

Zahlreiche Versuche, aus den übrigen Teilen des betreffenden Äther-Extraktes wohl definierte Stoffe zu isolieren, blieben ohne nennenswerte Erfolge. Da diese Stoffe in Natronlauge löslich und daraus zum allergrößten Teil durch Kohlensäure fällbar waren, bezeichnen wir sie vorläufig als Sulfitlauge-Phenole und kommen vielleicht später auf sie wieder zurück.

Stockholm, Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, August 1921.

**272. Bror Holmberg und Teodor Wintzell:
Lignin-Untersuchungen, III: Über Alkali-Lignine.**

(Eingegangen am 19. August 1921.)

Im Vergleich zur Sulfitablauge ist bis jetzt die Abfall-Lauge des Natron-cellulose-Verfahrens, die sogenannte Schwarzlauge, nur selten Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen; wir sind daher besonders über die Eigenschaften der durch das Alkali herausgelösten Ligninsubstanzen sehr wenig orientiert.

Durch Erhitzen von Eichen- und Buchenholz im Ölbad mit dem 4—5-fachen Gewicht Ätzkali und dem gleichen Gewicht Wasser auf 185° gewann Lange¹⁾ beim Ansäuern der alkalischen Lösungen »Ligninsäuren«, deren in Alkohol nicht löslicher Teil 61.5 % C und 5.5 % H enthielt, während der alkohol-lösliche Teil 59 % C und 5.3 % H gab. E. Streeb²⁾ hat dann das Langesche Verfahren auf Fichtenholz angewendet und dabei ein braunes Pulver mit³⁾ 64.6 % C und 5.35 % H erhalten, während er aus einer Schwarzlauge mit Salzsäure ein ähnliches Pulver bekam, welches ihm nach einigen Reinigungsverfahren Präparate mit 62.94, 63.92, 65.26 und 65.50 % C und 5.11, 5.39, 5.35 und 5.23 % H gab. P. Klason⁴⁾ erhielt unter anderem aus einer Schwarzlauge in Wasser und Äther unlösliche, amorphe Stoffe, die er für mehr oder weniger unverändertes Lignin ansieht und welche 65—68 % C und ca. 6.5 % H enthielten. Das Gemisch war zum Teil in Alkohol löslich, und nach dem Herauslösen pechartiger Stoffe mit Chloroform gab es 65.22 % C

¹⁾ H. 15, 283 [1889]; zitiert nach F. Czapek, Biochemie der Pflanzen I, 688 [1913], und E. Streeb, Dissertation, Göttingen 1894, S. 4.

²⁾ a. a. O., S. 25.

³⁾ Alle Zahlen Streebs sind auf aschefreie Präparate umgerechnet.

⁴⁾ Teknisk Tidskrift, afd. f. Kemi och Bergsvetenskap 1893, S. 17.

und 5.37 % H. Es wurde von kaustischen Alkalien gelöst, und aus den Lösungen konnten seine Salze durch Kochsalz usw. ausgesalzen werden. P. Klason und B. Segerfelt¹⁾ behandelten dann eine Schwarzlauge, welche aus Kochungen von Holz mit Sulfid-haltiger Natronlauge stammte, mit Kohlensäure und erhielten dabei eine Fällung mit 59.38 % C, 4.77 % H und 6.72 % Na, welche sie als ausgesalzenes Lignin-alkali auffaßten. Nach Behandlungen mit Schwefelsäure und Chloroform erhielten sie daraus ein Lignin mit 63.31 % C, 5.24 % H und 11.96 bzw. 12.76 % OCH₃. Die mit Kohlensäure gefällte Lauge gab dann mit Schwefelsäure noch eine Fällung, welche sie für identisch mit der nach Behandlung der Kohlensäure-Fällung mit Schwefelsäure erhaltenen Substanz ansahen. Endlich teilte E. L. Rinman²⁾ mit, daß die Schwarzlauge mit Kohlensäure eine zum Drittel in Alkohol lösliche Fällung von »Humusstoffen« gibt, während dann Mineralsäuren »Humussäuren« ausfällen. Als »Humusstoffe« bezeichnet er die Komponenten der Schwarzlauge, welche so schwach sauer sind, daß sie aus ihren Natriumsalzen durch Kohlensäure ausgetrieben werden, während die »Humussäuren« die Komponenten sind, welche erst von starken Säuren gefällt werden. Die Summe dieser Säuren wird als konstant angegeben, während ihr gegenseitiges Mengenverhältnis je nach den Konzentrations-, Temperatur- und Zeit-Verhältnissen bei den Kochungen zwischen 1 : 2 und 2 : 1 schwanken kann.

