenen Analytikern und mit verschiedenen Laugen erhalten sind, und ferner, daß die analysierten Substanzen amorphe Stoffe mit schweren Molekülen repräsentieren. Man dürfte daher zu der Annahme berechtigt sein, daß im wesentlichen eine gleichartige Substanz vorgelegen hat.

Die angeführte Formel C₄₀H₄₄O₁₈S₂Ca entspricht der Ligninformel C₄₀H₄₂O₁₂. Da aus Gründen, die weiter unten anzuführen sein werden, Anlaß vorliegt, diese Formel zu halbieren, so muß das Lignin entweder die Formel C₂₀H₂₀O₆ oder C₂₀H₂₂O₆ haben. Wie leicht ersichtlich, können die Analysen allein diese Frage nicht zur Entscheidung bringen. Da es besser zu der Zusammensetzung des Lignins im Holze stimmt, will ich hier die Formel C₂₀H₂₀O₆ als die Summenformel des α-Lignins in dem lignosulfosauren Calcium annehmen.

Die Formel des lignosulfosauren Calciums ist folglich



		ber.	erh. Mittel	Diff.
C ₂₀	240	52.52	52.82	+ 0.30 %
H ₂₁	21	4.60	5.08	+ 0.46 »
O ₅	144	31.51	—	— »
S	32	7.00	6.58	— 0.42 »
Ca.	20	4.37	4.15	— 0.22 »
	457			

Auch abgesehen davon, daß das Calciumsalz, selbst wenn es als ein chemisches Individuum anzusehen ist, nicht in reinem Zustande vorliegen dürfte, kann dasselbe etwas von dem Acetylkomplex zurückbehalten, der der Hauptsache nach beim Kochen abgespalten und im folgenden noch mehrfach erwähnt werden wird.

Es ist seit lange bekannt, daß beim Sulfit-Kochen von Fichtenholz Essigsäure und Ameisensäure gebildet werden.

Um die Menge der Säure zu bestimmen, wurden 45 g Trockengewicht reines Fichtenholz mit Sulfitkochsäure gekocht, bis alles Lignin vollständig herausgelöst war. Es wurde dabei 0.945 g Essigsäure gebildet. Die von der Essigsäure befreite Lösung wurde weiter durch 12-stündiges Erhitzen in schwefelsaurer Lösung auf dem Wasserbad invertiert. Es wurden dabei weitere 0.21 g Essigsäure erhalten, insgesamt also 1.155 g Säure, wovon etwa 10 % Ameisensäure war. Nun entsprechen 45 g Holz im Sinne des Folgenden 8.5 g α -Lignin von der Formel $C_{22}H_{22}O_7$. Gemäß der Analogie 398:60 = 8.5:1.28 sollten 1.28 g Essigsäure gebildet worden sein, unter der Annahme, daß das α -Lignin im Holz eine abspaltbare Acetylgruppe enthält, und das muß, wie ersichtlich, in Wirklichkeit auch der Fall sein.

Fichtenholzpulver, 37 g Trockengewicht, wurde mit 400 ccm n - H_2SO_4 auf dem Wasserbad 24 Stdn. invertiert. Die mit Dampf abgetriebene Säure entsprach 130 ccm $\frac{1}{10}$ = 2.1 g Essigsäure pro 100 g Holz. Alkali kann bei dieser Untersuchung nicht angewandt werden, da auch Kohlehydrate mit diesem Essigsäure geben.

Vorausgesetzt, daß diese Gruppe vollständig abgespalten wird, beträgt die Essigsäure-Bildung 2.86 % des Trockengewichts des Holzes. Da nahe dieselbe Menge Säure aus dem Lignin bei der trocknen Destillation des Holzes erhalten wird, so finden wir, daß die Entstehung der Säure dabei auf der Abspaltung der Acetylgruppe mittels Wasserdampfes im Verein mit der hohem Temperatur beruht.

Das Acrolein-Lignin im Holz hat demnach die Formel $C_{22}H_{22}O_7$. Das Calciumsalz der Sulfonsäure dieses Lignins wird in konz. Lösung von Chlorcalcium, wenn auch, wie natürlich, nicht vollständig gefällt. Dies ist dagegen der Fall bei Fällung mit β -Naphthylamin-Hydrochlorid. Man kann demnach mit Hilfe dieses Mittels das α -Lignin in Form des oben angeführten cyclischen Salzes vollständig von dem β -Lignin trennen. Eine für die diesbezügliche Untersuchung wichtige Sache ist die Bestimmung des Gewichtsverhältnisses zwischen α - und β -Lignin.

