

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

70. Jahrg. Nr. 3. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 413–588 —

3. März.

## 79. R. S. Hilpert und Quan Sut Woo: Die Einwirkung von Schweizers Reagens und Ammoniak auf Holz und andere Pflanzenteile. (Zur Kenntnis der „Cuproxam“-Lignine.)

[Aus d. Institut für chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 26. Januar 1937.)

Seit langem ist es bekannt, daß Schweizers Reagens auf Cellulose und auf Holz ganz verschieden einwirkt. Während Cellulose sofort in Lösung geht, wird Holz nur langsam angegriffen. Diese Tatsache, die mit der Annahme freier Cellulose im Holz nicht in Übereinstimmung zu bringen ist, versuchte man dadurch zu erklären, daß die Cellulosefasern so innig von den Inkrusten, besonders dem Lignin, durchdrungen seien, daß dem Reagens der freie Zutritt verwehrt sei. Zur Darstellung des Lignins läßt man daher nach einer zuerst von Freudenberg<sup>1)</sup> angegebenen Methode auf die Behandlung mit Schweizers Reagens eine weitere mit kochenden verdünnten Säuren folgen und wiederholt beides so oft, bis schließlich ein Rückstand erhalten wird, der dieselbe Methoxylzahl wie das mittels Säure gewonnene Lignin gibt und als eine besonders unveränderte Form des Lignins betrachtet wird. Durch mehrfache Behandlung mit Schweizers Reagens ohne Einschaltung der Kochung mit verdünnten Säuren erhielt Freudenberg<sup>2)</sup> ein Reaktionsprodukt, das zur Hälfte aus Cellulose und Lignin bestand, ohne daß allerdings die Methode angegeben wird, mit der dies Mengenverhältnis festgestellt wurde. Wedekind<sup>3)</sup>, der dann den von Freudenberg angegebenen Weg zur Lignindarstellung auch bei Buchenholz angewandt hat, schlägt für die so erhaltene Substanz die Bezeichnung „Cuproxam“-Lignin vor, die im folgenden beibehalten werden soll. Schließlich hat Nikitin<sup>4)</sup> ganz analoge Versuche mit Fichtenholz vorgenommen, aus denen er schließt, daß im Holz entsprechend den Anschauungen von Freudenberg eine Substanz von hohem Kohlenstoff-Gehalt, das Lignin, vorhanden sei. Während bei diesen Arbeiten die Isolierung eines möglichst unveränderten Lignins beabsichtigt war, haben Staudinger, Dreher und Ekenstam<sup>5)</sup> die in Lösung gehenden Bestandteile untersucht. Ihre Versuchsbedingungen weichen insofern von denen der anderen Autoren ab, als sie die Wirkung von Schweizers Reagens

<sup>1)</sup> A. **518**, 62 [1935]; B. **69**, 1417 [1936]; Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933, S. 118.    <sup>2)</sup> B. **69**, 1418 [1936].    <sup>3)</sup> B. **69**, 1517 [1936].

<sup>4)</sup> Nikitin, Awidow u. Orlowa, B. **69**, 2439 [1936].    <sup>5)</sup> B. **69**, 1099 [1936].

auf Fichtenholz durch starke mechanische Wirkung unterstützen. Ausgehend von der geringen Viscosität der erhaltenen Lösungen erörtert Staudinger die Möglichkeit, daß die Fadenmoleküle der Cellulose im Holz durch Lignin verknüpft seien, und daß durch die mechanische Einwirkung kleinere Bruchteile aus ihnen herausgeschlagen würden.

