

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen
Technischen Hochschule Brünn

Zur Acidität von Tannenmoder-Nitrohumin

Von **Karl Kürschner**

Mitbearbeitet von **Fritz Schindler**

(Eingegangen am 28. November 1936)

Für das Fichten-Nitrolignin ist eine Nitrogruppe je Baueinheit kennzeichnend. Auf diese Nitrogruppe ist der gesamte Stickstoffgehalt des Fichten-Nitrolignins zurückzuführen. Durch rechnerische Gegenüberstellung a) des Prozentsatzes an Stickstoff, b) der Titrationsergebnisse jodometrischer Säuremessung nach Kolthoff, läßt sich ein Carboxyl je Nitrogruppe und somit je Einheit des Fichten-Nitrolignins nachweisen¹⁾. — Schon früher zeigten wir auf anderem Wege, nämlich c) durch die analytische Untersuchung der Silbersalze von Fichten-Nitrolignin und von acetyliertem Fichten-Nitrolignin²⁾, daß die beiden Verbindungen charakteristische NO₂-Gruppe stöchiometrisch einem einzigen Carboxyl der Nitrolignin-Einheit entspreche. — Da somit durch zwei ganz verschiedene Arbeitsweisen dasselbe Ergebnis erzielt worden war, konnte man damit einen wichtigen Befund Kürschners für die Konstitution des Fichten-Nitrolignins als gesichert ansehen.

Das Nitroderivat aus Tannenmoder — hergestellt durch die übliche alkoholische Nitrierung entsprechend extrahierten Tannenmoders — zeigt nach unseren früheren Untersuchungen eine hervorstechende Ähnlichkeit mit dem Fichten-Nitrolignin. Zusammensetzung, Aussehen und Verhalten gegenüber Lösungsmitteln (z. B. die auffallende Unlöslichkeit in Äther) deuten

¹⁾ Dies. Journ. (2) 145, 18—23 (1936).

²⁾ Vgl. K. Kürschner u. H. Peikert, Technologie und Chemie der Papier- und Zellstoff-Fabrikation 31, 75 (1934).

auf weitgehende Analogie beider Nitrokörper. Es überraschte uns daher, bei der Aciditätsermittlung dieses Tannenmoder-Nitroderivats (nach dem Kolthoffschen Säuremessungsverfahren) einen deutlichen Hinweis darauf zu erhalten, daß die Vermoderung von Tannenholz zu einem humussäureartigen Körper führt. Wir müssen daher bei unseren Betrachtungen folgerichtig von einem Tannenmoder-Nitrohuminsprechen.

Der uns zur Verfügung stehende Tannenmoder wurde durch Sieben von größeren Verunreinigungen befreit und mittels Alkohol-Benzol (1:1) extrahiert. Wir setzten die Extraktion so lange fort, als im Extraktionsmittel noch gelöste Stoffe festzustellen waren. Hierauf wurde getrocknet und mit unserem Nitrierergemisch [1 VT. HNO_3 (1,4) + 4 VT. Alkohol] am Rückflußkühler nitriert. Nach 2-stündiger Kochung wurde der nunmehr beim Abkühlen der Aufschlußlösung mikrokristallin ausfallende Anteil des Nitroprodukts abfiltriert, sehr gut mit kaltem, dann mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet: Fraktion I. Durch mäßigen Wasserzusatz zum Filtrat fällten wir nun eine bestimmte Menge des gelösten Tannenmoder-Nitrohumins aus, wuschen gleichfalls sehr sorgfältig und trockneten: Fraktion II. Das Filtrat von Fraktion II, welches den Rest an alkoholisch gelöstem Nitroprodukt enthielt, wurde mit überschüssigem Wasser versetzt, filtriert, gereinigt und getrocknet: Fraktion III. — Ganz analog erfolgte die Nitrierung des Tannenmoders in methylalkoholischer Lösung und die nachfolgende Fraktionierung aus dem Aufschlußgemisch. Die analytischen Daten dieser Anteile¹⁾ waren folgende (vgl. Tab. I).

Zur jodometrischen Säurebestimmung wurde wie früher jeweils 0,1 g Nitrokörper in 25 ccm 90%igem Alkohol auf dem Wasserbad gelöst, mit 100 ccm destilliertem Wasser verdünnt, 10 ccm 10%ige Kaliumjodid-, 5 ccm 3%ige Kaliumjodat- und 5 ccm Stärkelösung zugefügt und nach Zusatz eines Überschusses von einigen Kubikzentimetern n/10-Natriumbiosulfatlösung 30 Minuten stehen gelassen. Ganz ähnlich setzten wir den Leerversuch an. Die Differenz der beim Rücktitrieren

¹⁾ In Analogie zu früheren Abkürzungen bedeutet Ta = Tannen-, M = Moder-, N = Nitro-, H = Humin, (Ae) = in äthylalkoholischer Lösung nitriert, (M) = in methylalkoholischer Lösung nitriert.

