

Über eine quantitative Reaction des Lignins

von

Rudolf Benedikt und Max Bamberger.

(Mit 1 Textfigur.)

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der
k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1890.)

In Fortsetzung der Untersuchungen über die Methylzahlen¹ der ätherischen Öle² und Harze³ haben wir auch Holz der Methoxylbestimmungsmethode S. Zeisel's unterworfen und dabei beobachtet, dass alle Holzgattungen einen reichlichen Niederschlag von Jodsilber liefern.

Die Zusammensetzung des Alkyljodides, welches durch Kochen von Holz mit Jodwasserstoffsäure entwickelt wird, wurde in folgender Weise ermittelt.

In den 1 l fassenden Kolben *A* (Fig. 1) wurden 40 g bei 100° getrocknete Buchenholzspäne mit 500 cm³ einer mit 8% Essigsäureanhydrid versetzten, vorher am Rückflusskühler ausgekochten Jodwasserstoffsäure von 1.70 specifischem Gewicht übergossen.

In den Kolben war mittelst Kautschukstopfens ein zweimal gebogenes Rohr eingesetzt, dessen langer aufsteigender Schenkel von einer verkehrt stehenden, tubulirten Glocke *B* umgeben war. Oberhalb des Glockenrandes war das Rohr schwach nach abwärts gebogen, um dann mit einer zweiten Biegung in seinen senkrecht nach abwärts gerichteten Schenkel überzugehen. Dieser letztere war in einen Liebig'schen Kühler eingesetzt. Das

¹ Chemiker Ztg. 13, 872.

² Chemiker Ztg. 14, 1087.

³ Monatshefte für Chemie. 11, 84.

Destillat wurde in dem kleinen Scheidetrichter *D* aufgefangen. *C* wurde mit kaltem Wasser gekühlt, während wir nach *B* zur Regulirung der Destillation bald kaltes, bald lauwarmes Wasser einfließen liessen. Sobald man den Inhalt von *A* durch Erwärmen im Ölbade zum schwachen Sieden gebracht hatte, beobachtete man die Condensation von Öltropfen im aufsteigenden Schenkel des Rohres, welche in dessen unterem Theile durch Jod purpurn gefärbt, im oberen aber ganz farblos erschienen. Das Sieden und die Temperatur des Wassers in *B* wurden nun derart regulirt,

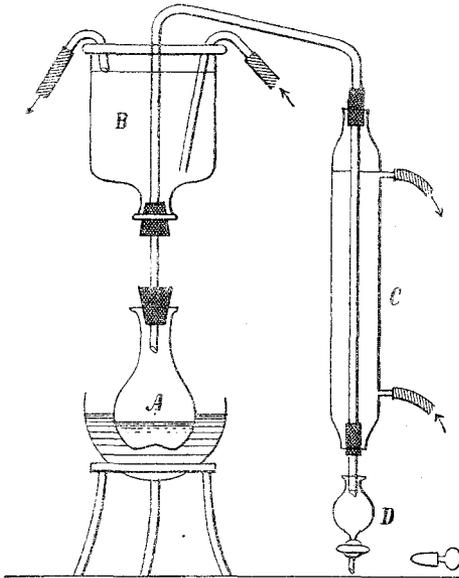


Fig. 1.

dass sich nur vollständig farblose Tropfen in dem mittleren, schwach nach abwärts geneigten Theile des Rohres condensirten und sich ein ebenfalls farbloses Destillat in *D* ansammelte.

Als nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen nichts mehr überging, wurde das

Destillat mit wenig Wasser geschüttelt und das schwere Öl in ein gewogenes Fläschchen abgelassen. Wir erhielten 4 g Destillat aus 40 g Holz, d. i. 10%.

Die Flüssigkeit wurde über Chlorcalcium getrocknet und durch Bestimmung des Siedepunktes, der Dampfdichte und des Jodgehaltes als nahezu reines Methyljodid erkannt.

Die Ausbeute an Methyljodid nach dem beschriebenen Verfahren kann naturgemäss keine quantitative sein, da man durch Verdampfung beträchtliche Verluste erleidet und der Apparat mit dem Dampf des Jodides erfüllt bleibt. Bei der Methoxylbestimmung gaben die getrockneten Späne die Methylzahl 26·2, entsprechend einer Ausbeute von 24·8% Methyljodid, während wir nur 10% erhielten.