Die Cuproxam-Lignine sind als wesentlicher Beweis für die Existenz von Ligninen betrachtet worden. Daß auf so ganz verschiedenen Wegen — mit konz. Säuren und Kupferoxyd-Ammoniak — identische Körper aus Holz dargestellt werden konnten, sprach zunächst sehr für das Vorhandensein eines Lignins. Man hat allerdings bei dieser Beurteilung die Toleranz für Abweichungen der Zusammensetzung in einer sonst in der Chemie nicht üblichen Weise ausgedehnt. Während die Cuproxam-Lignine des Fichtenholzes nach Freudenberg 67% Kohlenstoff enthalten, liegt der Kohlenstoff-Gehalt der mit Salzsäure hergestellten Lignine häufig bei 60—64%, die Wasserstoff-Zahlen schwanken zwischen 5 und 6%. Aus diesen Unterschieden könnte man mit dem gleichen Recht schließen, daß es sich eigentlich um verschiedene Substanzen handelt, trotz des überall fast gleichen  $\text{OCH}_3$ -Gehaltes. Sehr verschieden ist auch die Ausbeute bei Fichtenholz: 30% Säure-Lignin gegenüber 10% Cuproxam-Lignin. Man kann daher die Frage aufwerfen, warum bei der einen Methode 20% des Lignins mehr in Lösung gehen, die man trotzdem als gleichberechtigtes Lignin betrachtet. Die einzige Eigenschaft, in der die verschiedenen Lignine übereinstimmen, ist die Methoxylzahl, und hierin liegt wohl die Ursache für die Gleichgültigkeit, mit der man über Abweichungen der Analysenzahlen hinweggesehen hat.

Die Zweifel an der Identität der Lignine werden nun durch einen Umstand verstärkt, der noch nicht erwähnt worden ist. Schweizers Reagens ist nämlich Holz gegenüber durchaus nicht das harmlose Lösungsmittel für Cellulose, als das man es betrachtet. Daß es eine starke chemische Wirkung äußert, geht daraus hervor, daß Stickstoff gebunden wird, und zwar sowohl von dem gelösten wie dem ungelösten Anteil. Bei längerer Behandlung von Fichtenholz mit Schweizers Reagens unter gleichzeitigem Schütteln gingen nach unseren Versuchen etwa 80% der Substanz in Lösung. Im Rückstand wurden 8%  $\text{OCH}_3$  festgestellt, also die Hälfte der  $\text{OCH}_3$ -Zahl des Lignins (15—16%). Dieser Methoxyl-Gehalt ist wohl der Grund der von Freudenberg geäußerten Ansichten, daß der Rückstand zur Hälfte aus Lignin und Cellulose bestehe. Dem entspricht aber nicht das Ergebnis der Elementaranalyse. Mit 53% Kohlenstoff<sup>6)</sup> kann diese Substanz unmöglich je zur Hälfte aus Lignin und Cellulose bestehen. Lignin enthält nach Freudenberg 67% Kohlenstoff, Cellulose 44.5%. Die Kombination beider müßte etwa 56% Kohlenstoff ergeben. Der Rückstand enthielt aber noch außerdem 1.8% Stickstoff, die so fest gebunden waren, daß sie beim Kochen mit 1-proz. Schwefelsäure nicht abgespalten wurden, trotzdem 24% der Substanz in Lösung gingen. Da wir das abwechselnde Kochen mit verdünnten Säuren und Behandeln mit Schweizers Reagens nicht weiterführen wollten, haben wir die Substanz wie bei der Ligninbestimmung mit 72-proz. Schwefelsäure behandelt. Es hinterblieben 47% einer Substanz mit 15%  $\text{OCH}_3$ , die in dieser Beziehung also Lignin war, aber daneben noch 1.7% Stickstoff enthielt. Es ist also nicht möglich, auf diesem Wege zu einer stickstofffreien Substanz zu gelangen.

<sup>6)</sup> Nikitin gibt für ein analoges Produkt die folgenden Zahlen: 51.5% C, 5.17% H, 7.45%  $\text{OCH}_3$ .

Wie der Stickstoff gebunden ist, können wir vorläufig nicht sagen. Vielleicht geht die Anlagerung des  $\text{NH}_3$  über eine im Holz vorhandene Aldehydgruppe, worauf sofort eine Umlagerung erfolgt. Daß es sich um eine sehr feste Bindung handelt, geht nicht nur aus dem Verhalten gegen Säuren hervor, sondern auch aus der Tatsache, daß es schwierig ist, ihn in der Kjeldahl-Bestimmung voll nachzuweisen. Die Reaktion zwischen Holz und  $\text{NH}_3$  findet auch ohne Gegenwart von Kupferverbindungen statt. Nur werden hierbei etwa 0.5% aufgenommen, die zu dem natürlichen Gehalt des Holzes, 0.1%, hinzukommen. Die grüne Färbung, die das Holz in Schweizers Reagens annimmt, zeigt, daß eine Komplexverbindung gebildet wird, innerhalb deren das Ammoniak rascher oder in anderer Weise übertragen wird als in wäßrigem Ammoniak. Es handelt sich um eine Reaktion, die ganz allgemein bei der Behandlung von Pflanzenteilen mit Schweizers Reagens eintritt. Der Gehalt von 1—2% Stickstoff ist, wenn man die großen Moleküle der im Holz reagierenden Teile berücksichtigt, so hoch, daß man bei den Reaktionsprodukten weder von Cellulose noch von Lignin mehr sprechen kann. Auch ist es unmöglich, aus deren Verhalten vorläufig Schlüsse auf die Bestandteile des Holzes zu ziehen.

