

Berücksichtigung des Absatzes 2 dieser Zusammenfassung erhalten wir eine angenäherte Formel $K' = (1/t \cdot p) \lg a/(a-x)$, nach der man mit einer Genauigkeit von 5—8 %, ohne Versuche auszuführen, für gegebenen Druck, Zeit und Temperatur, die Menge der während der Reaktion sich ausscheidenden Substanz berechnen kann. — 6) Mit Hilfe der Gleichung der Geraden kann man die Aktivierungs-Energie für die untersuchten Reaktionen der Metall-Verdrängung durch Wasserstoff berechnen; sie beträgt für Wismut 25400 ± 600 , für Antimon 26000 ± 1000 , für Arsen 28000 ± 2000 . — 7) Aus der Gleichung der Geraden können die Geschwindigkeitskonstanten für gewöhnliche Temperatur berechnet werden. Aus der Geschwindigkeitskonstante wurde berechnet, daß zur Ausscheidung von 1 % metallischen Wismuts, Antimons oder Arsens aus ein 1 normalen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter 100 Atm., an Zeit erforderlich ist: für Bi 37, für Sb 160, für As 1140 Jahre. — 8) Auf Grund bestimmter Tatsachen kann man folgern, daß die Reaktion der Metall-Verdrängung aus Salzlösungen eine Ionen-Reaktion ist. — 9) Die Steigerung der Konzentration des Wasserstoff-Ions in der Lösung verlangsamt die Ausfällung des Wismuts und des Antimons, und, umgekehrt, sie beschleunigt die Ausfällung des Arsens.

Zum Schluß halte ich es für meine Pflicht, Hrn. Prof. W. N. Ipatiew sen. für das Arbeits-Thema, sowie für die bei der Arbeit gegebenen nützlichen Ratschläge meinen Dank auszusprechen.

446. Peter Klason:
Beiträge zur Konstitution des Lignins, XV. Mitteil.: Über die chemische Formel des Lignins der Nadelhölzer.

(Eingegangen am 29. August 1931.)

Wie schon oftmals erwähnt worden ist, enthält die Sulfit-Abfall-Lauge zwei Sulfonsäuren, die α - und β -Lignosulfonsäure. Sie können voneinander durch Naphthylamin-Hydrochlorid getrennt werden. Nachdem die α -Säure durch dieses Fällungsmittel entfernt worden war, konnte die β -Säure durch Bleiessig gefällt und daraus durch Schwefelwasserstoff die freie Säure erhalten werden.

Diese β -Lignosulfonsäure ist durch die intensiv dunkelbraune Farbe, die ihre Lösung leicht annimmt, sehr gut charakterisiert. Will man die Lösung konzentrieren und dabei die klare gelbe Farbe möglichst beibehalten, so muß dies bei gewöhnlicher Temperatur oder wenigstens in einem guten Vakuum geschehen. In neutraler resp. alkalischer Lösung kann sie dagegen ohne Veränderung konzentriert werden. Es gelang aber nicht in völlig befriedigender Weise, irgendein Salz, auch nicht ein Naphthylamin-Salz, dieser Säure zu erhalten, aus dessen Analyse die wahre prozentische Zusammensetzung der Säure mit Sicherheit hätte hervorgehen können¹). Die Ursache hierfür liegt teils in der relativen Leichtlöslichkeit dieser unkrystallisierbaren Verbindungen, teils auch in dem ziemlich hervortretenden Carbonsäure-Charakter dieser Säure. Nur so viel kam bei dieser Untersuchung heraus, daß die β -Säure viel weniger Methoxyl enthält als die α -Säure.

Es lag somit das Bedürfnis vor, den Sachverhalt womöglich zu klären und herauszufinden, was eigentlich geschieht, wenn die Säure diese dunkle Farbe annimmt. Ich verfuhr dabei in folgender Weise: Die Lösung der Säure wurde bei etwa 80° bis nahe zur Trockne verdunstet. Der Rückstand machte

¹ B. 53, 1870 [1920], 56, 300 [1923], 61, 614 [1928].

ist es auffallend, daß der ziemlich stark hervortretende Carbonsäure-Charakter der β -Säure, der mir seinerzeit die Möglichkeit gab, anzunehmen, daß die β -Säure eine wirkliche Carbonsäure sei, in der polymeren Säure nicht besonders hervortritt. Es ist deshalb offenbar, daß die freien Phenol-Hydroxye der β -Säure die Voraussetzung der Polymerie sind, wobei anzunehmen ist, daß die Farbe durch eine desmotrope Form der polymeren β -Säure verstärkt wird.