Aus 38.93 g Trockengewicht einer 80-jährigen Fichte wurde das Lignin vollständig herausgelöst. Es wurden 10.5 g cyclisches Naphthylamin-Salz = 7.4 g α -Lignin von der Formel $C_{22}H_{22}O_7$ = 19 % vom Gewicht des Holzes erhalten.

Mittels Schwefelsäure mit 70 % H_2SO_4 , die nicht einmal spurenweise das Lignin löst, habe ich¹⁾ im Fichtenholz rund 28 % Lignin gefunden. Mittels höchst konzentrierter Salzsäure bestimmte Hägglund²⁾ den Ligningehalt in Fichtenholz auf denselben Wert. In dem auf solche Weise erhaltenen Lignin konnte Hägglund keine abspaltbare Acetylgruppe nachweisen, folglich war diese bei der Behandlung

¹⁾ Verein d. Zellstoff- und Papier-Chemiker, Hauptvers. 1908.

²⁾ Arkiv f. Kemi 1918, 11.

vollständig abgespalten worden. Die Ligninmenge ist also unter Hinzufügung der angeführten abspaltbaren Essigsäure von 28° auf 30° zu erhöhen.

Für das Holz kann somit die Zusammensetzung (in abgerundeten Zahlen) angenommen werden:

Kohlehydrate	68 %
Lignin	30 »
sonstige Stoffe	2 »
	<hr/> 100 %

und das Lignin besteht aus ungefähr 63 % α - und 37 % β -Lignin.

Das cyclische β -Naphthylamin-Salz habe ich in verschiedenen Fraktionen und Bereitungen analysiert mit folgendem Resultat:

	N	S
1.	1.94 %	5.26 %
2.	2.01 »	5.25 »
3.	2.12 »	5.43 »
4.	1.94 »	5.42 »
5.	2.07 »	5.22 »
Mittel	2.02 %	5.31 %
Atomverhältnis	1	: 1.14

Vermutlich gibt Kjeldahls Stickstoff-Bestimmungsmethode ein etwas zu niedriges Resultat, so daß in Wirklichkeit das Salz auf 1 Atom Schwefel 1 Atom Stickstoff enthält.

Unter Anwendung der angeführten Formel für α -Lignin wird die Formel für das cyclische Salz $C_{30}H_{29}O_8SN$:

	ber.	gef.
$C_{30}H_{29}O_8$	517	—
S	32	5.68
N	14	2.48
	<hr/> 563	2.02

Daß der Schwefel- und damit auch der Stickstoffgehalt etwas zu niedrig ausfallen wird, ist aus dem Vorhergehenden ersichtlich.

Das Salz enthält demnach auf die angegebene Formel nur eine Acrolein-Gruppe.

Ich¹⁾ habe früher versucht, den Hydroxyl-Gehalt im α -Lignin durch die Einwirkung von *p*-Brom-benzoylchlorid auf das Salz zu bestimmen. Dabei wurde auf 1 Atom S 0.55 Atom Br bezw. OH erhalten. Die bedeutende Verunreinigung mit KCl machte, daß das Resultat nicht als entscheidend angesehen werden konnte. Weit besser geht es, mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung zu methylieren. Die Reaktion geht schon bei gewöhnlicher Temperatur

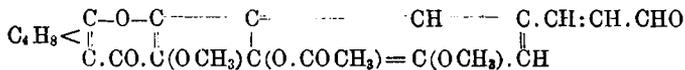
¹⁾ Schriften d. Vereins d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker 1911, Heft 2.

leicht von statten, und aus der neutralisierten Lösung läßt sich durch Fällen mit Alkohol ein Salz erhalten, das gleich dem ursprünglichen das cyclische Salz gibt. Dieses methylierte Salz gab 19.7 % CH_3O . Nun verhält sich der Methoxylgehalt des ursprünglichen Salzes (12.87 %) zu dem Methoxylgehalt des methylierten wie 2 : 3.06. Es findet sich demnach in dem ganzen Salzkomplex nicht mehr als ein Hydroxyl, dagegen aber 2 Methoxyle.