Die durch Schweizers Reagens gelösten Teile des Holzes sind nun keineswegs Cellulose. Sie unterscheiden sich vor allem in ihrer Löslichkeit, indem nur ein Teil mit Säuren überhaupt wieder ausfällbar ist, auf dessen Untersuchung wir uns vorläufig beschränkt haben. Die Fällungen enthielten sowohl Methoxyl (2.1—2.6%) als auch Stickstoff. Die Zusammensetzung änderte sich bei den verschiedenen Ansätzen nicht wesentlich. Wir unterscheiden im folgenden die aus den ersten zwei Extraktionen mit Schweizers Reagens erhaltenen Substanzen als Fällung I, die dann erhaltene als Fällung II. Es läßt sich vor allem klar erkennen, daß der Kohlenstoff-Gehalt dieser Spaltungsprodukte nicht dem der Cellulose entspricht, sondern zwischen Cellulose und Holz liegt, wie wir es früher bei der Aufspaltung von Stroh und Hölzern beobachtet haben. Die dunkle Farbe, die insbesondere bei der ersten Fällung vorhanden war, hängt wahrscheinlich mit der Bindung des Stickstoffs irgendwie zusammen. Die Analysenzahlen sind in Tab. I zusammengestellt.

Tabelle I.  
Reaktionsprodukte von Fichtenholz mit Schweizers Reagens.

	C	H	$\text{OCH}_3$	N
Rückstand .....	53.14	6.04	8.82	1.30 %
Fällung I .....	47.08	6.38	2.07	0.91 %
Fällung II .....	46.43	6.21	2.61	0.64 %
Lignin des Rückstands .....	—	—	15.1	1.65 %
Mit verd. Säure gek. Produkte .....	—	—	10.3	1.97 %

Die Versuche mit Weißbuche verliefen analog. Durch Schweizers Reagens wurden etwa 35% in Lösung gebracht. Der Rückstand enthielt 1% Stickstoff und besaß sonst bis auf eine geringe Anreicherung im Methoxyl die Zusammensetzung des Holzes. Das hieraus mit Schwefelsäure dargestellte Lignin wurde in der für das Holz normalen Ausbeute mit 20% erhalten, die auch die Methoxylzahl dieses Lignins von 19.9% ergaben, sich aber vom Lignin vor allem durch den Gehalt von 2% Stickstoff unterschieden. Auch durch verdünnte Säure wurde der Rückstand langsam angegriffen, wobei sich der Stickstoff-Gehalt nur unwesentlich änderte.

Tabelle 2.

Reaktionsprodukte von Weißbuchenholz mit Schweizers Reagens.

	C	H	OCH <sub>3</sub>	N
Rückstand .....	48.08	6.18	6.75	1.02 %
Lignin des Rückstands .....	—	—	19.9	1.97 %
Mit verd. Säure gek. Produkte .....	—	—	9.78	0.77 %

Bei den Hölzern ist es also schwierig, durch Schweizers Reagens mehr als die Hälfte in Lösung zu bringen. Viel weiter geht der Auflösungsprozess bei anderen Pflanzenfasern, auch wenn sie zum Teil nach heutigen Begriffen vollständig verholzt sind. Das gilt insbesondere von Stroh und Bastfasern, von denen wir die Jute und den Sisalhanf<sup>7)</sup> untersucht haben. Die Zusammensetzung dieser Materialien ist in Tab. 3 angegeben.

Tabelle 3.

Rohmaterial	C	H	OCH <sub>3</sub>
Roggenstroh .....	49.0	6.2	3.8
Sisal-Hanf .....	47.02	6.35	3.57
Jute .....	46.74	6.29	3.93
Spargelschale .....	47.21	6.89	3.07
Spargelschale mit Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> aufgeschlossen .....	46.51	6.54	1.32
Roggenstroh mit Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> aufgeschlossen .....	44.65	6.20	1.10

Die Kohlenstoff-Gehalte liegen also durchweg niedriger als bei den eigentlichen Hölzern, ebenso die Methoxylzahl.