Es muß besonders hervorgehoben werden, daß die α -Lignosulfonsäure sich gänzlich anders verhält. Wenn man sie aus der Abfall-Lauge z. B. mit α -Naphthylamin-Hydrochlorid abtrennt und aus dem entstandenen Naphthylamin-Salz die Säure durch Alkali freimacht, kann man sie mit verdünnter Salzsäure ohne Veränderung kochen. Wird die Säure dann durch Pergamentpapier dialysiert, so geht sie zwar anscheinend etwas langsamer als die Säure in der Lauge selbst, aber mit einer schönen goldgelben Farbe hindurch. Diese Farbe ist genau die gleiche, wie sie die Lauge annimmt, wenn das Lignin aus dem Holz mit reiner Sulfit-Kochsäure bei 100° herausgelöst wird. Die einfache β -Säure hat somit auch diese Farbe. Die Polymerie und damit auch die dunkle Farbe tritt erst hervor, wenn die Sulfonsäure frei wird.

Wie ich³⁾ vor längerer Zeit erörtert habe, ist der unregelmäßige Verlauf des Sulfitkochens, das sog. Schwarzkochen, verursacht durch die während des Kochens entstandene Schwefelsäure, resp. Polythionsäure, welche die zur Neutralisation der entstandenen Lignosulfonsäuren nötige Menge Kalk bindet. Wir finden nunmehr, das nur die in der Kochlauge entstandene freie β -Lignosulfonsäure die dunkle Farbe hervorbringt. In verdünnter Lösung kann allerdings die β -Säure recht wohl eine Temperatur von 100° vertragen, aber sobald die Temperatur so hoch gesteigert wird, wie es die technische Arbeit erfordert, tritt die dunkle Farbe hervor. Diese Farbe kann wohl an und für sich von nur geringer Bedeutung sein, aber sie ist mit einer hochgradigen Polymerisation verbunden, wodurch die Zähflüssigkeit der Lauge erhöht wird. Die stetig nötige freie Zirkulation der Kochlauge wird dadurch erschwert und die Bildung von Schwefelsäure und Schwefel, bzw. ihren Vorläufern, den Polythionsäuren, beschleunigt. Verläuft nun diese Polymerie der β -Säure in der Holzfaser selbst, so wird diese dadurch gänzlich zerstört.

Diese polymere β -Lignosulfonsäure ist so charakteristisch und für den technischen Betrieb von so großer Bedeutung, daß sie einen besonderen Namen verdient; ich möchte für sie die Bezeichnung Mela-lignosulfonsäure (von melas = dunkel) vorschlagen.

Durch die Darstellung dieser Mela-lignosulfonsäure, deren Naphthylamin-Salz leicht in befriedigender Reinheit erhalten werden kann, ist die lange gesuchte Formel der β -Säure festgestellt und damit auch die Formel des β -Lignins.

Die chemischen Verhältnisse des ganzen Lignins stimmen gut mit der Annahme überein, daß die verschiedenen Glieder der Gesamtkomplexes nach folgendem Schema miteinander verbunden sind: HO.R.CH(OH).O.R.CH(OH).O — — — — R.CHO. Nach dieser Formel hat das Lignin eine freie Aldehydgruppe und muß deshalb die „Lignin-Reaktionen“ geben.

³⁾ Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker, Hauptversammlung 1909, 61.

Im Holz findet sich solches Lignin sicherlich in nur sehr geringer Menge. Im Holz muß daher die Kette als geschlossen aufgefaßt werden, oder die Aldehydgruppe ist glucosidisch mit einem Kohlenhydrat verbunden. Um die Lignin-Reaktionen hervorbringen zu können, muß eine Säure anwesend sein, die die Aldehydgruppe in Freiheit setzt.