Da wir dank dem liebenswürdigen Entgegenkommen des Direktors des Pappersmasse-Kontors, Hrn. Ingenieur J. H. Wallin, in den Besitz einer mit reiner Natronlauge³⁾ dargestellten Schwarzlauge gekommen sind, haben wir die Gelegenheit benutzt, zu versuchen, unsere Kenntnisse in bezug auf die durch Säuren fällbaren Komponenten der Holz-Alkali-Lösungen einigermaßen zu vermehren. Wir erhielten dabei mit Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure und Kohlensäure anscheinend identische Fällungen, welche sich durch Behandlung mit Alkohol in zwei Hauptfraktionen zerlegen ließen, die wir vorläufig als α -Alkali-lignin, den in Alkohol unlöslichen Teil, und λ^4 -Alkali-lignin, den alkohol-löslichen Teil, bezeichnen. Das α -Al-

¹⁾ Arkiv för Kemi usw. 4, Nr. 6 [1910].

²⁾ Svensk Kemisk Tidskrift 23, 163 [1911]. — Nachtrag zur Korrektur: Über Alkalilignin aus Winterroggenstroh siehe E. Beckmann und O. Liesche, Z. Ang. 34, 285 [1921].

³⁾ Hier in Schweden wird nämlich gewöhnlich die Natron-cellulose mit einer Mischung von Natron und Natriumsulfid hergestellt.

⁴⁾ Um Buchstaben zur Bezeichnung eventueller Teilfraktionen des α -Alkali-lignins zur Verfügung zu haben, wählten wir hier nicht β .

kali-lignin zeigt eine Zusammensetzung, welche der empirischen Formel $C_{40}H_{42}O_{13}$ mit 65.73% C und 5.80% H entspricht, und für das λ -Alkali-lignin paßt $C_{40}H_{44}O_{13}$ mit 67.02% C und 6.19% H; aber durch die Verwendung dieser Formeln wollen wir in keiner Weise unseren Präparaten eine chemische Einheitlichkeit zuschreiben, sondern nur die Darlegung der quantitativen Verhältnisse erleichtern. Die betreffenden Stoffe sind graugelbe bis gelbbraune, amorphe Pulver, welche sehr leicht kolloidale Lösungen geben, sich wie hochmolekulare Phenole¹⁾ verhalten und, vom präparativen Gesichtspunkt gesehen, sehr wenig ermunternde Eigenschaften besitzen. Sie enthalten drei bis vier Methoxyle pro C_{40} -Komplex; bei der Behandlung mit Dimethylsulfat vergrößert sich dieser Gehalt auf ca. sechs. Beim Schmelzen mit Kali, ungefähr nach der Vorschrift von M. Hönig und W. Fuchs²⁾, geben sie ähnlich wie die Lignosulfonsäure der Sulfitablauge³⁾ in beträchtlicheren Mengen Essigsäure und Protocatechusäure, aber außerdem auch Oxalsäure⁴⁾. Versuche, durch Oxydationen und durch Erhitzen unter verschiedenen, selbst sehr niedrigen Drucken zu Abbauprodukten zu kommen, waren bis jetzt ohne nennenswerte Erfolge und sollen daher nicht beschrieben werden.

Versuche.

Die untersuchte Schwarzlauge war hauptsächlich aus Fichtenholz, und zwar unter Verwendung von 5.8 kg absolut trocknen Holzes pro kg Natriumoxyd bereitet. Sie bestand aus einer dunkelbraunen Flüssigkeit von schwachem Amin-Geruch, zeigte das spez. Gew. 1.075 und gab 15.6% Trockensubstanz und 6.1% Asche. Von dieser Lauge wurden 3 l mit 100 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, wobei eine voluminöse Masse ausgefällt wurde, welche beim Umrühren und Erkalten in ein graugelbes, amorphes Pulver überging. Nach dem Abnutschen wurde die Fällung 6-mal in je 2 l Wasser aufgeschlämmt,

¹⁾ Worauf die von Rinman behauptete nur teilweise, von uns (siehe unten) gefundene langsame, aber beinahe vollständige Fällbarkeit durch Kohlen-säure beruht, lassen wir vorläufig unentschieden.