Da nun aber dieses Hydroxyl im Holz selbst acetyliert ist, so folgt hieraus, daß das α -Lignin im Holz selbst kein freies Hydroxyl enthält.

Interessant ist, daß das methylierte Salz Leimlösung nicht fällt, was das nicht-methylierte tut. Hydroxyl bzw. Acetoxyl muß demnach in dem Coniferylaldehyd-Kern vorhanden sein.

Wollte man nun die Tatsachen, die oben angegeben sind, in einer Konstitution für α -Lignin zusammenfassen, so würde diese folgendermaßen aussehen:



Diese Formel ist allerdings teilweise hypothetisch, aber sie hat doch alle nachgewiesenen quantitativen und qualitativen Tatsachen für sich.

Wie man sieht, ist dieser Auffassung gemäß das α -Lignin nach dem Flavonol-Typus gebaut. Der eine Kern muß jedoch wegen der prozentischen Zusammensetzung des Lignins als hydriert angenommen werden, was, wie wohl zu vermuten ist, die Intensität der Farbe der Sulfonsäure vermindert hat.

Die Stellung des aromatischen Kernes zu dem Chromonkern ist darauf gegründet, daß nach von mir wiederholt angestellten Versuchen die Lignosulfonsäure nicht an Diazverbindungen gekuppelt werden und damit Azofarbstoffe bilden kann.

Hönig und Spitzer¹⁾ erhielten bei der fraktionierten Fällung des Bariumsalzes der Lignosulfonsäure ein Restsalz, das nicht durch Alkohol gefällt werden konnte. Diesem Salz wurde auf Grund der Analyse die Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{57}\text{O}_{24}\text{S} \frac{\text{Ba}}{2}$ zuerteilt. Es enthält demnach höchst wesentlich weniger Schwefel als die übrigen Fraktionen. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß es eine Verbindung zwischen der Lignosulfonsäure und einem Kohlehydrat darstellt.

Daß diese Deutung dem Anschein nach die richtige ist, geht aus Folgendem hervor: Wenn man die Lignosulfonsäure aus der Ablaue

¹⁾ M. 31, Heft 1 [1918].

vollständig mit β -Naphthylamin-Hydrochlorid in salzsaurer Lösung ausfällt und danach die von der Fällung abgeschiedene Lösung 12 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, so erhält man in dieser Lösung bei Zusatz von Naphthylamin-Hydrochlorid aufs neue eine gelbe Fällung, die dasselbe cyclische Salz darstellt. Die Menge desselben ist jedoch, verglichen mit der ersten Fällung, sehr gering.

2. Carboxyl-Lignin (β -Lignin), $C_{19}H_{18}O_9$.

Es ist oben angeführt worden, daß die Ligninmenge in Fichtenholz 30 g pro 100 g Holz beträgt, wovon 19 g α -Lignin, folglich 11 g β -Lignin, so daß das Lignin also aus 63 % α Lignin und 37 % β -Lignin besteht. Auch ist angeführt worden, daß das Fichtenholz aus 68 % Kohlehydraten, 30 % Lignin und 2 % sonstigen Stoffen zusammengesetzt

Ohne einer Fehler zu begehen, der nennenswert die Rechnung beeinflusst, kann man annehmen, daß die übrigen Stoffe 60 % C und 10 % H enthalten.

Da die Formel des α -Lignins $C_{22}H_{22}O_7$ ist, so ergibt sich als Formel für das β -Lignin $C_{19}H_{18}O_9$.

Das Gesamtlignin hat dann folgende berechnete Zusammensetzung:

	C	63.45 %			
	H	5.20 »			
	O	31.35 »			
		100.00 %			
Kohlehydrate	68 %, C =	$\frac{68 \cdot 44.45}{100}$	=	30.23 %	
Lignin	30 », C =	$\frac{30 \cdot 63.45}{100}$	=	19.04 »	
sonstige Stoffe	2 », C =	$\frac{2 \cdot 60}{100}$	=	1.20 »	
				C = 50.47 %	
Kohlehydrate	68 %, H =	$\frac{68 \cdot 6.1}{100}$	=	4.15 %	
Lignin	30 », H =	$\frac{30 \cdot 5.2}{100}$	=	1.56 »	
sonstige Stoffe	2 », H =	$\frac{2 \cdot 10}{100}$	=	0.20 »	
				H = 5.91 %	

Als gute mittlere Zusammensetzung von Fichtenholz stellen die oben berechneten Zahlen dar: C = 50.47 %, H = 5.91 %.