Hägglund⁴⁾ meint, daß in der Ablauge im Anfang nur eine Lignosulfonsäure, und zwar die α -Säure, existiert. Während der Kochung wird diese durch ein Oxido-Reduktions-System unter Mitwirkung von Zucker in die β -Lignosulfonsäure übergeführt. Der Zucker wird dabei zu einer Gluconsäure oxydiert. Hiergegen spricht als wesentliches Moment, daß die Zusammensetzung der β -Säure, wie sie aus der Formel hervorgeht, welche die quantitativen Verhältnisse getreu wiedergibt, aber gänzlich unvereinbar mit der Möglichkeit ist, daß die α -Säure in die β -Säure übergeführt werden könnte.

Es liegt allerdings am nächsten anzunehmen, daß die von Hägglund unter Umständen in der Kochlauge konstatierten Gluconsäuren durch eine wahre Oxydation des Zuckers entstehen. Eine solche Annahme schwebt auch nicht gänzlich in der Luft, denn es ist Tatsache, daß das Pinen des Holzes bei der Sulfit-Kochung in Cymol übergeführt wird.

Es ist allgemein bekannt, daß Essigsäure leicht vom Holz abgespalten wird, und zwar sowohl durch Säuren wie durch Alkalien. Man hat ja sogar versucht, die großen Mengen dieser Säure, die sich sowohl in der Schwarzlauge wie in der Sulfit-Abfall-Lauge vorfinden, nutzbar zu machen.

Durch Kochen von feinzerteiltem Fichtenholz mit verd. Schwefelsäure erhielt ich 2.2% Essigsäure, bezogen auf das Trockengewicht des Holzes⁵⁾. Durch Bestimmung der Essigsäure in der Sulfit-Abfall-Lauge aus einer bekannten Menge Holz erhielt ich beinahe dieselbe Menge⁵⁾. Die gleiche Menge erhielt ich ferner beim Verseifen mit Kalkwasser bei 60⁰⁶⁾. Die kleinen Mengen Ameisensäure, die bei der sauren Verseifung entstehen, sind hier nicht mitgerechnet. Es liegt nun nahe, anzunehmen, daß in dem β -Lignin Methoxyle teilweise durch Acetoxyle ersetzt worden sind.

Da man nun die Formel sowohl des α - wie des β -Lignins kennt und außerdem über mehrere dazugehörige quantitative Bestimmungen verfügt, so kann man nunmehr versuchen, eine Formel für das Gesamt-Lignin aufzustellen. Man sollte in dieser Weise die nötige Kontrolle bekommen, inwieweit diese Annahme Berechtigung hat. Ich habe schon früher angedeutet⁷⁾, daß die beiden Formen sich wahrscheinlich in einfachen stöchiometrischen Verhältnissen in dem Lignin vorfinden.

Ich will hier von der Annahme ausgehen, daß dieses Verhältnis das möglichst einfache sei, und zwar für das α -Lignin die Formel $(C_{10}H_{12}O_4)_6$ und für das β -Lignin die Formel $C_{10}H_{12}O_4 \cdot (C_9H_9O_4 \cdot CO \cdot CH_3)_2$:

α -Lignin $(C_{10}H_{12}O_4)_6$	1176
β -Lignin $C_{10}H_{12}O_4 \cdot (C_9H_9O_4 \cdot CO \cdot CH_3)_2$	644
$C_{92}H_{108}O_{38}$	1820

Nach dieser Formel enthält das Lignin 64.6% α -Lignin und 35.4% β -Lignin, entsprechend 60.7% C, 5.9% H und 12% CH_3O . Irgendwelche

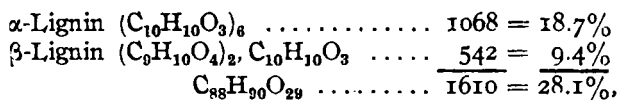
⁴⁾ Papier-Fabrikant 1931, Nr. 11.

⁵⁾ B. 53, 1867 [1920].

⁶⁾ Ing. Vet. Akademiens Handlingar 1922, No. 13. ⁷⁾ B. 53, 1873 [1920].