Es war nun zunächst die Frage zu entscheiden, welcher Bestandtheil des Holzes Methoxygruppen enthält, oder richtiger, welcher Bestandtheil mit Jodwasserstoffsäure gekocht, unter Bildung von Methyljodid zerfällt.

Der Versuch hat zunächst ergeben, dass reine Cellulose, wie gereinigte Baumwolle, Filtrirpapier, kein Methyljodid liefert. Aus technischer Sulfitecellulose konnte noch eine geringe Menge gewonnen werden, entsprechend der Methylzahl 3·4 oder 2·8% Methyljodid. Doch stammt auch diese geringe Menge jedenfalls nicht aus der Holzcellulose selbst, sondern aus Substanzen, welche durch das Sulfitverfahren nicht vollständig entfernt worden waren.

Wir haben ferner eine ganze Reihe verschiedener Hölzer mit Wasser ausgekocht, getrocknet und sodann tagelang erst mit Alkohol, dann mit Äther extrahirt. Die extrahirten Hölzer wiesen dieselben Methylzahlen auf, wie die nicht extrahirten.

Die Methylzahl ist somit unzweifelhaft jenen Bestandtheilen des Holzes zuzuschreiben, welche man unter dem Namen Lignin zusammenfasst. Das nach Wheeler und Tollens¹ bereitete Holzgummi ist schon an der Methylzahl betheilig, jedoch jedenfalls in geringerer Masse als der Rest des Lignins, indem dasselbe die Methylzahl 13·6, das zu seiner Bereitung verwendete Buchenholz aber 26·2 aufwies.

Coniferin, Coniferylalkohol und Vanillin können an der Methylzahl wohl nur in geringem Masse betheilig sein. Denn abgesehen davon, dass die methylliefernde Substanz durch Wasser, Alkohol und Äther nicht extrahirt wird, müsste ein Holz, welches die Methylzahl 30 zeigt, das heisst 3% Methyl liefert, 76% Coniferin oder 36% Coniferylalkohol, oder endlich 30% Vanillin enthalten, wenn die Methylzahl einer dieser Substanzen allein zugeschrieben würde.

Man wird demnach nicht fehlgehen, wenn man die Methylzahlen als ein Mass für den Ligningehalt von Hölzern und Pflanzenfasern ansieht, und in diesem Sinne haben wir eine Reihe von Holzgattungen und Gespinnstfasern untersucht. Die gefundenen Zahlen haben vorläufig natürlich nur relativen Werth, da wir die Methylzahl des reinen Lignins nicht kennen.

¹ Liebig's Annalen. 254, 304.

Schulze¹ hat den Ligningehalt verschiedener vegetabilischer Producte aus dem Gewichtsverluste berechnet, welchen dieselben bei der Maceration mit Kaliumchlorat und Salpetersäure erleiden.

Nimmt man den von Schulze für die Eiche gefundenen Ligningehalt von 54·1% als richtig an und berücksichtigt man, dass Eichenholz die Methylzahl 28·6 hat, so kommt dem reinen Lignin die Methylzahl 52·9 zu.

Die mit dieser hypothetischen Methylzahl des Lignins berechneten Ligningehalte der Nusschale und einiger Hölzer sind in der untenstehenden Tabelle mit den Zahlen verglichen, welche Schulze gefunden hat.

Material	Methylzahl im Mittel	Ligningehalt	
		nach Benedikt und Bamberger	nach Schulze
Nusschalen . . .	37·4	70·0	65·9
Steineiche . . .	28·6	54·1	54·1
Erle	28·9	54·6	52·0
Weissbuche . . .	26·4	49·9	51·6
Akazie	24·2	45·9	47·0
Kiefer	21·3	40·3	42·0

Zwischen den von Schulze und von uns gefundenen Werthen ist sicher eine gewisse Übereinstimmung, namentlich in Bezug auf die Reihenfolge der Abnahme des Ligningehaltes, nicht zu verkennen.

Die Methoxylbestimmung wurde mittelst des von Benedikt und Grüssner² beschriebenen Apparates³ mit 0·3—0·6 g des fein geraspelten, lufttrockenen Holzes vorgenommen und gleichzeitig eine Wasserbestimmung durch Trocknen bei 100° ausgeführt. Für die Beistellung der Holzproben sind wir Herrn Prof. Guttenberg zu grösstem Danke verpflichtet, Herr Prof.

¹ Chem. C. B. 1857, 321.

² Chemiker Ztg. 13, 872.

³ Zu beziehen durch W. J. Rohrbeck's Nachfolger, Wien, I., Kärntnerstrasse 59.