Bei der Behandlung mit Schweizers Reagens hinterblieben hierbei nur etwa 1—5% einer bräunlichen Substanz, deren Zusammensetzung in Tab. 4 angegeben ist.

Tabelle 4.

Material	Analyse von Rückstand				Analyse von Fällung I				Analyse von Fällung II			
	C	H	OCH <sub>3</sub>	N	C	H	OCH <sub>3</sub>	N	C	H	OCH <sub>3</sub>	N
Roggenstroh	56.24	7.31	8.0	2.22	52.07	6.07	6.74	1.38	45.96	6.36	1.52	0.42
Sisal .....	49.52	6.45	11.3	1.08	47.04	6.36	3.65	0.41	—	—	—	—
Jute .....	53.46	6.44	11.4	1.26	47.28	6.52	3.32	0.59	46.16	6.32	3.06	0.37
Spargelschale	60.27	7.75	6.14	2.97	55.82	6.84	4.28	9.35	46.23	6.45	1.0	1.12
Spargelschale mit Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> gekocht	67.61	9.87	3.02	3.30	—	—	—	—	46.37	6.63	0.39	0.64
Stroh mit Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> aufgeschlossen	54.18	9.41	1.9	1.03	—	—	—	—	44.10	6.33	0.57	0.32

In allen Fällen findet, übereinstimmend mit den Hölzern, eine Zunahme des Kohlenstoff-Gehaltes und der Methoxylzahl statt. Das Roggenstroh nimmt eine Ausnahmestellung ein, die sich nicht nur in dem außerordentlich hohen Wasserstoff-Gehalt sondern auch in der Stickstoff-Aufnahme von

<sup>7)</sup> Die Bastfasern der Agave werden als Sisalhanf zur Herstellung von Bindfäden benutzt.

2.2% zeigt, während bei Sisal und Jute nur etwa 1% aufgenommen werden. Die Neigung des Strohes, Stickstoff-Verbindungen zu bilden, zeigt sich auch in den aus der Schweizerischen Lösung mit Säuren erhaltenen Niederschlägen, deren Stickstoff-Gehalt weit höher war als bei den analogen Produkten aus Sisal und Jute. Aber auch der Kohlenstoff-Gehalt der Fällung I ist weit höher als der bei Jute und Sisal erhaltene, so daß hier Produkte einer spezifischen Reaktion vorliegen. Bei der Fällung II sind die Produkte aus Stroh und Jute dann annähernd gleich geworden.

Zuletzt untersuchten wir noch die Spargelschale. Wir haben schon früher darauf hingewiesen, daß im Spargeltrieb und den Gerstenkeimlingen eine Gerüstsubstanz vorliegt, die von der der späteren Entwicklungsstadien ganz verschieden ist<sup>8)</sup>. Das geht vor allen Dingen aus ihrem Verhalten bei der Kochung mit Natriumsulfit und Calciumbisulfit hervor, bei der durchaus nicht Cellulose sondern kohlenstoffreichere Produkte erhalten werden. Auch die Spargelschale enthält bereits etwa 3% Stickstoff, die bei der Beurteilung der Stickstoff-Aufnahme berücksichtigt werden müssen. Nach dem Verhältnis der Gehalte von Kohlenstoff und Wasser ist bei der Spargelfaser der Prozeß der Wasser-Abspaltung bereits ziemlich weit fortgeschritten. Die Spargelfaser ging ebenfalls fast vollständig bis auf wenige Prozente in Lösung. Der Rückstand fällt mit Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt vollkommen aus dem Rahmen der bisher besprochenen Produkte heraus. Der Stickstoff-Gehalt hat sich nicht geändert, wobei natürlich nicht zu entscheiden ist, ob es sich um bereits vorhanden gewesenen oder neu eingetretenen Stickstoff handelt. Eine Klärung gibt bis zu einem gewissen Grad die Analyse der ersten Fällung, die den auffallend hohen Wert von 9% Stickstoff ergab. Möglicherweise liegt hier ein stickstoffreicher Bestandteil des Spargels vor, der zunächst reagiert hat, denn die zweite Fällung liegt in ihrer Zusammensetzung ganz nahe bei den analogen Produkten aus Stroh und Jute.