Annahmen über das wahre Mol.-Gew. zu machen, wäre von geringem Nutzen, denn die Moleküle können sich ja zu großen Korpuskeln assoziieren, die einen mehr oder weniger kolloiden Charakter haben.

Zur Lignin-Bestimmung ist zu bemerken, daß das Lignin beim Sulfit-Kochen den größten Teil des Aldol-Wassers und ebenso den Acetylkomplex verliert. Das bei diesen Bestimmungen erhaltene Lignin kann demnach in folgender Weise geschrieben werden:



ber. C 65.6%, H 5.6%, O 28.8%, CH₃O 13.5%.

Das Mittel aus den Analysen von Hägglund und mir ist C 65.4%, H 5.6%, CH₃O 14.3%⁸⁾. Bei der Methoxyl-Bestimmung im Coniferylalkohol erhielt Tiemann nicht nur Methyljodid, sondern auch etwas Äthyljodid. In Übereinstimmung damit erhielt ich bei der Methoxyl-Bestimmung im Coniferin 9.73%, anstatt ber. 8.20%⁸⁾. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß der Coniferylaldehyd-Komplex des Lignins auch etwas Äthyljodid geben und deshalb auch die Zahl für CH₃O ein wenig zu hoch ausfallen wird. Dasselbe Verhältnis findet sich bei dem Naphthylamin-Salz der Mela-lignosulfonsäure (CH₃O 5.2%, anstatt ber. 4.6%). 1610 Tle. Säure-Lignin entsprechen somit 1820 Tln. Lignin im Holz. In diesem finden sich somit in Wirklichkeit nicht 28.1% Lignin, sondern 31.8%. 28.1% war der gefundene mittlere Lignin-Gehalt bei einer großen Zahl von Lignin-Bestimmungen im Holz nach der Schwefelsäure-Methode⁹⁾.

Nach der Formel für das Lignin im Holz können aus 100 Tln. Lignin 6.6 Tle. Essigsäure abgespalten werden. Da das Holz 31.8% Lignin enthält, sollte dieses folglich 2.1% Essigsäure liefern, was in Übereinstimmung mit dem Experiment steht. Man hat hier einen Beleg für die Annahme, daß die Essigsäure wirklich von dem β -Lignin stammt.

Nach der Formel des Lignins im Holz enthalten 1820 Tle. Lignin 7.31 = 217 Tle. Methoxyl = 11.9%; folglich enthalten 31.8 Tle. Lignin = 100 Tle. Holz 3.8% Lignin. 4 Bestimmungen von mir, die möglichst genau ausgeführt wurden, gaben 4.09, 4.04¹⁰⁾, 3.8, 4.0% CH₃O.

Wenn das Schwefelsäure-Lignin methyliert wird, so darf man, die Formel geschlossen gedacht, erwarten, daß 4 Methoxyle eintreten können und das methylierte Produkt 20% CH₃O enthalten wird. Ich habe 20.5% gefunden.

Verbunden mit Schwefligsäure in der α -Lignosulfonsäure, hat das Lignin darin nach der Formel ein methylierbares Phenol-Hydroxyl, dessen Anwesenheit ich auch nachgewiesen habe¹²⁾.

Sowohl die α - wie die β -Lignosulfonsäure können durch hohe Konzentration der freien Schwefligsäure und hohe Temperatur beim Kochen gespalten werden. Namentlich ist dies der Fall bei der α -Säure. Aus dem α -Lignin entsteht zuerst die Säure (C₁₀H₁₀O₃)₃, H₂SO₃, welche dann in die Säure (C₁₀H₁₀O₃)₂, H₂SO₃ übergehen kann. Die technische Sulfite-Ablauge enthält gewöhnlich in überwiegender Menge die erstere.

⁸⁾ B. 58, 1873 [1920]. ⁹⁾ Cellulose-Chemie 1931 (im Druck).
¹⁰⁾ B. 58, 1873 [1920]. ¹¹⁾ B. 62, 1525 [1929]. ¹²⁾ B. 63, 794 [1930].