Tabelle I

| Nr. | Fraktion | % C | % H | % N | $\frac{\%}{\text{NO}_2} \rightarrow \frac{\%}{\text{N}^a)}$ | $\frac{\%}{\text{OCH}_3}$ | $\frac{\%}{\text{Ag}}$ im entspr. Ag-Salz | pH ^b | |
|-----|---------------|-------|------|------|---|---------------------------|---|-----------------|-------------------|
| 1 | TaMNH(Ae) I | 51,10 | 4,64 | 4,95 | 14,94 | 4,54 | 16,10 | 17,71 | 3,9 |
| 2 | TaMNH(Ae) II | 50,66 | 4,51 | 5,01 | 14,70 | 4,47 | 15,96 | 18,51 | 4,1 ^{c)} |
| 3 | TaMNH(Ae) III | 50,72 | 4,71 | 4,88 | 14,45 | 4,39 | 16,16 | 16,99 | 3,9 |
| 4 | TaMNH(M) I | 49,30 | 4,73 | 3,90 | | | 20,14 | | 3,9 |
| 5 | TaMNH(M) II | 49,16 | 4,80 | 3,69 | | | 20,35 | | 3,4 ^{d)} |
| 6 | TaMNH(M) III | 49,45 | 4,68 | 3,84 | | | 20,26 | | 4,0 |

^{a)} Im Sinne unserer Betrachtungen zogen wir, soweit tunlich, nicht den Gesamt-Stickstoffgehalt, sondern den aus der NO₂-Menge ermittelbaren Prozentsatz N zu unseren späteren Berechnungen heran.

^{b)} Die Bestimmung geschah in den zur jodometrischen Säuremessung verwendeten Lösungen.

^{c)} Diese Zahl ist offenbar zu hoch, was auf mangelnde Löslichkeit infolge Repolymerisation zurückzuführen ist. — Aus demselben Grund ist der nach der Kolthoffschen jodometrischen Methode erhaltene Wert (s. Tab. II) zu gering.

^{d)} Wie später hervorgehoben wird, entspricht dieser extrem sauren Fraktion auch ein auffallend hoher Wert nach Kolthoff (s. Tab. II).

verbrauchten ccm n/10-Jodkalijodlösung zwischen eigentlichem und Leerversuch gibt den Säurewert. Trotz der tiefbraunen Lösungen ist der Farbumschlag deutlich¹⁾. Die so ermittelte Acidität beträgt in den einzelnen Fraktionen:

Tabelle II

| Nr. | g | Fraktion | Durchschnittlicher Verbrauch an ccm n/10-J-Lösung |
|-----|-----|---------------|---|
| 1 | 0,1 | TaMNH(Ae) I | 1,68 |
| 2 | 0,1 | TaMNH(Ae) II | 1,13 (?) |
| 3 | 0,1 | TaMNH(Ae) III | 1,56 |
| 4 | 0,1 | TaMNH(M) I | 1,47 |
| 5 | 0,1 | TaMNH(M) II | 2,13 (?) |
| 6 | 0,1 | TaMNH(M) III | 1,51 |

¹⁾ Bei manchen Nitrohuminsäuren, z. B. aus Casselerbraun, ist die alkoholische Lösung derart dunkel gefärbt, daß der Endpunkt nur mit Hilfe künstlicher Beleuchtung hinter dem Titrationskolben und einer Vergleichslösung zuverlässig festgestellt werden kann.

Wenn wir a) aus dem leicht ermittelbaren Prozentsatz an NO_2 im Tannenmoder-Nitrohumin auf die Gewichtsmenge des durch NO_2 substituierten Wasserstoffs schließen, b) aus dem durch Titration nach Kolthoff ebenso einfach analytisch feststellbaren Gehalt des Tannenmoder-Nitrohumins an COOH die Gewichtsmenge des durch Carboxyl substituierten Wasserstoffs berechnen, so verhalten sich diese Zahlen sehr genau wie 2:1. Einen weiteren Beweis für dieses Zahlenverhältnis liefert c) die Gegenüberstellung der Prozente NO_2 und des Silbergehalts der Ag-Salze der einzelnen Tannenmoder-Nitrohumin-Fractionen.

Die Baueinheit des Tannenmoder-Nitroderivats verfügt also über zwei Nitrogruppen. Gleiches hatten wir (in bisher noch unveröffentlichten Untersuchungen) bei Nitrohuminsäuren verschiedener Sorten von Casselerbraun gefunden. Während aber in der Baueinheit der von uns untersuchten Nitrohuminsäuren 3 Carboxyle anwesend sind, entspricht den beiden Nitrogruppen der Einheit des Tannenmoder-Nitrohumins nur eine einzige Carboxylgruppe. Bei dem eminent bakteriellen, aeroben, oxydativen Vorgang der Vermoderung¹⁾, müssen wir diesen Mangel an Carboxyl auf Abspaltung von Kohlensäure aus COOH durch die Enzyme der Kleinlebewesen zurückführen²⁾. Gegen die Annahme lactonartiger Bindung spricht deutlich die Darstellungsart und Analyse der Silbersalze von Tannenmoder-Nitrohumin-Fractionen. Diese letztere Untersuchung bestätigte auch — wie schon erwähnt — die überraschenden Ergebnisse des Kolthoffschen Säuremessungsverfahrens. Leider konnten wir mangels an Ausgangsgut nicht in allen Fällen die Analyse der Silbersalze vornehmen.