Ob nun das β -Lignin ein chemisches Individuum ist oder nicht, so muß folglich dessen Summaformel sein: $C_{19}H_{18}O_9$.

Wenn man aus der Sulfitablauge die α -Lignosulfonsäure mit α -Naphthylamin-Sulfat gerade ausfällt, kann man nach Neutralisation mit Kreide und der Konzentration des Filtrats aus demselben mit Methylalkohol ein dunkelgefärbtes Salz ausfällen, das durch Lösen und erneutes Ausfällen gereinigt wurde.

Dieses Salz gab nach Abzug des Gipsgehaltes (2 %) 6.26 % S und 7.86 % Ca. Schwefel und Calcium finden sich also in dem Salz in gleicher Atomzahl. Hieraus kann man schließen, daß das β -Salz sowohl eine Sulfonsäure-, als eine Carbonsäure-Gruppe enthält. Die einfachste Annahme ist also, daß, während das α -Lignin eine Acrolein-Gruppe, R.CH:CH.CHO, enthält, das β -Lignin eine Acrylsäure-Gruppe, R.CH:CH.COOH, enthält.

Die Zusammensetzung ist auch in Übereinstimmung mit der angegebenen Formel $C_{19}H_{18}O_9$:

		ber.	gef.
$C_{19}H_{18}O_{12}$	438	—	—
S	32	6.27	6.26
Ca	40	7.84	7.86
	510		
CH_2O	31	6.07	6.44.

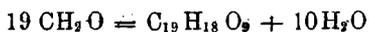
Das Salz enthält demnach nicht mehr als ein Methoxyl.

Daß das β -Lignin des Holzes nicht eine freie Carbonsäure-Gruppe hat, ist selbstverständlich. Dieses Lignin muß somit an die Kohlehydrate im Holz gebunden sein. Da nun die einfacheren Kohlehydrate, die Pentosane, zum größten Teil, wenn auch mit Schwierigkeit, schon mit Wasser allein aus dem Holz herausgelöst werden, wie ich früher gezeigt habe¹⁾, so ist es klar, daß dieses Lignin zum größten Teil wenigstens an die Cellulose desselben gebunden ist. Vermutlich ist dies auch bei dem α -Lignin der Fall. Das Lignin kann nicht gut als durch eine sekundäre Veränderung der Cellulose entstanden aufgefaßt werden, sondern beide rühren wahrscheinlich von einem Assimilationsprozeß direkt von Kohlensäure und Wasser bzw. Formaldehyd her. Das Vorkommen des Lignins scheint demnach an das Vorhandensein von Chlorophyll gebunden zu sein.

Es wird, glaube ich, nun allgemein angenommen, daß das erste Assimilationsprodukt entsteht nach der Formel:

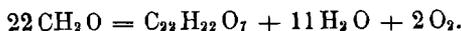


Der Reaktionsprozeß für β -Lignin wird dann:



¹⁾ a. a. O.

und für α -Lignin:



Nach dieser Auffassung gehört somit auch zum primären Assimilationsprozeß eine Zersetzung des Wassers.

Geht man davon aus, daß das Fichtenholz 30 % Lignin der angegebenen Zusammensetzung enthält, was genau mit der eigenen procentischen Zusammensetzung des Holzes übereinstimmt, und berücksichtigt man, daß das α -Lignin darin, 19 g pro 100 g Holz, bei der Behandlung des Holzes mit Schwefelsäure von 70 % H_2SO_4 oder höchstkonzentrierter Salzsäure den Acetylkomplex verliert, so findet man durch einfache Proportionalitätsrechnung, daß das Lignin nach Verlust dieser Acetylgruppe pro 100 g Holz folgende Zusammensetzung aufweist:

	α -Lignin	β -Lignin	
C	11.46	+ 6.44	= 17.90 g = 63.91 %
H	0.96	+ 0.49	= 1.45 » = 5.17 »
O	4.59	+ 4.07	= 8.66 » = 30.92 »
	17.01	11.00	28.01 g 100.00 %