Öman hat vor langer Zeit gefunden, daß man beim Kochen von Holz mit einer Natriumbisulfit-Lösung eine viel höhere Ausbeute an defibrierbarem Produkt bekommen kann als bei der gewöhnlichen Kochung. Hägglund¹³⁾ konstatierte dann vor kurzem, daß das Lignin sich darin nicht als solches vorfindet, sondern als eine unlösliche Lignosulfonsäure, die er die unlösliche Phase der Säure nannte und die durch Säuren herausgelöst werden konnte. Ich denke mir, daß diese unlösliche Sulfonsäure in demselben Verhältnis zum Lignin stehen wird, wie z. B. Nitro-cellulose zu Cellulose. Wir dürfen dann erwarten, daß sowohl α - wie β -Lignin sich darin vorfinden, und zwar in demselben Verhältnis wie in der Formel des Lignins. Dies scheint auch in der Tat der Fall zu sein.

Das Verhältnis zwischen Schwefel und Methoxyl ist nach der Formel des Lignins im ersten der oben erwähnten Fälle, in welchem der α -Lignosulfonsäure-Teil die Formel $(C_{10}H_{10}O_3)_3, H_2SO_3$ hatte, wie 3 : 7 und in dem zweiten, in welchem der α -Lignosulfonsäure-Teil die Zusammensetzung $(C_{10}H_{10}O_3)_2, H_2SO_3$ hat wie 4 : 7. Das Gewichtsverhältnis ist dann 96 : 217 resp. 128 : 217, und die Quotienten sind 0,44 und 0,59.

Kullgren¹⁴⁾ hat eine einfache und schnelle Methode zur Bestimmung des Aufschlußgrades von Sulfit-Zellstoff ausgearbeitet, die sich darauf gründet, daß die Lignosulfonsäure im Sulfit-Zellstoff und das NaCl ihre Kationen vertauschen, wodurch freier Chlorwasserstoff entsteht, der titrimetrisch bestimmt werden kann und so ein Maß für den Schwefelgehalt wird. Kullgren fand aber, daß diese Reaktion in zwei Etappen verläuft und bei etwa 20% schwieriger vor sich geht. Dies spiegelt sich in der Lignin-Formel ab, denn wir können erwarten, daß die Reaktion im β -Lignosulfonsäure-Teil in einem anderen Tempo als bei der α -Säure verlaufen wird.

Bei der Analyse einer Menge von Warenproben fand Kullgren S in $\% / CH_3O$ in $\% = 0,46$; dieser Quotient verhielt sich ziemlich konstant, vorausgesetzt, daß für CH_3O immer dieselbe Zahl 15% benutzt wurde. Wie früher erwähnt, haben sowohl Hägglund als ich im Lignin 14,3% CH_3O gefunden. Diese Zahl hat Hägglund später auf 15,1% erhöht. Die Differenzen deuten an, daß die Zahl etwas unsicher ist.

Für die Lignin-Formel berechnen sich, wie gesagt, die Quotienten 0,44 und 0,59 je nach dem Sulfonierungsgrad. Demnach ist Kullgrens Quotient 0,46 ein Beleg dafür, daß die unlösliche Lignosulfonsäure des Sulfit-Zellstoffs in weit überwiegender Menge aus der α -Säure $(C_{10}H_{10}O_3)_3, H_2SO_3$ besteht.

Bei günstigen Kochungs-Bedingungen bleibt die Säure während des ganzen Kochens unverändert. In der Tat fand ich¹⁵⁾ auch bei der Untersuchung von Ablauge-Proben aus der Technik, die während des ganzen Kochens in mehreren Etappen gezogen worden waren, daß die α -Lignosulfonsäure darin fast dieselbe Zusammensetzung hatte, und zwar entsprechend der Formel $(C_{10}H_{10}O_3)_3, H_2SO_3$.

Wie oben erwähnt, fand Kullgren bei der festen Lignosulfonsäure nahezu denselben Quotienten, wie er aus der Formel des Lignins im Holz berechnet werden kann; was ja kaum möglich wäre, wenn nicht das α - und β -Lignin darin miteinander chemisch verbunden wären. Man hat demnach alle Veranlassung anzunehmen, daß dies im ganzen Lignin des Holzes der

¹³⁾ Svensk Pappers-Tidning 1931, 160. ¹⁴⁾ Svensk kem. Tidskrift 43, 163 [1931].

