

racem. Mandelsäure, *racem.* Hexahydro-mandelsäure. Zusammensetzung in Gew.-% Mandelsäure.

Zusammen-											
setzung	100	90	80	70	60	50	40	30	20.4	10	0
Auftau-Pkt. . . .	118	118	119	120	121	123	124	126	128	131	134
Schmp.	119	120	122	124	126	128	129	131	132	133	135

Die Traubensäure und die inaktive Äpfelsäure waren Handelspräparate, die umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 100⁰ getrocknet wurden. In den folgenden Fällen konnten die Mischungen nicht zunächst zusammengeschmolzen werden, da die Schmelzen nicht wieder völlig erstarrten. Die Mischungen wurden daher durch Verreiben der abgewogenen pulverisierten Komponenten hergestellt.

racem. Mandelsäure, Traubensäure. Zusammensetzung in Gew.-% Mandelsäure.

Zusammen-											
setzung	100	90	80	69	60	50	40.2	30	20	11	0
Auftau-Pkt. . . .	118	119	119	119	119	119	119	119	119	119	204
Schmp.	119	180	188	193	196	198	199	201	202	204	205

racem. Mandelsäure, *racem.* Äpfelsäure. Zusammensetzung in Gew.-% Mandelsäure.

Zusammen-											
setzung	100	89	80	70	60	50	40	29	19.5	10.3	0
Auftau-Pkt. . . .	118	99	99	99	99	99	99	99	99	100	130
Schmp.	119	114	107	105	112	117	122	125	128	130	131

racem. Äpfelsäure, Traubensäure. Zusammensetzung in Gew.-% Äpfelsäure.

Zusammen-											
setzung	100	89.5	79.5	70	60	50	40	30.5	20.2	9.5	0
Auftau-Pkt. . . .	130	131	132	135	138	142	152	164	176	191	204
Schmp.	131	148	159	168	176	182	184	189	194	199	205.

290. R. S. Hilpert und A. Bolling: Über das Verhalten des scheinbaren Lignins beim Abbau von Roggenstroh durch Bisulfit.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 27. Mai 1936.)

Durch die Cellulose-Literatur geht seit vielen Jahren die Angabe, daß Stroh im Gegensatz zu Fichtenholz nicht mit Bisulfit aufzuschließen sei. Als Grund dafür wird die starke Verkieselung des Strohes angeführt, welche den Angriff der Kochflüssigkeit hindere. Vor einigen Jahren haben wir die Einwirkung der schwefligen Säure auf Stroh untersucht¹⁾ und dabei ein ganz anderes Ergebnis erhalten. In mechanischer Hinsicht erfolgt der Aufschluß in Fasern ebenso wie bei Holz. Auch der Verlauf der chemischen Einwirkung ist zunächst analog, indem in rascher Reaktion vorzugsweise Lignin in Lösung geht, bis man an eine Grenze kommt, die etwa bei 9% Lignin liegt. Von da an werden Kohlehydrate und Lignin bei langsamer Reaktion etwa im gleichen Verhältnis abgebaut. Die Erklärung dieses Ergebnisses war uns damals schwierig, denn das Lignin in dem Reaktionsprodukt betrug fast 40% des gesamten ursprünglich im Stroh vorhandenen Lignins.

¹⁾ S. Hilpert u. F. Jordan, Angew. Chem. 46, 73 [1933].

Wir haben diese Versuche wieder aufgenommen, und zwar unter Verwendung der bei Holz üblichen Lösung von $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ in schwefliger Säure. Unter diesen Bedingungen erfolgt ein Abbau, der völlig reproduzierbar zu dem gleichen Produkt führt (vergl. Tab. 1).

Tabelle 1.

Roggenstroh, gekocht mit Bisulfit, extrahiert mit NaOH, oxydiert mit NaOCl.

	Ausbeute	Lignin	OCH_3	Pentosan	% C	% H
Stroh	100	24.2	3.8	23.3	49.0	6.2
Bisulfit	45	8.5	1.2	15	45.4	6.3
NaOH 6%	38	4.4	0.55	6.2	44.8	6.3
9%	36	3.0	0.54	3.2	44.7	6.3
12%	34.6	2.8	0.4	2.9	44.8	6.2
Hypochlorit	41.0	4.3	0.5	14.9	44.7	6.3

Nach der Elementaranalyse ist das Produkt etwas kohlenstoffreicher als die Cellulose. Die Pentosane sind stärker in Lösung gegangen, als ihrem Anteil im Stroh entspricht, die Lignin-Zahl beträgt wie nach der Behandlung mit schwefliger Säure 8.5%. Nimmt man an, daß das Lignin ein Bestandteil des Strohes ist, so muß es in 2 Formen vorhanden sein, von denen eine durch schweflige Säure nicht angegriffen wird.