Bei den bisher betrachteten Fällen ist die Pflanzenfaser in ihrem natürlichen Zustand untersucht worden. Wir haben nun, um den Kreis zu vervollständigen, noch zwei Produkte einer Zellstoffkochung mit hinzu genommen, die nach unseren bisherigen Erfahrungen unter den mildesten Bedingungen erfolgte. Es ist dies die Behandlung mit einer heißen Lösung von sekundärem Natriumsulfit, die bei Stroh zu einer fast weißen Faser führt. In dieser liegt allerdings keine reine Cellulose vor, denn die Faser enthält noch etwa 24% Pentosan und 6% scheinbares Lignin. Nach der Elementaranalyse ist der Kohlenstoff-Gehalt mit 44.65% unwesentlich höher als der der Cellulose. Das Produkt ging mit Schweizers Reagens bis auf 1,2% Rückstand in Lösung, der einen gesteigerten Kohlenstoff-Gehalt und vor allen Dingen soviel Wasserstoff enthielt, daß er weder mit Kohlenhydraten noch mit Lignin etwas zu tun haben kann. Die Fällung mit Säuren ist bei weitem kohlenstoff-ärmer, als sie bei den oben beschriebenen Reaktionen bisher erhalten wurde. Die Zusammensetzung liegt sehr nahe bei der der Cellulose, so daß durch die Behandlung mit Schweizers Reagens augenscheinlich ein Teil abgetrennt worden ist. Sehr niedrig ist auch der Stickstoff-Gehalt dieser cellulose-ähnlichen Substanz.

Die Spargelschale wird durch die Kochung mit sekundärem Natriumsulfit weniger stark abgebaut als das Stroh, denn die Zusammensetzung des

<sup>8)</sup> B. 69, 1509 [1936].

Kochproduktes liegt immer noch zwischen Cellulose und Holz. Der Rückstand bei der Behandlung mit Schweizers Reagens zeigte die höchsten Kohlenstoff- und Wasserstoff-Zahlen, die bisher bei diesen Versuchen überhaupt erreicht wurden. Aber auch die Fällung mit Säuren ergab eine Substanz, die etwa den gleichen Kohlenstoff-Gehalt besaß wie das Kochprodukt der Spargelschale mit Natriumsulfit, während ihr Stickstoff-Gehalt von 0.27% auf 1.12% gestiegen war. Man kann also daraus schließen, daß hier die Substanz als komplexe Kupfer-Ammoniak-Verbindung in Lösung gegangen ist und mit Säuren in ziemlich unverändertem Zustand wieder ausgefällt worden ist. In beiden Fällen, besonders aber bei dem mit Natriumsulfit aufgeschlossenen Stroh, ist der Stickstoff-Gehalt verhältnismäßig gering.

Die verschiedenen Versuche geben nun schon eine gewisse Übersicht. Die Bindung des Stickstoffs bei der Einwirkung von Schweizers Reagens ist eine allgemeine Erscheinung, die bei der Behandlung aller Pflanzenteile auftritt. Der Stickstoff-Gehalt der Reaktionsprodukte ist im allgemeinen umso höher, je höher ihr Kohlenstoff-Gehalt ist. Bei den aus der Lösung ausgefallenen Produkten nimmt daher der Stickstoff-Gehalt bei der zweiten Fällung ab und ist am geringsten bei dem vorher aufgeschlossenen Zellstoff. Von den durch Schweizers Reagens gelösten Stoffen ist stets nur ein Teil mit Säuren ausfällbar. Die Fällung hat nur dann die Zusammensetzung der Cellulose, wenn die Ausgangsfaser diese vorher besessen hat. Das gilt also für Zellstoff wie für diejenigen Fasern, die bereits im Naturzustand wesentlich aus Cellulose bestehen wie Baumwolle und Ramie. Doch handelt es sich in diesen Fällen nur um Ausnahmen. Bei Hölzern, Stroh usw. stehen die aus der Lösung ausgefallenen Substanzen in der Zusammensetzung zwischen Cellulose und dem Ausgangsmaterial. Es ist daher nicht anzunehmen, daß bei dem größten Teil der pflanzlichen Gerüstsubstanz Cellulose in freier Form überhaupt vorhanden ist.