²⁾ M. 40, 341 [1919].

³⁾ K. H. A. Melander, Dissertation, Lund 1919; C. 1919, I 863. — M. Hönig und W. Fuchs, a. a. O.; C. 1920, I 423.

⁴⁾ Der Meinung von E. Heuser, H. Roesch und L. Gunkel, C. 1921, II 735, daß die Alkalischmelze des Lignins keine Oxalsäure entstehen läßt, können wir uns daher nicht anschließen. — Nachtrag bei der Korrektur: Wie Prof. Heuser mir brieflich mitgeteilt hat, hat er auch selber jetzt die Oxalsäure bei der betreffenden Reaktion erhalten.

B. H.

wobei sie immer schwerer zu handhaben wurde und zum Schluß auf ein gewöhnliches Filter genommen werden mußte. Sie wurde dann 1 Stde. mit 1 l Alkohol turbiniert; nach dem Filtrieren wurde daselbe Verfahren mit 1000, 800, 500 und 500 ccm Alkohol wiederholt, wonach die noch ungelöste Substanz auf dem Filter mit Alkohol $\frac{1}{2}$ und dann mit Äther gewaschen wurde. Der Rückstand bestand dann aus 50¹⁾ g eines graugelben Pulvers, welches im Licht ziemlich schnell oberflächlich rotbraun wurde und nach dem Trocknen an der Luft 4—5—6 % an Gewicht über Phosphorsäure-anhydrid verlor. Es gab dann:

0.1755 g Sbst.: 0.4221 g CO₂, 0.0930 g H₂O, 0.0005 g Asche. — 0.1647 g Sbst.: 0.3978 g CO₂, 0.0877 g H₂O, 0.0005 g Asche. — 0.1913 g Sbst.: 0.4622 g CO₂, 0.1014 g H₂O, 0.0004 g Asche.

C₄₀H₄₂O₁₃ (730.5). Ber. C 65.73, H 5.80.

Gef. > 65.61, 65.89, 65.92, > 5.93, 5.96, 5.93.

Methoxyl-Bestimmungen nach Zeisel bezw. A. Kirpal und Th. Bühn²⁾ mit Phenol als Lösungsmittel gaben aus noch nicht enträtselten Gründen bei selbst nur in engen Grenzen variierten Versuchsbedingungen stark schwankende Werte, welche zwischen 14.5 und 16.4% lagen, während C₃₆H₂₀O₉(OCH₃)₄ 17.0% erfordert.

Ein paar Stunden mit 10-proz. Kalilauge erhitzt, gab das Präparat flüchtige Säuren in einer 1.3% Acetyl entsprechenden Menge.

Von diesem α -Alkali-lignin wurden 10 g mit 100 ccm Alkohol erwärmt, wobei es in eine zähe, halbflüssige Masse überging. Die Alkohol-Lösung war braun, emulgierte sich beim Erkalten und setzte sehr langsam 0.4 g eines gelbbraunen Pulvers ab, welches sich beim Trocknen zu brüchigen, braunen Klumpen aggregierte und 66.3% C und 6.05% H enthielt³⁾. Das Filtrat gab beim freiwilligen Eindunsten noch 0.4 g eines hellbraunen Pulvers mit 66.0% C und 5.9% H. Der in Alkohol ungelöst gebliebene Teil wurde nach dem Erkalten und Trocknen glasig und sehr spröde; er enthielt 65.63% C und 5.97% H. 8 g davon wurden in gelinder Wärme mit 100 ccm Aceton behandelt, wobei eine braunschwarze, halbflüssige, zähe Masse ungelöst blieb. Das Filtrat war rotbraun und gab beim Erkalten keinen Niederschlag, aber beim freiwilligen Eindunsten 0.6 g einer hellbraunen, glasigen, sehr spröden Substanz mit 66.6% C und 6.0% H. Die in Aceton ungelöste Substanz wurde mit 50 g Essigsäure, zum Schluß einige Minuten bis zum Sieden erhitzt, wonach filtriert wurde. Das

¹⁾ Infolge verschiedener Verluste bei den zahlreichen Operationen sind die Ausbeute-Angaben wenig zuverlässig und im allgemeinen zu niedrig.