Die Reaktionsprodukte haben wir nun auf verschiedenen Wegen weiter abgebaut, mit Natronlauge und Natriumhypochlorit. Natronlauge greift das Produkt unter Bildung tief gelber Lösungen an. Die Menge der gelösten Substanz hängt von der Konzentration der NaOH und von der Temperatur ab. Doch sieht man deutlich, daß die Wirkung gegen einen Grenzwert konvergiert, bei dem im ganzen bis 22% in Lösung gehen. Die Restfaser behält 3% Lignin und 3% Pentosan, die gegen NaOH unter diesen Bedingungen beständig sind.

Schwach alkalisches Hypochlorit löst aus dem mit Bisulfit erhaltenen Produkt nur 9% heraus. Der Pentosan-Anteil bleibt dabei voll erhalten, während das Lignin auf 4% zurückgeht, die also gegen Hypochlorit beständig sind. Das Produkt ist äußerlich vollkommen weiß gebleicht und besitzt die Elementarzusammensetzung der Cellulose.

Damit muß das Lignin des Gesamtstrohs mindestens aus 4 chemisch verschiedenen Anteilen bestehen. Zunächst werden etwa $\frac{2}{3}$ durch Bisulfit gelöst, $\frac{1}{3}$ wird nicht angegriffen. Von diesem Teil ist wieder eine Hälfte beständig gegen Hypochlorit, $\frac{1}{3}$ unlöslich in Natronlauge. Behandelt man das mit Natronlauge erhaltene Produkt anschließend mit Hypochlorit, so entsteht ein rein weißer Zellstoff mit 4% Lignin.

Diese Tatsachen sind mit der Annahme eines Lignins als chemisch charakterisiertem Bestandteil nicht zu vereinbaren. Sehr leicht sind sie zu erklären, wenn man das Lignin als Reaktionsprodukt empfindlicher Substanzen betrachtet, die zu den Kohlehydraten gehören. Bei der Bisulfitkochung geht das Stroh so lange in Lösung, bis nur noch solche Teile vorhanden sind, die der schwefligen Säure widerstehen. Im Gegensatz zum Fichtenholz enthält die Restfaser des Strohes erhebliche Anteile, die bei der Einwirkung konz. Säuren verharzen, d. h. in Lignine übergehen.

Nimmt man an, daß eine bestimmte Gruppe Träger der Reaktion ist, so wird diese bei dem einen Teil durch Hypochlorit beseitigt. Damit geht die Menge des „Lignins“ auf die Hälfte herab. Bei dem anderen Teil wird die gegen Säuren empfindliche Gruppe augenscheinlich durch Oxydation nicht verändert. Hierdurch erklärt sich die Tatsache, daß viele gebleichte Zellstoffe scheinbar einen erheblichen Lignin-Gehalt besitzen. Das Fichtenholz macht hierin eine Ausnahme.

Ein Teil der Ligninbildner ist in Natronlauge löslich. Da gleichzeitig die Pentosane zum größten Teil in Lösung gehen, liegt der Gedanke nahe, daß sie es sind, welche die Ligninbildung verursachen. In dieser glatten Abtrennung der Pentosane durch Behandlung mit NaOH unterscheidet sich das Kochprodukt mit Bisulfit vom ursprünglichen Stroh. Das geht aus den folgenden Versuchen hervor, bei denen wir Stroh mit Ätznatron-Lösung steigender Konzentration behandelt haben. Die Veränderung der einzelnen Komponenten ist aus Tab. 2 zu ersehen.

Tabelle 2.
Roggenstroh, bei Zimmertemperatur mit Natronlauge extrahiert.

Konzentration der NaOH-Lösung	Ausbeute %	Lignin %	OCH ₃ %	Pentosan %	% C	% H	Asche
6-proz.	76	22.4	3.1	29.5	47.3	6.3	1.3
12 „	60	15.6	2.6	24.6	46.9	6.4	1.5
16 „	50	11.1	2.4	17.0	46.8	6.5	1.3
40 „	45	8.1	1.6	6.7	46.1	6.4	1.1
				7.2			
Gekocht m. 14-proz. NaOH bei 150° ...	46	5.6	0.7	25.9	45.0	6.4	2.1
				26.0			