Godeffroy hatte die Güte, uns seine Sammlung von zur Papierfabrication bestimmten Holzschliffproben zur Verfügung zu stellen.

Es mag noch daran erinnert werden, dass wir unter Methylzahl den Gehalt einer Substanz an durch Jodwasserstoffsäure abspaltbarem Methyl, ausgedrückt in Zehntelprocenten, verstehen. Um bei den Hölzern constante Methylzahlen zu erhalten, ist es nothwendig, das Kühlwasser auf 80—90° C. zu erhalten, indem neben Methyljodid noch eine geringe Menge einer höher siedenden Substanz überzugehen scheint.

Zur Erläuterung der untenstehenden Tabelle sei noch Folgendes bemerkt.

Die Methylzahlen der sämtlichen bisher untersuchten Holzgattungen liegen zwischen 20—31 (auf getrocknetes Holz bezogen).

Die Methylzahlen einer und derselben Holzgattung zeigen meist nur geringe Abweichungen. Die grössten Differenzen für Stammholz sind bisher bei der Rothbuche und beim Wallnussbaum beobachtet.

Die mit Wasser, Alkohol und Äther extrahirten Hölzer geben nahezu dieselben Methylzahlen wie die nicht extrahirten.

Das Holz aus der Nähe der Stammesachse ist reicher an Lignin als das der jüngeren Jahresringe (vergl. Nr. 19 und 20), der Ast meist reicher als der Stamm (Nr. 13 und 14).

Zur endgiltigen Feststellung der Grenzen, innerhalb welcher sich die Methylzahlen der einzelnen Hölzer bewegen, ist für jedes Holz noch eine grössere Reihe von Versuchen nothwendig. Sobald ganz verlässliche Mittelwerthe gewonnen sind, wird es namentlich möglich sein, den Holzstoffgehalt von Papier nach vorausgegangener mikroskopischer Untersuchung aus der Methylzahl zu berechnen. Wir behalten uns die einschlägigen Versuche vor.

Wie ein Vergleich der unter Nr. 52 bis 54 angeführten Werthe ergibt, werden die Methylzahlen vielleicht auch einigen Aufschluss bei der Untersuchung von Kohlen liefern, indem sie Anhaltspunkte darüber geben können, wie weit der Process der Carbonisirung vorgeschritten ist. Ein Lignit von Wolfsberg (Nr. 52) hat dieselbe Methylzahl wie Holz, Braunkohle aus Grünlass nur 2·7, Steinkohle liefert kein Methyljodid.

Wir gedenken unsere Versuche auch in dieser Richtung fortzusetzen.

Endlich dürfte die Methode nach einer freundlichen Mittheilung des Herrn Dr. E. Meissl zur Untersuchung der Rohfaser bei der Futtermittelanalyse wesentliche Dienste leisten.

Herrn Leo Ehm ann, welcher uns bei der Ausführung der angeführten Bestimmungen auf das Eifrigste unterstützt hat, sagen wir unseren besten Dank.

Nr.	Namen des Holzes, respective Vorbereitung desselben	Stammpflanze	Wassergehalt in Procenten	Methylzahl	
				lufttrocken	bei 100° ge- trocknet
1	Ahorn, Stamm	<i>Acer pseudoplatanus</i> L.	10·38	27·5	30·6
2	Ahorn, Stamm, extrahirt . .	" " "	—	—	30·5
3	Ahorn, Holzschliff vom Stamm	" " "	6·78	28·5	30·6
4	Akazie, Holzschliff vom Ast	<i>Robinia pseudoacacia</i> L.	9·73	21·4	23·7
5	Akazie, Holzschliff vom Ast, extrahirt	" " "	7·99	22·6	24·5
6	Birke, Stamm, dreijährig . .	<i>Betula alba</i> L.	16·04	21·6	25·7
7	Birnbaum, Stamm	<i>Pyrus communis</i> L.	10·18	28·8	32·1
8	Eiche, Stamm	<i>Quercus pedunculata</i> Ehrh.	10·02	25·8	28·6
9	Eiche, Stamm	" " "	8·49	24·1	26·3
10	Erle, Stamm	<i>Alnus glutinosa</i> Gärt.	9·08	26·3	28·9
11	Esche, Stamm	<i>Fraxinus excelsior</i> L.	8·56	24·8	27·1
12	Esche, Holzschliff vom Stamm	" " "	10·06	24·2	26·9
13	Esche, Holzschliff vom Stamm, extrahirt	" " "	10·36	23·9	26·6
14	Esche, Holzschliff vom Ast .	" " "	10·32	27·1	30·2
15	Esche, Holzschliff vom Ast, extrahirt	" " "	7·29	27·0	29·1
16	Fichte, Stamm	<i>Abies excelsa</i> D. C.	7·72	19·9	21·5
17	Fichte, Stamm	" " "	10·34	20·2	22·5
18	Fichte, Stamm	" " "	9·72	21·6	23·9
19	Fichte, ¹ aus dem Centrum des Stammes	" " "	12·06	22·7	25·9

¹ Siebzijährig.