²⁾ B. 47, 1084 [1914].

³⁾ Hier wie überall nach dem Trocknen über Phosphorsäure-anhydrid.

Filtrat schied beim Erkalten eine schwarzbraune, teigige, nach dem Trocknen spröde und glänzende Masse ab, welche 64.95% C und 5.71% H gab. Die Mutterlauge lieferte beim freiwilligen Verdunsten der Essigsäure einen Rückstand mit 65.2% C und 5.9% H, während der von der Essigsäure nicht gelöste Stoff 64.0% C, 6.0% H und 5.7% $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ enthielt. Ber. für ein Monoacetylderivat $\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{O}_{12}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 = \text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{O}_{14}$ (772.6) 65.3% C, 5.7% H und 5.6% $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

Die beiden ersten Alkohol-Filtrate¹⁾ (s. oben) wurden in der Hitze mit 1200 ccm Wasser versetzt, wobei eine Emulsion entstand, welche beim Erkalten noch trüber wurde, und dann setzten sich allmählich 15 g zusammengebackenes, graubraunes Pulver ab (Präparat 1). Das Filtrat lieferte beim langsamen, freiwilligen Eindunsten einen Bodensatz, der aus einer oberen, gelbgrauen, tonartigen und einer unteren, dunkleren und etwas harzigen Schicht bestand, welche durch Schlämmen mit Wasser voneinander getrennt wurden. Die Aufschlammung setzte dann allmählich 20 g graugelbes Pulver ab (Präparat 2), und der andere Teil der ursprünglichen Fällung gab nach dem Zerreiben unter Wasser in derselben Weise 13 g Pulver (Präparat 3).

Diese drei Präparate von λ -Alkali-lignin zeigten völlig übereinstimmende Zusammensetzungen; sie gaben nach dem Trocknen über Phosphorsäure-anhydrid, wobei sie ca. 5% an Gewicht verloren:

Präparat 1: 0.2047 g Sbst.: 0.5035 g CO_2 , 0.1146 g H_2O , 0.0002 g Asche. — 0.2000 g Sbst.: 0.4925 g CO_2 , 0.1112 g H_2O , 0.0004 g Asche. — Präparat 2: 0.1944 g Sbst.: 0.4789 g CO_2 , 0.1078 g H_2O . — 0.2008 g Sbst.: 0.4934 g CO_2 , 0.1108 g H_2O . — Präparat 3: 0.1983 g Sbst.: 0.4870 g CO_2 , 0.1110 g H_2O , 0.0005 g Asche. — 0.1668 g Sbst.: 0.4082 g CO_2 , 0.0914 g H_2O , 0.0002 g Asche.

$\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_{12}$ (716.55).

Ber. C 67.02,

H 6.19.

Gef. \rightarrow 67.10, 67.18, 67.20, 67.04, 67.00, 66.76, \rightarrow 6.26, 6.22, 6.21, 6.17, 6.26, 6.13.

Methoxyl-Bestimmungen gaben 13.0—13.5, einmal aber 14.8 und einmal sogar 17.0% OCH_3 , während $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_8(\text{OCH}_3)_4$ 17.3% erfordert.

Acetyl-Bestimmungen (vergl. oben) gaben praktisch negative Resultate.

Bei einer Fällung der Schwarzlauge mit Salzsäure wurden 2 l Lauge mit 200 ccm konz. Säure versetzt; der entstandene Niederschlag wurde abgenutscht, mit 1 l 2-proz. Chlorcalcium-Lösung gewaschen, dann viermal mit je 2 l derselben Lösung 1 Stde. turbinirt und nach jedem Turbinieren möglichst scharf abgesaugt. Dann wurde der Rückstand in derselben Weise mit 2, 1½ und 1 l Alkohol behandelt, wo-

¹⁾ Die Verarbeitung der folgenden Alkohol-Filtrate und des Wasch-Äthers erwies sich als ziemlich unlohnend, da nur unbedeutende Mengen gelöster Stoffe darin waren.