Wie oben schon erwähnt, nimmt Holz auch ohne die Gegenwart von Kupfer-Verbindungen Ammoniak auf. Wir haben bisher nur einige Versuche hierüber ausgeführt, die noch vervollständigt werden sollen. Beim Aufbewahren von gepulvertem Fichtenholz in wäßrigem Ammoniak beträgt der Stickstoff-Gehalt nach 24 Stdn. bereits 0.4% (0.1% im Ausgangsholz), nach 8 Tagen 0.62% und 0.8%, wenn das Holz mit Alkali vorbehandelt war. Die Grenze der Aufnahme liegt wohl bei 0.9%, die sowohl bei 100° wie bei 170° in 3 Stdn. erreicht wurde. Während der Behandlung bei 100° wurden aus dem Holz nur ganz geringe Mengen Substanz gelöst. Es hat den Anschein, als ob sich mit Ausnahme der scheinbar geringen Stickstoff-Aufnahme nichts geändert hat. Tatsächlich muß die Wirkung aber sehr tief gehen, denn bei der Lignin-Bestimmung mittels Schwefelsäure blieben aus dem mit Ammoniak behandelten Holz nur 16% statt 30% zurück, und das Präparat enthielt noch 0.9% Stickstoff. Auch die äußeren Erscheinungen der Reaktion waren ganz verschieden von denen, die man bei dem unveränderten Holz beobachtet.

Diese Veränderung der pflanzlichen Substanz bei Gegenwart von Ammoniak muß auch in Betracht gezogen werden, wenn die Bildung von Kohle aus Pflanzen erörtert wird. Bei den Fäulnisprozessen entsteht in vielen Fällen als Spaltungsprodukt Ammoniak. Gebundener Stickstoff ist hierzu in genügenden Mengen vorhanden, sowohl in den Blättern wie in den gleichzeitig anwesenden Tierkörpern. Daher sind als Ausgangsstoff der sogenannten Inkohlung gar nicht die Cellulose oder das Lignin anzunehmen,

sondern die stickstoffhaltigen Produkte, die bei der Einwirkung von Ammoniak entstehen. Der Stickstoff bleibt infolge seiner festen Bindung bei der „Inkohlung“ erhalten und so erklärt sich zwanglos der Stickstoffgehalt der Kohlen. Er schwankt bei Ligniten und Braunkohlen zwischen 0.7 und 0.9%, hält sich also ganz im Rahmen der Reaktionsprodukte von Holz mit Ammoniak. Bei Steinkohlen liegen die Werte zwischen 1 und 2% Stickstoff, analog den stickstoffhaltigen Ligninen. Rein analytisch betrachtet, entsteht die Kohle durch Abspaltung von Wasser aus Kohlehydraten. Sie folgt also ganz parallel der Bildung des Lignins bei der Einwirkung von Säuren. Die Zusammensetzung der Lignite und des Torfes ist genau die gleiche wie die vieler Lignine (60—65% C; 5—6% H). Sind beide Vorgänge analog, so muß die Ligninbestimmung während der Kohlebildung steigende Zahlen ergeben. Damit nähern wir uns der Hypothese von Fischer und Schrader, die bekanntlich annehmen, daß die Kohle aus dem Lignin entstanden sei. Der Unterschied liegt nur darin, daß wir das Lignin nicht als Bestandteil der ursprünglichen Pflanze sondern als Reaktionsprodukt ansehen. Dagegen scheidet die Cellulose als Ausgangsstoff für die Bildung von Kohle vollständig aus, allein schon aus dem einfachen Grund, weil sie in der Natur nur an wenigen Stellen überhaupt in einigermaßen reiner Form vorkommt.

### Beschreibung der Versuche.

Die zu den Versuchen verwandte Lösung von Kupferoxydammoniak wurde durch Oxydation von Kupferspänen unter konz. Ammoniak mittels Luft, entsprechend der Vorschrift von Freudenberg, dargestellt.