Die Zahlen werden durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 90—100° nur wenig verschoben. Demnach ergibt eine 12-proz. Lauge ein Produkt, in dem Pentosane und Gesamtsubstanz in gleichem Verhältnis stehen wie im Stroh. Erst mit 40-proz. Lauge erstreckt sich der Angriff vorwiegend auf die Pentosane. Hieraus geht hervor, daß die Pentosane des Bisulfit-Zellstoffes anders gebunden sein müssen als im Stroh. Man kann annehmen, daß sie durch den sauren Kochprozeß von der Restfaser abgespalten und dadurch dem Angriff der Natronlauge zugänglich gemacht werden. Auch der Gang der Lignin-Zahl bei der Behandlung von Stroh mit Alkalien zeigt; daß hier nicht ein bestimmter Bestandteil mit charakteristischer Löslichkeit vorliegen kann. Bei der Einwirkung der 40-proz. Natronlauge entsteht ein Stoff mit gleicher Ausbeute wie durch die Bisulfit-Kochung, aber anderer Zusammensetzung.

In der Ausbeute gleich, aber wieder verschieden in der Zusammensetzung ist der Zellstoff, den man mit 14-proz. Natronlauge bei 150° entsprechend der normalen Strohstoff-Kochung erhält.

Diese Tatsachen lassen sich zwanglos erklären, wenn man annimmt, daß bei Einwirkung von Bisulfit oder Natronlauge chemische Reaktionen stattfinden, bei denen größere Moleküle abgebaut werden. Man erhält daher

je nach der Ausführung der Reaktion verschiedene Produkte. Würde es sich um die Auflösung bestimmter Anteile eines heterogenen Systems handeln, so müßten wenigstens annähernd gleiche Produkte entstehen.

Beschreibung der Versuche.

Die Kochungen mit Bisulfit wurden in einem V4A-Autoklaven mit etwa 1 l Innenhohlraum ausgeführt. Die Anheizdauer wurde mindestens auf 1 Stde. ausgedehnt, um eine Abscheidung von CaSO_3 zu vermeiden. Die Kochlauge wurde durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Aufschlammung von Calciumcarbonat hergestellt. Die Kochlauge enthielt 4.5 g freie und 1 g gebundene schweflige Säure auf 100 ccm. Angewandt wurden jedes Mal 100 g Stroh auf 750—800 ccm Lauge. Kochzeit 15 Stdn. bei 120—125°. Die Temperatur muß sehr vorsichtig beobachtet werden, da sonst Schwarzkochungen eintreten. Die Strohbisulfit-Zellstoffe sind in der Lauge zunächst rein weiß und werden an der Luft grau. Bei Benutzung von Bronze-Autoklaven ist der Zellstoff stärker gefärbt.

Das zur Oxydation des Sulfit-Zellstoffes verwandte Natriumhypochlorit wurde durch Einleiten von Chlor in Natronlauge dargestellt, wobei das pH etwa bei 10 gehalten wurde. Bei den Oxydationen wurde die Flüssigkeit niemals sauer. — Die Bestimmung der Pentosane wurde nach Tollens über das Phloroglucid des Furfurols durchgeführt. Es besteht sehr wohl die Möglichkeit, daß hierbei noch andere Kohlehydrate mitwirken. Wir beziehen uns bei der Bewertung der Zahl nur auf ihren Gang im Verlauf der chemischen Reaktion. — Die Ligninbestimmungen wurden mit 72-proz. Schwefelsäure und die Methoxylbestimmungen nach Vieböck und Schwappach²⁾ durchgeführt.

291. Deodata Krüger, Wilhelm Büssel*) und Erich Tschirch: Zur Kenntnis des Cuprorhodanids. Die Bildung gefärbter Cuprorhodanid-Niederschläge.

(Aus Berlin eingegangen am 18. Mai 1936.)

Cuprorhodanid und Cuprojodid sind weiß. Läßt man aber Cuprorhodanid sich aus schwefelsauren oder salzsauren Cuprorhodanid-Lösungen, die KJ enthalten, abscheiden, so treten je nach der Konzentration an Cu(II) , SCN' , J' und H^+ mehr oder minder intensiv violett gefärbte Niederschläge verschiedener Nuance auf. Unsere Versuche, die Natur, insbesondere die Farbe dieser Niederschläge aufzuklären, machten es erforderlich, die Abscheidung und die Struktur von Cuprorhodanid überhaupt näher zu untersuchen.

Versetzt man saure CuSO_4 -Lösungen mit KSCN, so scheidet sich bekanntlich¹⁾ bei hoher Cu(II) - und SCN -Konzentration sofort schwarzes

¹⁾ B. 63, 2818 [1930].

²⁾ Kaiser-Wilhelm-Institut f. Silikatforschung, Bln.-Dahlem.

³⁾ Claus, Journ. prakt. Chem. 15, 403 [1838]; Meitzendorff, Ann. Physik 56, 63 [1842].