nach 76 g etwas aschehaltigen α -Alkali-lignins mit 64.3% C, 5.9% H und 1.5% Asche zurückblieben. Die Alkohol-Lösungen wurden mit den gleichen Volumina Wasser versetzt, wobei in der ersten eine beträchtliche, in der zweiten eine sehr kleine und in der dritten praktisch keine Fällung entstand. Beim Absaugen backte die ausgefällte Substanz zusammen und konnte daher nicht bequem ausgewaschen werden. Ausbeute an λ -Alkali-lignin 55 g mit 66.4% C, 6.1% H und 0.5% Asche. Die vereinigten Alkohol-Wasser-Filtrate setzten beim freiwilligen Verdunsten 22 g eines braunen Pulvers ab, welches 63.7% C, 6.1% H und 3.3% Asche enthielt.

Beim Versetzen der Schwarzlauge mit Essigsäure entstand eine Fällung von den gewöhnlichen Eigenschaften, und das Filtrat davon gab praktisch keine Fällung mit Schwefelsäure.

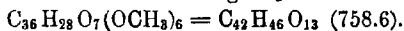
Beim Einleiten von Kohlensäure in die Schwarzlauge entstand eine schwer zu handhabende Fällung, welche sich beim Behandeln mit Wasser (kolloidal) löste. In einem definitiven Versuch wurde ungefähr nach Rinman verfahren, indem 1 l der Lauge mit 20 g Chlornatrium versetzt und dann Kohlensäure bei ca. 75° eingeleitet wurde. Dabei entstand eine braune, ziemlich grobkörnige Fällung, welche im ganzen 3-mal abgesaugt wurde. In dem Maße, wie das Wasser verdunstete, wurde mehr davon zugesetzt, so daß das Volumen des Reaktionsgemisches annähernd konstant blieb. Als die Kohlensäure keine Fällung mehr hervorrief, wurde Salzsäure zugesetzt, wobei nur ca. 3 g Substanz ausgefällt wurden. Die Kohlensäure-Fällung wurde auf dem Wasserbade mit stark verdünnter Salzsäure erwärmt und dann wie oben die Salzsäure-Fällung behandelt, wobei ein α -Alkali-lignin mit 65.1% C, 6.0% H, 1.1% Asche und ein λ -Alkali-lignin mit 67.5% C, 6.2% H und 0.6% Asche erhalten wurden.

Bei der Methylierung des α -Alkali-lignins wurden 5 g davon mit 5 g Natron in 200 ccm Wasser gelöst, wonach die intensiv braune Lösung unter Wasserkühlung mit 10 g Dimethylsulfat turbiniert wurde. Nach ca. 10 Min. begann eine fast gelatinöse Fällung zu entstehen, und nach 3-stündigem Turbinieren wurde das noch alkalische Gemisch filtriert, was sowohl auf der Nutsche wie auf einem gewöhnlichen Filter sehr langsam ging. Das Filtrat gab keine Fällung mit Salzsäure. Eine getrocknete Probe der Fällung wurde in heißem Alkohol zu einer braunroten Lösung aufgenommen, welche beim Erkalten ein gelbes Pulver absetzte. Als aber die feuchte Hauptportion der Fällung in derselben Weise behandelt wurde, trat auch nach Zusatz von Wasser keine Abscheidung ein. Dies wurde aber der Fall, wenn Elektrolyte, wie Salzsäure, Essigsäure, Chlornatrium oder Kaliumhydroxyd, zuge-

fügt wurden. Das Wasser-Alkohol-Gemisch wurde daher in der Wärme mit etwas Essigsäure versetzt, wobei ein gelatinöser Brei entstand, welcher durch Zusatz von Alkohol wieder in Lösung gebracht werden konnte. Beim Erkalten schied sich dann ein gelbbraunes Pulver ab, welches sich nur schwierig absaugen ließ. Es wurde in 50-proz. Alkohol aufgeschlämmt; nach dem Absetzen und dem Abdekantieren der Flüssigkeit wurde es auf einen Tonteller aufgestrichen.