Es müssen also pro 100 g Holz bei der angeführten Behandlung 28 g Lignin von der angegebenen Zusammensetzung erhalten werden. Nun haben, wie angeführt, sowohl Hägglund als ich die Ausbeute an Lignin auf rd. 28 % bestimmt. Das mittels Schwefelsäure erhaltene Lignin ist von mir¹⁾ und das mit Salzsäure dargestellte von Hägglund²⁾ analysiert worden. Wenn man nun annimmt, daß außer Essigsäure auch 2 Mol. Wasser vom gesamten Lignin-Molekül abgespalten werden, so stellt sich das Resultat wie folgt:

	ber.	gef.	
		Klason	Hägglund
C	66.41	66.67	66.40 %
H	5.07	5.49	5.42 »
O	28.52	—	—
	100.00		

Der Berechnung nach soll das Holz 3.78 % CH_3O geben. Benedikt und Bamberger fanden 4.65, Klason und Segerfelt als Mittel 3.77 %, Hägglund 4.98 %³⁾. Ich habe aufs neue mit größtmöglicher Genauigkeit unter Benutzung frischer Jodwasserstoffsäure

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Arkiv f. Kemi, 1918, 13.

³⁾ Unter den Vorschriften für Methoxylbestimmung findet man bisweilen die, daß ein wenig amorpher Phosphor der Jodwasserstoffsäure zuzusetzen ist. Dies kann indessen zur Bildung von Phosphorwasserstoff führen, der in der Silberlösung Phosphorsilber ausfällt, wodurch das Resultat zu hoch ausfällt.

vom spez. Gew. 1.74 den Methoxylgehalt in Fichtenholz bestimmt und dabei 4.09 und 4.04 % gefunden. Abgesehen von der Möglichkeit, daß der Methoxylgehalt in Fichtenholz etwas wechseln kann, sei daran erinnert, daß, wie Tiemann fand, Coniferylalkohol nicht nur Methyljodid, sondern auch etwas Äthyljodid gibt, letzteres offenbar entstanden aus dem Komplex $R.CH:CH.CH_2.OH$. Da nun ein nahestehender Komplex in dem Lignin des Holzes vorhanden ist, so muß folglich normalerweise etwas mehr Jodid erhalten werden als dem Methoxylgehalt desselben entspricht. Den Methoxylgehalt im Coniferin fand ich zu 9.73 %, ber. 8.20 %. Die Übereinstimmung zwischen berechnetem und gefundenem Methoxylgehalt im Holz ist demnach vollständig.

Der Berechnung nach soll das mittels Säure dargestellte Lignin 14.5 % CH_3O geben. Hägglund erhielt 14.39 %. Eine Bestimmung von mir gab 14.3 %.

Das Gewichtsverhältnis zwischen α - und β -Lignin, wie auch der Gesamtgehalt an Lignin können als etwas wechselnd gedacht werden. Hierauf deuten teils die etwas variierende prozentische Zusammensetzung des Holzes, teils etwas wechselnde Angaben über die Verbrennungswärme des Holzes. Da das β -Lignin einen wesentlich niedrigeren Brennwert als das α -Lignin hat, so muß auch eine geringe Variation des Verhältnisses zwischen ihnen den Verbrennungswert merklich beeinflussen. Andererseits sei darauf hingewiesen, daß das Verhältnis zwischen dem α - und β -Lignin dem von 2 Mol. des ersteren zu 1 Mol. des letzteren nahe liegt. Es dürfte nun nicht unwahrscheinlich sein, daß dies kein Zufall ist, sondern daß der größte Teil des Lignins eine Verbindung zwischen ihnen ist, die als eine Carbonsäure direkt an die Cellulose gebunden ist. Die Übereinstimmung mit den Gerbstoffen würde dadurch vollständig werden.

Man kann nun aus dem voranstehend Gesagten entnehmen, daß bei vollständiger Herauslösung des Lignins aus 1 kg Fichtenholz 79.1 g SO_2 und 34.6 g CaO an das Lignin gebunden werden müssen. Die Angaben der Probekochungen in der Technik sind bei hart gekochter Masse etwa 76 g SO_2 und 32 g CaO , wozu bemerkt werden soll, daß der Aldehyd-Komplex des α -Lignins in der Ablauge nicht völlig mit Sulfit gesättigt ist. Die Carboxylgruppe des β -Lignins und die abgespaltene Essigsäure finden sich ungebunden in der Ablauge.

Stockholm, Forstakademie, Juli 1920.