Nr.	Namen des Holzes, respective Vorbereitung desselben	Stammpflanze	Wassergehalt in Procenten	Methylzahl	
				lufttrocken	bei 100° ge- trocknet
20	Fichte, ¹ aus den jüngsten Jahresringen	<i>Abies excelsa</i> D. C.	10·49	20·8	23·2
21	Fichte, Holzschliff vom Stamm	" " "	11·04	21·0	23·6
22	Föhre, Holzschliff vom Stamm	<i>Pinus sylvestris</i> L.	9·62	20·4	22·5
23	Kiefer, Stamm	<i>Pinus Laricio</i> Poir.	10·08	18·6	20·5
24	Kiefer, Stamm	" " "	8·65	19·4	21·2
25	Kirschbaum, Stamm . . .	<i>Prunus avium</i> L.	9·28	21·6	23·8
26	Lärche, Stamm	<i>Larix europaea</i> D. C.	11·21	17·7	19·9
27	Lärche, Stamm	" " "	9·31	24·3	26·8
28	Linde, Stamm	<i>Tilia parvifolia</i> Ehrh.	7·50	23·7	25·6
29	Mahagoni, Stamm	<i>Swietenia Mahagony</i> L.	9·46	24·1	26·6
30	Nussbaum, Stamm	<i>Juglans regia</i> L.	9·32	20·6	22·7
31	Nussbaum, Holzschliff vom Stamm	" " "	6·70	25·1	26·9
32	Pappel, Holzschliff vom Stamm	<i>Populus alba</i> L.	6·73	24·2	25·9
33	Rothbuche, Stamm	<i>Fagus silvatica</i> L.	9·82	27·3	30·2
34	Rothbuche, Stamm	" " "	7·40	24·3	26·2
35	Rothbuche, Holzschliff vom Stamm	" " "	9·65	24·4	27·0
36	Rusten, Stamm	<i>Ulmus campestris</i> L.	10·29	26·2	29·2
37	Rusten, Holzschliff vom Ast, extrahirt	" " "	8·42	25·2	27·5
38	Tanne, Stamm	<i>Abies pectinata</i> D. C.	8·40	22·5	24·5
39	Weide, Stamm	<i>Salix alba</i> L.	7·67	21·4	23·1
40	Weissbuche, Stamm . . .	<i>Carpinus Betulus</i> L.	8·87	24·3	26·6
41	Schwedisches Filtrirpapier	—	—	0·0	0·0
42	Baumwolle (Brunns'sche) .	—	—	0·0	0·0
43	Sulfitcellulose	—	8·01	3·2	3·4
44	Flachs, ungebleicht	<i>Linum usitatissimum</i> L.	—	0·0	0·0
45	Hanf, ungebleicht	<i>Cannabis sativa</i> L.	8·99	2·7	2·9
46	Chinagrass, ungebleicht . .	<i>Böhmeria nivea</i> Gaud.	8·55	0·6	0·7

¹ Siebzigjährig.

Nr.	Namen des Holzes, respective Vorbereitung desselben	Stammpflanze	Wassergehalt in Procenten	Methylzahl	
				Lufttrocken	bei 100° ge- trocknet
47	Jute, ungebleicht	<i>Corchorus capsularis</i>	10·06	16·8	18·7
48	Kork	<i>Quercus suber</i> L.	4·47	23·0	24·0
49	Kork	" " "	4·50	23·6	24·7
50	Nusschalen	<i>Juglans regia</i> L.	9·34	33·9	37·4
51	Holzgummi nach Wheeler und Tollens	—	—	—	13·2
52	Lignit, Wolfsberg	—	9·71	22·1	24·4
53	Braunkohle, Grünlass bei Elbogen	—	2·97	2·6	2·7
54	Steinkohle, England . . .	—	0	0·0	0·0