¹⁵⁾ Svensk Pappers-Tidning 1931, No. 4.

Fall ist, sodaß die beiden Formen des Lignins miteinander chemisch zu einer einzigen Verbindung verbunden sind. Erst bei der spaltenden Wirkung der Schweflignsäure, bei welcher die beiden Lignosulfonsäuren in Lösung gehen, tritt die Individualität der α - und β -Lignosulfonsäure hervor.

Unter Umständen kann beim Sulfit-Kochen des Holzes eine α -Lignosulfonsäure ($C_{10}H_{10}O_3$)₄, H_2SO_3 ¹⁶⁾ als Naphthylamin-Salz aus der Lauge gefällt werden. Dieses Salz unterscheidet sich von den früher erwähnten Salzen dadurch, daß es in Wasser von 100° nicht erweicht.

Nach der Formel des Lignins im Holz werden bei der Sulfit-Kochung 3.4% SO_2 fest und ebensoviel lose gebunden, also im ganzen 6.8% vom Gewicht des Holzes; diese Zahl ist als ein theoretisches Minimum zu betrachten. Wenn die α -Lignosulfonsäure in der Lauge die Formel ($C_{10}H_{10}O_3$)₂, H_2SO_3 hätte, sollte das Holz nach der Formel 8.9% SO_2 binden. Der SO_2 -Gehalt muß sich deswegen zwischen 6.8 und 8.9% des Holzes bewegen, oder, wenn wir den Schwefel in Prozenten der erhaltenen Cellulose berechnen und 46% Cellulose-Ausbeute aus dem Holz annehmen, 7.4–9.6% Schwefel entsprechen. Eine ältere Probekochung von mir gab etwa 9% SO_2 ¹⁷⁾. Leider wurde die Zusammensetzung der α -Lignosulfonsäure in der Lauge nicht bestimmt. Eine Probekochung aus der Technik gab etwa 7.6% SO_2 .

Aus dem Gesagten dürfte hervorgehen, daß die Formel für das Lignin im Holz: ($C_{10}H_{12}O_4$)₆, $C_{10}H_{12}O_4(C_8H_9O_4 \cdot CO \cdot CH_3)_2$ alle bisher bekannten Tatsachen bezüglich des Lignins im Fichtenholz richtig wiedergibt. Diese Formel dürfte daher zur Zeit ihren Zweck erfüllen; besonders kann sie als Unterlage für die Chemie des Sulfit-Kochens dienen.

447. H. Hopff: Über Friedel-Craftssche Synthesen in der aliphatischen und hydro-aromatischen Reihe.

[Aus d. Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rhein.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1931.)

Einleitung.

Die Friedel-Craftsschen Keton-Synthesen waren bisher auf aromatische Kohlenwasserstoffe beschränkt. Wie Wieland¹⁾ auf Grund experimenteller Unterlagen annimmt, lagert sich das Säurechlorid primär an eine doppelte Bindung des Benzolkerns an, worauf sich Chlorwasserstoff abspaltet. Wir fanden, daß auch die gesättigten aliphatischen und hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe der Friedel-Craftsschen Synthese fast ebenso leicht zugänglich sind wie die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe. Die von Wieland gegebene Erklärung kann also in diesem Falle nicht zutreffen und hat somit keine allgemeine Gültigkeit.

Läßt man auf einen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff, z. B. *n*-Pentan, bei Gegenwart von wasser-freiem Aluminiumchlorid Acetylchlorid einwirken, so erhält man bei der üblichen Aufarbeitung eine farblose Flüssigkeit, die im wesentlichen aus Acetyl-pentan besteht. Daneben erhält man noch eine Reihe höher siedender Fraktionen, die ebenfalls Keton-

¹⁶⁾ Svensk Pappers-Tidning 1931, No. 4.

¹⁷⁾ Schriften d. Vereins d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker No. 2, S. 22 [1911].

¹⁾ B. 55, 2246 [1922].