An der Luft änderte das Präparat sein Gewicht je nach den atmosphärischen Verhältnissen; über Phosphorsäure-anhydrid verlor es 3.5—4.5 % an Gewicht und gab dann:

0.1862 g Sbst.: 0.4586 g CO₂, 0.1041 g H₂O. — 0.1795 g Sbst.: 0.4430 g CO₂, 0.1006 g H₂O. — 0.3203 g Sbst.: 24.21 ccm 0.1009-n. AgNO₃. — 0.2436 g Sbst.: 18.05 ccm 0.1009-n. AgNO₃.



Ber. C 66.47, H 6.11, OCH₃ 24.52.

Gef. > 67.19, 67.33, > 6.26, 6.27, > 23.64, 23.18.

Das λ -Alkali-lignin wurde bei der Methylierung wie oben das α -Präparat behandelt; nach 2-stündigem Turbinieren war die Lösung nur noch schwach alkalisch, weshalb noch etwas Natron zugesetzt wurde. Nach einer weiteren Stunde gab die wahrscheinlich nur kolloidale Lösung mit Essigsäure eine graugelbe, gelatinöse Fällung, welche beim Erwärmen auf dem Wasserbad zu einer braunen, schwammigen, nach dem Erkalten spröden und pulvrigen Masse zusammenbackte.

Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser verlor eine an der Luft getrocknete Probe über Phosphorsäure-anhydrid 2% an Gewicht und gab dann:

0.1887 g Sbst.: 0.4729 g CO₂, 0.1154 g H₂O, 0.0007 g Asche. — 0.2239 g Sbst.: 16.58 ccm 0.1009-n. AgNO₃.

$C_{36}H_{20}O_6(OCH_3)_6 = C_{42}H_{46}O_{12} \quad (744.6)$. Ber. C 67.72, H 6.50, OCH₃ 24.98.
Gef. > 68.37, > 6.84, > 23.16.

Bei der Alkalischmelze des α -Alkali-lignins wurden 16 g Kaliumhydroxyd und 16 g Wasser im Nickeltiegel auf 250° erhitzt, wonach 4 g Lignin in mehreren, wegen des kräftigen Schäumens sehr kleinen Portionen unter Umrühren zugefügt wurden. Als nach ca. 45 Min. die ganze Menge zugesetzt worden war, steigerte man die Temperatur langsam — in 20—25 Min. — auf 300°, wonach das Gemisch erkalten gelassen wurde. Die Lösung von drei solchen Schmelzen in Wasser wurde mit Schwefelsäure sauer gemacht; nach dem Abfiltrieren von einer schwarzen, unerquicklichen Fällung (2.5 g) wurde das bräunliche Filtrat einige Stunden mit Äther im Hagemannschen Apparat extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde eine

braune, einige Kryställchen enthaltende Flüssigkeit erhalten, welche beim Destillieren in Wasserbadhitze und bei 16 mm Druck ein schwach gelbliches Destillat von saurem und ranzigem Geruch gab, während als Rückstand eine braune Masse und Spuren von sublimierten, weißen Krystallen erhalten wurden. Das Destillat wurde in 25 ccm Wasser gelöst, mit 12 ccm 1-n. Kali neutralisiert und nach Zusatz von noch 50 ccm Wasser in der Hitze mit 13 ccm 1-n. AgNO_3 versetzt. Dabei trat Reduktion des Nitrats unter Silber-Abscheidung ein (Ameisensäure), und die Lösung schied, nachdem dieses nach etwa halbstündigem Erhitzen abfiltriert worden war, beim Erkalten Silberacetat in reichlicher Menge ab: ber. 14.39% C, 1.81% H, 64.63% Ag; gef. 14.40% C, 1.90% H, 64.69% Ag. Der Rückstand im Destillierkolben betrug 4.3 g; nach dem Aufnehmen desselben mit 40 ccm Aceton fällten 300 ccm Benzol ein voluminöses, graugelbes Pulver (2 g), welches von neuem in 8 ccm Aceton gelöst wurde, wonach 100 ccm Benzol aufs neue 1.5 g Fällung gaben. Diese Fällung löste sich zum Teil in 10 ccm warmem Wasser, und nach dem Erkalten gab die Lösung beim freiwilligen Verdunsten eine pechartige, Oxalsäure-Krystalle enthaltende Masse. Die Aceton-Benzol-Filtrate gaben beim freiwilligen Verdunsten ein graugelbes, etwas klebriges Pulver, welches praktisch vollständig von 50 ccm Wasser gelöst wurde. Die Lösung gab beim Extrahieren mit Benzol nur eine unbedeutende Menge eines gelblichen, klebrigen Rückstandes von intensivem Ziegengeruch. Bei freiwilligem Verdunsten lieferte die Wasserlösung dann zu Rosetten vereinigte, gelbliche, prismatische Nadeln, welche bei 198—199° schmolzen, in Wasserlösung mit Eisenchlorid eine intensiv grüne, nach Zusatz von Bicarbonat blauviolette Färbung gaben und auch durch die Elementaranalyse als Protocatechusäure identifiziert wurden.