Die sehr einfache Berechnung des stöchiometrischen Verhältnisses von NO_2 : COOH sei an Hand eines Beispiels kurz erörtert.

a) $\text{TaMNH}(\text{Ac}) \text{ I}$ besitzt einen NO_2 -Gehalt von 14,94 %. Die Gewichtsmenge des durch NO_2 substituierten Wasserstoffs beträgt daher $\frac{14,94}{46}$ % des Gewichts von $\text{TaMNH}(\text{Ac}) \text{ I}$.

¹⁾ K. Kürschner, Braunkohlen- und Brikettindustrie 18, 799—801, 819—821, 846—848, 863—866 (1925).

²⁾ Felix Ehrlich, Ztschr. Ver. Rübenzucker-Ind. 1905, 539—567.

b) 0,1 g TaMNH(Ae) I verbrauchten 1,68 ccm n/10-Jodlösung; dies entspricht 1,68 ccm n/10-H⁺-Lösung (= 7,560 mg COOH oder 7,56% COOH). Die Gewichtsmenge des durch COOH substituierten Wasserstoffs beträgt daher $\frac{7,56}{45}$ % des TaMNH(Ae) I Gesamtgewichts.

c) Das Silbersalz von TaMNH(Ae) I weist 17,71% Ag auf. Die Gewichtsmenge des durch Silber ersetzten Wasserstoffs beträgt daher $\frac{17,71}{108}$ % des Gewichts von TaMNH(Ae) I.

Es verhält sich demnach das Gewicht des durch NO₂ substituierten Wasserstoffs zu dem durch COOH ersetzten, wenn wir die Ergebnisse der jodometrischen Säuretitration nach Kolthoff zum Vergleich heranziehen, wie $\frac{14,94}{46} : \frac{7,56}{45}$ (gleich ungefähr 2:1); oder, wenn der Silbergehalt des entsprechenden Ag-Salzes als Vergleichszahl benutzt wird, wie $\frac{14,94}{46} : \frac{17,71}{108}$ (gleich ungefähr 2:1).

Nehmen wir nun die aus dem analytisch und stöchiometrisch fest verankerten NO₂-Wert berechenbare Gewichtsmenge an substituiertem Wasserstoff als theoretisch gesichertes Innenglied der Proportion (NO₂-Gruppe):(COOH-Gruppe) = $a:x$ mit $a=2,00$ an, so zeigt die nachfolgende Zusammenstellung, daß sich dann sehr genau für das Außenglied (den durch COOH ersetzten Wasserstoff) die Zahl 1,0 berechnen läßt. Es entspricht also in der Tat, was schon früher hervorgehoben wurde, eine Carboxylgruppe zwei Nitrogruppen der Tannenmoder-Nitrohumin-Baueinheit.

Tabelle III

| Nr. | Fraktion | Anzahl der durch NO ₂ ersetzten H-Atome | Anzahl durch COOH ersetzter H-Atome | |
|-----|---------------|--|--|---|
| | | | aus dem Ag-Gehalt des Silbersalzes ermittelt | aus der Titration nach Kolthoff ermittelt |
| 1 | TaMNH(Ae) I | 2,00 | 1,01 | 1,04 |
| 2 | TaMNH(Ae) II | 2,00 | 1,08 | 0,71(?) |
| 3 | TaMNH(Ae) III | 2,00 | 1,05 | 1,00 |
| 4 | TaMNH(M) I | 2,00 | — | 1,05 |
| 5 | TaMNH(M) II | 2,00 | — | 1,62(?) |
| 6 | TaMNH(M) III | 2,00 | — | 1,10 |

Nur die Fraktionen Nr. 2 und 5 weisen erhebliche Streuung auf. Um die hier sogar in den Durchschnittswerten des Jod-

verbrauchs auftretende Abweichung zu klären, wurden nochmalige genaue Bestimmungen durchgeführt, die jedoch fast die gleichen Zahlen ergaben. Nr. 2 lieferte als neuen Durchschnittswert des Jodverbrauchs 1,13 ccm n/10-J, Nr. 5 wies einen Durchschnittsverbrauch von 2,19 ccm n/10-J auf. Während der abweichende Wert von Nr. 2, wie erwähnt, durch die schlechten Löslichkeitsverhältnisse dieser Fraktion hervorgerufen wurde, konnte noch nicht ermittelt werden, worauf das Ergebnis von Nr. 5 zurückzuführen ist. Aber auch wenn man diese stark streuenden Zahlen zur Errechnung des Gesamtdurchschnitts mit heranzieht, so erhält man eine relativ geringe Abweichung vom theoretisch erforderlichen Wert, nämlich 107,3 % der theoretischen COOH-Menge. Ohne Mitverwendung der Zahlen von Nr. 2 und 5 ist der Durchschnittswert noch bedeutend besser. Er beträgt dann, wie leicht berechnet werden kann, 104,7 % des theoretisch bedingten COOH-Wertes.