Holz, Stroh und die anderen Pflanzenteile wurden zunächst in einer Kreuzschlagmühle staubfein zerkleinert und dann mit der Kupferoxydammoniak-Lösung in verschlossenen Flaschen etwa 8 Tage in Berührung gelassen, um eine vollständige Durchtränkung zu erzielen. Das Material nahm hierbei immer eine blaugrüne bis grünliche Farbe an, die beweist, daß ein Kupferkomplex gebildet wird. Nach dieser Behandlung wurde unter Zufügung von Glasperlen 2 Tage geschüttelt und dann der Niederschlag abzentrifugiert. Weil wegen der äußerst schwammigen Beschaffenheit der Rückstände eine Filtration unmöglich war, wurde in allen Fällen in der Zentrifuge abgetrennt und ausgewaschen. Die Behandlung wurde so oft wiederholt, bis nichts mehr in Lösung ging.

Zur Analyse wurden die Rückstände zunächst im Exsiccator, dann bei 60° im Vak. oder 103° im Trockenschrank getrocknet. Ein Unterschied hat sich hierbei nicht ergeben. Die Ausbeuten beziehen sich auf aschefreie Substanz. Aus der Lösung wurde das Ammoniak zunächst im Vak. möglichst weitgehend abgesaugt, worauf mit 7-proz. Schwefelsäure angesäuert wurde. Auch diese Niederschläge wurden in der Zentrifuge solange ausgewaschen, bis keine Schwefelsäure mehr nachweisbar war, und für die Analyse ebenso vorbereitet wie die oben erwähnten Rückstände. Die mit Schwefelsäure erhaltenen Abscheidungen sind als Fällung I und II gekennzeichnet.

1) Fichtenholz: 50 g Fichtenholz wurden wie beschrieben behandelt. Färbung unter Kupferammoniak-Lösung: grün.

a) Rückstand 11.84 g = 23.7%. b) Fällung I 3.6 g = 7.2%, c) Fällung II 22.1 g = 44.2%.

Der Rückstand war ein schwach bräunliches Pulver; die Fällung ergab unter Wasser gelbliche Flocken, beim Eintrocknen eine hornartige braune Masse.

Im Rückstand Lignin mit 72-proz.  $H_2SO_4$  46.8%.

$OCH_3$  im Lignin 15.1%.

*N*-Bestimmung im Lignin: 0.02134 g Sbst.: 0.304 ccm N (20°, 756 mm). Gef. N 1.65%.

Rückstand mit 1-proz.  $H_2SO_4$  4 Stdn. gekocht:

Ausb. 76.6%.  $OCH_3$  10.3, N 1.97%.

2) Weißbuchenholz: 50 g Weißbuchenholzpulver wurden wie vorher beschrieben behandelt. Färbung: grün.

a) Rückstand 32.8 g = 77.2%. b) Eine Fällung mit Säure erfolgte nicht.

Im Rückstand Lignin mit 72-proz.  $H_2SO_4$  19.6%.

$OCH_3$  im Lignin 19.9%.

*N*-Bestimmung im Lignin: 0.0564 g Sbst.: 0.964 ccm N (22.2°, 758 mm). Gef. N 1.97%.

Rückstand mit 1-proz.  $H_2SO_4$  4 Stdn. gekocht:

Ausb. 80%.  $OCH_3$  9.78, N 0.77%.

3) Roggenstroh: 40 g Roggenstrohpulver, 800 ccm Schweizers Reagens. Färbung unter der Lösung: grün.

a) Rückstand 0.8 g = 1.2%, b) Fällung I 3.8 g = 9.5%, c) Fällung II 19.3 g = 48.2%.

4) Jute: 40 g Jute, 800 ccm Schweizers Reagens. Färbung: grün.

a) Rückstand 0.94 g = 2.35%, b) Fällung I 5.8 g = 14.5%, c) Fällung II 15.6 g = 39.0%.

5) Spargelschale: 40 g Spargelschalpulver wurden wie vorher beschrieben behandelt.

a) Rückstand 2.21 g = 5.53%, b) Fällung I 3.2 g = 8.0%, c) Fällung II 11.2 g = 28.0%.

6) Stroh mit  $Na_2SO_3$  aufgeschlossen. Angew. 20 g. Färbung von Niederschlag und Lösung: grün.

a) Rückstand 0.29 g = 2.2%, b) Fällung I 3.9 g = 19.5%, c) Fällung II 5.6 g = 28%.

7) Spargelschale mit  $Na_2SO_3$  aufgeschlossen. Angew. 20 g. Färbung: grün.

a) Rückstand 0.92 g = 4.6%, b) Fällung I 14.2 g = 70%.