0.1884 g Sbst.: 0.3383 g CO_2 , 0.0820 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (172.1). Ber. C 48.83, H 4.69.

Gef. » 48.99, » 4.87.

Die erste, reinste Portion der Protocatechusäure betrug 0.8 g, und bei fortgesetztem Eindunsten der Mutterlauge schieden sich noch beträchtliche Mengen derselben Säure ab, welche zum Schluß klebrig und rotbraun verfärbt erschien.

Das einmal mit Äther extrahierte Filtrat (s. oben) gab bei erneuter Behandlung mit Äther in derselben Weise nur sehr wenig Säuredestillat und danach 0.7 g festen Rückstand, welcher nach dem Lösen in Wasser beim Eindunsten der Lösung große Krystalle von Oxalsäure lieferte; Schmp. ca. 103°, ber. 19.05% C, 4.80% H, Äquiv.-Gew. 63.0, gef. 19.18% C, 5.00% H, Äquiv.-Gew. 63.7.

Bei der Alkalischemelze des λ -Alkali-lignins wurde genau wie bei dem α -Alkali-lignin verfahren und ein ganz ähnliches Ergebnis erhalten; nur war das Schäumen etwas weniger stark und die Ausbeute an flüchtigen Säuren etwa halb so groß. Die in analysereinen Formen isolierten Substanzen waren:

Silberacetat, ber. 14.39% C, 1.81% H, 64.63% Ag; gef. 14.52% C, 1.95% H, 64.33% Ag.

Oxalsäure, Schmp. ca. 103°, Äquiv.-Gew. ber. 63.0, gef. 63.6.

Protocatechusäure, Schmelzpunkt und Verhalten zu Eisenchlorid wie oben, ber. 48.83% C, 4.69% H, 10.47% H₂O; gef. 48.60% C, 4.74% H, 10.68% H₂O.

Stockholm, Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, August 1921.

278. W. Gluud: Notiz über die Umwandlung von Ammoniumsulfid und Thiosulfaten in Sulfate.

[Ans dem Laboratorium der Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H., Dortmund-Eving.]

(Eingegangen am 16. August 1921.)

Die Verwandlung von Ammonium-sulfid in -sulfat läßt sich unter Anwendung von Oxydationsmitteln leicht bewerkstelligen, gelingt aber nicht ohne weiteres mit dem billigsten Oxydationsmittel, nämlich der Luft. Im D. R.-P. No. 311943¹⁾ beschreibt Aarts die Überführung von ZnS in ZnSO₄ mit komprimierter Luft, und Franz Fischer hat bei seinem Arbeiten mit Luft unter erhöhtem Druck zweckmäßige Apparaturen ausgebildet²⁾. Es war daher sehr nahe liegend, die für die Praxis so bedeutungsvolle Umwandlung von Ammoniumsulfid in Ammoniumsulfat mit diesen Hilfsmitteln zu versuchen. Dabei hat sich gezeigt, daß man bei Temperaturen von 100° und bei Anwendung eines Luftdruckes von etwa 10 Atm. das Ammoniumsulfid sehr glatt in Ammoniumsulfat verwandeln kann. Ebenso gelingt es, z. B. Natrium-thiosulfat in alkalischer Lösung glatt in -sulfat überzuführen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Arbeitsweisen:

100 ccm 6-proz. frisch bereitete Lösung von Ammoniumsulfid werden in eine oben offene Glasente gefüllt, die in einem Schüttel-Autoklaven³⁾ unter-

¹⁾ C. 1919. IV, 11.

²⁾ Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. IV.

³⁾ Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. IV, S. 16.