Versuche über die Stickstoff-Aufnahme des Fichtenholzes aus dem Ammoniak: Je 3 g fein zerschlagenes Fichtenholz wurden mit etwa 30 ccm 10-proz. Ammoniak übergossen und gründlich durchgeschüttelt. Bei den Versuchen bei 100° und 170° wurde im verschlossenen Glasrohr erhitzt. Nach Beendigung des Versuches wurde bis zum Verschwinden des Ammoniaks ausgewaschen, erst an der Luft und dann bei 103° getrocknet. Die Lösungen wurden eingedampft. Hierbei hinterblieben bei dem Versuch bei 100° nur geringe Spuren, bei dem bei 170° eine dunkelbraune Substanz mit dem *N*-Gehalt von 5.6%.

## Stickstoff-Zahlen der Rückstände.

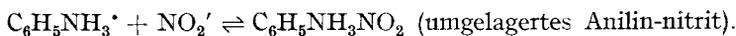
- 1) Bei Zimmertemperatur, nicht behandeltes Holz:  
 82 mg Sbst.: 0.449 ccm N (20°, 756 mm). Gef. N 0.62%.  
 Mit 35-proz. NaOH vorbehandeltes Holz.  
 89.2 mg Sbst.: 0.614 ccm N (20.5°, 756 mm). Gef. N 0.80%.
- 2) Behandlung mit Ammoniak bei 100°:  
 42.9 mg Sbst.: 0.338 ccm N (22°, 762 mm). Gef. N 0.91%.
- 3) Behandlung mit Ammoniak bei 170°:  
 53.7 mg Sbst.: 0.426 ccm N (22°, 762 mm). Gef. N 0.92%.
- Ligninbestimmung des bei 100° mit Ammoniak behandelten Holzes:  
 0.9315 g Sbst. (absol. trocken): 0.1575 g = 16.85% Lignin.  
 N-Gehalt des Lignins. 56.5 mg Sbst.: 0.441 ccm N (23°, 761 mm). Gef. N 0.9%.

### 80. Hermann Schmid: Über den Mechanismus der Diazotierung. (Mitbearbeitet von Gustav Muhr.)<sup>1)</sup>

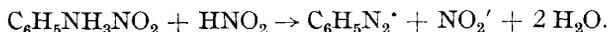
[Aus d. Institut für anorgan. und analyt. Chemie d. Techn. Hochschule in Wien.]  
 (Eingegangen am 21. Januar 1937.)

Wie der Verf. bereits in seinem Vortrage „Thermodynamik der Zwischenreaktionen“ bei der Tagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Düsseldorf<sup>2)</sup> kurz erläuterte, stellte er für die Diazotierung in schwefelsaurer Lösung folgenden Reaktionsmechanismus auf:

Vorgelagertes Gleichgewicht:



Zeitbestimmende Reaktion:



Die diesem Mechanismus entsprechende Geschwindigkeitsgleichung ist:

$$\begin{aligned} d(\text{D})^3/dt &= k[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_2][\text{HNO}_2] = \\ &= k\text{K}_{\text{HNO}_2}[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^{\cdot}][\text{HNO}_2]^2/[\text{H}^{\cdot}] \\ &= k'[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^{\cdot}][\text{HNO}_2]^2/[\text{H}^{\cdot}]. \end{aligned}$$

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte in der Weise, daß der chemische Vorgang in geeigneten Zeitabschnitten nach Reaktionsbeginn mittels phenolhaltiger Kalilauge unterbrochen und das entstandene Oxyazobenzol mittels des Zeisschen Stufenphotometers quantitativ be-

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Mitteilung über die Einzelheiten dieser Arbeit, die gesamten Versuchsergebnisse und deren zahlenmäßige Auswertung und über die bisherige Literatur auf diesem Gebiete erfolgt in einem späteren Berichte.

<sup>2)</sup> Hermann Schmid, Ztschr. Elektrochem. **42**, 579 [1936].

<sup>3)</sup> D = Diazoniumsalz. Runde Klammerung bedeutet analytische Konzentration, eckige Klammerung wirkliche Konzentration in Mol/l. K ist die Konstante des vorgelagerten Gleichgewichtes.  $\text{K}_{\text{HNO}_2}$  die Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure.