

Untersuchungen über Lignin

Von

M. Hönig

I. Über Lignosulfosäuren von Jacques Spitzer

(Aus dem Institut für organische, Agrikultur- und Nahrungsmittelchemie
der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. November 1917)

Vorbemerkung.

Die nachfolgende Untersuchung ist bereits vor mehreren Jahren von meinem damaligen Assistenten Jacques Spitzer ausgeführt worden. Nun hat mittlerweile der Krieg den jungen Chemiker hinweggerafft.

Es sind aber durchaus nicht nur Gründe der Pietät gegen den Gefallenen, welche mich veranlassen, diese kleine Arbeit der Öffentlichkeit zu übergeben; die behandelte Frage hat ja ihr eigenes wissenschaftliches Interesse.

Die Publikation lag mir umso näher, als ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Fuchs die Versuche Spitzer's überprüft habe und fortsetze

I. Allgemeiner Teil.

Für die Aufhellung der chemischen Natur der Lignin-substanz des Holzes bietet die Abfalllauge, welche bei der Gewinnung der Zellulose aus dem Holz nach dem Sulfitverfahren entsteht, zweifellos ein geeignetes Rohmaterial, da bei diesem Verfahren die neben der Zellulose am Aufbau

des Holzes teilnehmenden Substanzen, Lignin, Pentosane und Hexosane, je nach der Kochdauer mehr oder weniger vollständig in Lösung übergeführt werden. Die letzterwähnten Substanzen werden höchstwahrscheinlich auf Grund eines hydrolytischen Prozesses löslich gemacht. Bei diesem Prozeß werden dann vermutlich Aldehyde und aldehydähnliche Körper gebildet, welche das Calciumbisulfit der Lauge zunächst als aldehydschweflige Säure Salze chemisch binden und sodann wenigstens zum Teil durch Umlagerung in Sulfosäuren übergehen.

Daß sich in der Lauge das Kalksalz einer organischen Sulfosäure befindet, wurde zuerst von Pedersen¹ mitgeteilt. Bald darauf lieferten Lindsey und Tollens² die ersten Analysen der fraglichen Substanz. Sie berechneten aus ihren Zahlen für die freie Säure die Formel $C_{24}H_{22}(CH_3)_2SO_{12}$. Doch die Aufstellung einer Bruttoformel erwies sich gar bald als verfrüht; denn schon im nächsten Jahre leitete Streeb³ im Laboratorium von Tollens eine andere Formel ab, welche mehr Schwefel und mehr Methoxyl im Molekül enthielt. Gegenüber diesen Arbeiten bedeutete eine Publikation Seidel's⁴ insofern einen Fortschritt, als er zum ersten Mal aus verschiedenen Laugen hergestellte Präparate analysierte. Diese wiesen bedeutende Unterschiede in ihrer quantitativen Zusammensetzung auf — ein Umstand, der sicherlich zu denken geben mußte. Doch die Erwägungen, welche durch solche Befunde nahegelegt wurden, wurden zunächst nicht weiter von der Forschung verfolgt. In der letzten umfangreichen Arbeit über das Gebiet, in der Arbeit von Klason,⁵ wird vielmehr von der »Lignosulfosäure« wie von einer einheitlichen Substanz gesprochen und auf Grund zweier Analysen

¹ Papierzeitung, 15, 422 u. f. (1890).

² Dissertation Göttingen, 1891.

³ Ebenda, 1892.

⁴ Mitteilungen des k. k. Technologischen Gewerbemuseums in Wien, Bd. 7, p. 287 (1897).

⁵ Schriften des Vereines der Zellstoff- und Papierchemiker. Heft 2, Berlin (1911).

eine Bruttoformel nicht nur für die genannte Säure, sondern auch gleich für das »Lignin in dem Salz« angegeben.

Bedenkt man nun aber, welche verschiedene Werte die einzelnen Autoren für ihre Präparate fanden, bedenkt man ferner, daß allen Autoren nur amorphe, durch Fällung gewonnene Substanzen zur Verfügung standen, und endlich, daß die experimentellen Werte nur wenig befriedigende Übereinstimmung mit den berechneten zeigten, dann ergibt sich, daß die Frage nach der Zusammensetzung, beziehungsweise Einheitlichkeit der Lignosulfosäure noch keineswegs als gelöst bezeichnet werden kann. Ich bin daher auf Anregung von Herrn Prof. Hömig an eine experimentelle Prüfung der oben gekennzeichneten Frage geschritten.

Ich fand zunächst in Übereinstimmung mit Seidel, daß die aus verschiedenen Laugen herstellbaren Präparate sehr erhebliche Schwankungen in ihrer Zusammensetzung aufweisen. Dies ließe sich so erklären, daß je nach der Führung des Kochprozesses ein mehr oder weniger zahlreiches Eindringen von Sulfogruppen in den Ligninanteil des Holzes stattfindet. Das Neue der vorliegenden Arbeit besteht aber darin, daß ich eine aus bestimmter Lauge hergestellte Lignosulfosäure durch stufenweise Fällung ihrer Salze in eine Anzahl von Fraktionen zerlegt und diese Fraktionen analysiert habe. Hierbei verfuhr ich meist in folgender Weise:

In der durch Vakuumdestillation stark eingengten Lauge wurden die Rohsäuren durch Mineralsäure ausgefällt, abgesaugt und getrocknet. Jetzt erst wurden sie neuerdings aufgelöst und in Calcium-, beziehungsweise Bariumsalze übergeführt. Auf diese Weise glaube ich mögliche Trennung von den anderen organischen Substanzen der Lauge erzielt zu haben. Die wässrige Lösung der Salze wurde nunmehr durch allmähliche Zugabe von Alkohol gefällt. Auf diese Weise wurden bis zu sechs Fraktionen gebildet und analysiert. Vor der Analyse wurde jede Fraktion nochmals gelöst und durch Eingießen in Alkohol wieder gefällt.

Außer den durch Alkohol fällbaren Salzen ist aber in der Lösung der Bariumsalze auch ein nicht fällbares Bariumsalz — oder eine Gruppe von solchen — enthalten. Diese

Substanz wurde durch Eindampfen der Lösung bis zur Trockene isoliert; ihre Menge betrug 20% der Gesamtmenge der Rohsäure, welche im übrigen sich auf 8 bis 10 g im Liter nicht eingengter Lauge beliefen. Infolge des Umstandes, daß der durch Alkohol nicht fällbare Anteil durch Eindampfen der Lösung gewonnen wurde, mußte ein ganz besonderes Augenmerk auf die Reinheit des angewendeten Bariumcarbonats gerichtet werden. Das käufliche Salz ist stark durch Chlorbarium verunreinigt. Letzteres reichert sich in der Lösung an und gibt leicht zu Täuschungen bei den Analysen Anlaß. Leider enthält auch das reinste käufliche Bariumcarbonat (Kahlbaum, zur Analyse mit Garantieschein) Spuren von Bariumchlorid. Das zur Analyse gelangende Präparat des löslichsten Barytsalzes enthielt denn auch nahezu 1.5% Chlorbarium. Diese Beimengung wurde bei der Berechnung der Analysen berücksichtigt.

In allen Fraktionen wurden C, H, S und Ca, beziehungsweise Ba, in den Bariumsalzen auch die Gruppe OCH_3 quantitativ ermittelt. Eine besondere Bemerkung erfordert bloß die Methoxylbestimmung. Die Schwierigkeiten, die früher bei der Ermittlung des Methoxylgehaltes schwefelhaltiger Substanzen auftraten, sind durch die neueren Untersuchungen von Kaufler¹ und besonders von Kirpal und Bühn² wohl überwunden worden. Die letztgenannten Autoren benutzten die Löslichkeit des Jodsilbers in Pyridin und die Unlöslichkeit des Schwefelsilbers in diesem Lösungsmittel, um die beiden anorganischen Verbindungen zu trennen. Sie bestimmten hierauf den Jodsilbergehalt durch Titration. Ich habe es vorgezogen, das gebildete Silberjodid gravimetrisch zu bestimmen. Die Einzelheiten meiner Modifikation des Verfahrens von Kirpal und Bühn finden sich weiter unten.

Die Prozentzahlen, die bei den Analysen gewonnen wurden, ergaben folgendes Bild: Die einzelnen Fraktionen wiesen Unterschiede in ihrer Zusammensetzung auf, die weit größer waren, als es die analytischen Fehler zulassen. Diesen

¹ Monatshefte für Chemie, 22, 1105 (1901).

² Berl. Ber., 47, 1084 (1914).

Salzen muß daher jedenfalls mehr als nur eine Sulfosäure zugrunde liegen. Für eine vollständige Trennung der Salze liegt kein Kriterium vor, auch gelang es nicht, irgendeine Fraktion zur Krystallisation zu bringen. Natürlich aber wäre es möglich, daß jede dieser verschiedenen Sulfosäuren durch nur kleine Beimengungen der anderen verunreinigt ist. Metall und Schwefel stehen in den Salzen nahezu in jenem Verhältnis, welches für ein sulfosaures Salz erforderlich ist; doch ist stets der Gehalt an Schwefel etwas größer, als es der Theorie entspricht. Dies gilt auch für das am leichtesten lösliche Bariumsalz, welches übrigens analytisch gewissermaßen eine Überraschung darstellte. Sein Gehalt an Barium, Schwefel und Kohlenstoff ist nämlich viel geringer als in den durch Alkohol fällbaren Salzen. Auch dieses Salz ist amorph; seine Einheitlichkeit ist keineswegs sicher.

Unter diesen Umständen wird es verständlich, warum die bisher publizierten Analysen so große Differenzen aufweisen. In dieser Hinsicht ist besonders auffallend, daß die Methoxylzahlen der einzelnen Autoren so außerordentlich variieren. Der Grund dieser Erscheinung ist sowohl darin zu suchen, daß verschiedene Laugen verschiedenartige Produkte liefern, als auch darin, daß das aus der einzelnen Lauge gewonnene Material nicht einheitlich ist. Letzteres dürfte auch der Hauptgrund sein, warum die von den einzelnen Autoren erhaltenen Analysenzahlen mit den von ihnen berechneten Formeln nur mäßig übereinstimmen. Die von Klason hierfür verantwortlich gemachte schwach saure Reaktion des von ihm hergestellten Bariumsalzes spielt daneben wohl nur eine sekundäre Rolle.

Angesichts der Tatsache, daß die Einheitlichkeit des Analysenmaterials als äußerst fraglich bezeichnet werden muß, erscheint das Aufstellen einer Formel zumindest als verfrüht. Eine Formel kann gegenwärtig nur den Wert der knappsten Zusammenfassung der analytischen Belege beanspruchen. In diesem Sinne wird für die Bariumsalze *A*, *B* und *C* eine Formel $C_{48}H_{50}O_{18}S_2Ba$ mit vier Methoxylgruppen, für das Salz *D* die um drei Methoxylgruppen verringerte

Formel $C_{40}H_{44}O_{18}S_2Ba$, für das Salz *E* die drei Methoxylgruppen enthaltende Formel $C_{74}H_{114}O_{48}S_2Ba$ aufgestellt.

Demnach gestatten die Resultate dieser Untersuchung folgende Zusammenfassung:

1. Die in der Literatur als Lignosulfosäure bezeichnete Substanz ist nicht einheitlich, sondern ein Gemenge.

2. Dieses Gemenge besteht aus mehreren Sulfosäuren, welche vorläufig am besten durch ihren Methoxylgehalt zu charakterisieren sind.

Über den feineren Bau dieser Sulfogruppen dürfte erst das Studium der Spaltungsprodukte Aufschluß geben. Es ist bereits in Angriff genommen; hierbei hat sich in Übereinstimmung mit einigen Literaturangaben gezeigt, daß am Aufbau der Rohsäuren Verwandte höherer Phenole besonderen Anteil haben; doch kann hierüber Genaueres erst in einer künftigen Arbeit mitgeteilt werden.

Experimenteller Teil.

1. Gewinnung der Rohsäuren.

1 l eingedickte und mit Kalk neutralisierte Lauge von 32° Bé. aus der Fabrik Rattimau wurden mit 5 l Wasser verdünnt und mit 3 l Schwefelsäure, welche auf einen Teil konzentrierte Säure einen Teil Wasser enthält, gefällt. Vorversuche hatten ergeben, daß bei dieser Konzentration der Säure und obiger Verdünnung die ausfallende Substanz sich rasch und in schönen Flocken absetzt. Nachdem dies eingetreten war, wurde abgesaugt; das Absaugen war sehr zeitraubend und dauerte mehrere Tage. Der Niederschlag wurde gut abgepreßt und hierauf zum Trocknen auf poröse Ziegel aufgestrichen. Nach 1 bis 2 Wochen wurde das Material abgekratzt; alle im folgenden beschriebenen Versuche beziehen sich auf diese Substanz, welche kurz als »Rohsäure« bezeichnet werden soll.

2. Darstellung der Kalksalze; Analyse in drei Fraktionen.

110 g Rohsäuren wurden in Wasser gelöst, vom vorhandenen Calciumsulfat abfiltriert, mit Calciumcarbonat unter

längerem Kochen neutralisiert und neuerdings filtriert. Sodann wurde mit der doppelten Menge Alkohol von 96⁰/₀ ausgefällt. Da diese Fraktion allen noch in Lösung gewesenen Gips enthielt, mußten die Werte für C zu niedrig, für Ca zu hoch ausfallen. Der Niederschlag wurde mit Wasser und Alkohol im Verhältnis 1:2 gewaschen, zuerst über Schwefelsäure und schließlich im Vakuum bei 100° getrocknet. Alle im folgenden erwähnten Salze wurden ebenso getrocknet.

I. 0·6418 g Substanz gaben 1·0652 g CO₂ und 0·2395 g H₂O.

II. 0·3279 g Substanz gaben 0·0923 g CaSO₄.

Gef. C 45·21⁰/₀, H 4·18⁰/₀, Ca 8·29⁰/₀.

Die von der Nutsche ablaufende Flüssigkeit wurde im Vakuum abdestilliert und neuerdings mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt. Die abgeschiedene Masse wurde nochmals in Wasser gelöst und die Lösung durch Eingießen in Alkohol gefällt. Dieser Vorgang wurde in der Folge stets beobachtet.

I. 0·2007 g Substanz gaben 0·3997 g CO₂ und 0·0983 g H₂O.

II. 0·1866 g Substanz gaben 0·3694 g CO₂ und 0·0882 g H₂O.

III. 0·3924 g Substanz gaben 0·0670 g CaSO₄.

Gef. C I. 54·31⁰/₀, II, 54·10⁰/₀; H I. 5·44⁰/₀, II. 5·25⁰/₀; Ca 4·28⁰/₀.

Das Filtrat letzterer Substanz wurde auf ein kleines Volumen konzentriert und durch Eingießen in viel überschüssigen Alkohol ausgefällt.

I. 0·1913 g Substanz gaben 0·3622 g CO₂ und 0·0900 g H₂O.

II. 0·2024 g Substanz gaben 0·3793 g CO₂ und 0·0988 g H₂O.

III. 0·2916 g Substanz gaben 0·0483 g CaSO₄.

Gef. C I. 51·69⁰/₀, II. 51·12⁰/₀; H I. 5·23⁰/₀, II. 5·43⁰/₀; Ca 5·22⁰/₀.

Diese Analysen beweisen jedenfalls die Inhomogenität des Ausgangsmaterials; um nun auch ein Bild über die Einheitlichkeit der einzelnen Fraktionen zu gewinnen, wurde die Zahl der Fraktionen in dem folgenden Versuch vermehrt.

3. Fällung der Kalksalze in sechs Fraktionen.

Eine größere Menge Rohsäuren wurde in der bereits beschriebenen Weise in Calciumsalze verwandelt und sodann

in sechs Fraktionen gefällt. Die erste Fraktion wurde wegen ihres Gehaltes an Gips nicht analysiert. Die zweite Fraktion lieferte folgende Werte:

0·1314 g Substanz gaben 0·2654 g CO₂ und 0·0678 g H₂O.
Gef. C 55·08%, H 5·72%.

Die vierte Fraktion ergab folgende Werte:

I. 0·1606 g Substanz gaben 0·3227 g CO₂ und 0·0808 g H₂O.
II. 0·1688 g Substanz gaben 0·3400 g CO₂ und 0·0866 g H₂O.
III. 0·3077 g Substanz gaben 0·1591 g BaSO₄.
IV. 0·3483 g Substanz gaben 0·0518 g CaSO₄.
Gef. C I. 54·80%, II. 54·93%; H I. 5·59%, II. 5·63%; S 7·10%;
Ca 4·38%.

Die sechste Fraktion endlich lieferte folgende Resultate:

I. 0·2336 g Substanz gaben 0·4133 g CO₂ und 0·1240 g H₂O.
II. 0·2328 g Substanz gaben 0·4095 g CO₂ und 0·1057 g H₂O.
III. 0·2978 g Substanz gaben 0·0997 g BaSO₄ (nach Eschka).
IV. 0·3577 g Substanz gaben 0·0774 g CaSO₄.
Gef. C I. 48·25%, II. 48·50%; H I. 5·00%, II. 4·80%; S 7·87%,
Ca 6·37%.

Diese Zahlen lassen immerhin die Möglichkeit offen, daß die mittleren Fraktionen im wesentlichen einheitliche Substanzen darstellen. Diese Möglichkeit wird auch durch den folgenden Versuch als nicht unwahrscheinlich erwiesen.

4. Modifizierte Darstellung und Fraktionierung der Kalksalze.

200 g Rohsäuren wurden in Alkohol gelöst und vom ungelöst zurückbleibenden Anteil abgesaugt. Hierauf wurde die Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Calciumchlorid gefällt, der Niederschlag abgesaugt, in Wasser gelöst und jetzt erst durch fraktionierte Fällung mit Alkohol in drei Anteile zerlegt.

Analysen des Anteils A.

I. 0·1543 g Substanz gaben 0·3051 g CO₂ und 0·0774 g H₂O.
II. 0·6544 g Substanz gaben 0·0961 g CaSO₄.
Gef. C 54·24%, H 5·66%, Ca 4·34%.

Der Anteil *B* ergab folgende Werte:

0·1294 g Substanz gaben 0·2619 g CO₂ und 0·0629 g H₂O.

Gef. C 55·28 %, H 5·39 %.

Der Anteil *C* lieferte Werte, welche von den Werten des Anteils *B* nur wenig verschieden waren.

0·1314 g Substanz gaben 0·2654 g CO₂ und 0·0678 g H₂O.

Gef. C 55·08 %, H 5·72 %.

Die Werte dieser Analysen stimmen mit den Werten der zweiten bis fünften Fraktion der früheren Darstellungsart gut überein, so daß die oben geäußerte Vermutung an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

5. Darstellung von lignosulfosauren Bariumsalzen.

Zu den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde von einer neuen Quantität Sulfitlauge ausgegangen.

15 l Rattimauer Sulfitlauge wurden im Vakuum auf etwa 5 l eingengt und sodann nach dem Ergebnis einer Kalkbestimmung mit der zur Fällung als Gips nötigen Menge Schwefelsäure (175 g) versetzt. Nach dem Absitzenlassen und Filtrieren wurde die Lösung mit dem gleichen Volumen verdünnter Schwefelsäure im Verhältnis 1 : 1 versetzt, kräftig durchgeschüttelt und nach zwölfstündigem Stehenlassen abgeseugt. Der Niederschlag wurde sodann auf Ton aufgeschmiert und einen Tag getrocknet. Ohne völliges Trocknen abzuwarten, wurde die Substanz in 7 l Wasser aufgelöst und aus den bereits angegebenen Gründen wurde die etwas trübe Lösung mit reinstem Bariumcarbonat (Kahlbaum, zur Analyse mit Garantieschein) neutralisiert. Hierauf wurde absitzen gelassen und von der Masse des gut abgesetzten Niederschlages abgegossen.

Die abgegossene, durch das suspendierte Salz völlig trübe Lösung klärt sich auch bei monatelangem Stehen nicht und ist nahezu unfiltrierbar. Sie wurde daher sogleich nach dem Ergebnis eines Vorversuches in 7 l Alkohol eingegossen, worauf die Flüssigkeit durch rasches Absetzen eines flockigen Niederschlages bald klar wurde und bequem zu filtrieren

war. Dieser Niederschlag enthielt nur geringe Mengen organischer Substanz; eine scharf getrocknete Probe verlor bei längerem Behandeln mit Ammoniak und Ammoncarbonat nur etwa 1% ihres Gewichts.

Die Lösung wurde im Vakuum vom Alkohol abdestilliert und auf etwa 1.5 l eingeengt. Nach dem Erkalten wurde in 6 l Alkohol eingegossen, der abgeschiedene Körper nach dem Absitzen auf die Nutsche gebracht, erst mit Alkohol, hierauf mit Äther gewaschen und sodann im Vakuum getrocknet. Die trockene Substanz wurde zu einem amorphen, gelben Pulver zerrieben und neuerlich im Vakuum bei 100° getrocknet. Sie wog 90 g.

0.6396 g Substanz gaben 0.0945 g BaSO₄.

Gef. Ba 10.41%.

Das Filtrat wurde in gleicher Weise vom Alkohol befreit, auf etwa 200 cm³ eingeengt und durch Eingießen in 2 l Alkohol eine weitere Fraktion gewonnen, die genau so wie die vorhergehende weiterbehandelt wurde. Die schwach gefärbte Substanz betrug etwa 15 g. Sie hatte einen Chlorgehalt von 0.06%; die vorige Fraktion war chlorfrei.

0.5992 g Substanz gaben 0.1150 g BaSO₄.

Gef. Ba 11.29%.

Angeichts der beträchtlichen Differenz der beiden Analysenwerte erschien es wichtig, die Zahl der Fraktionen zu erhöhen, um auf diese Weise bessere Unterlagen für die Beurteilung der Einheitlichkeit des Barytsalzes zu gewinnen. Es wurden daher die 90 g des zuerst erhaltenen Produktes in drei Fraktionen zerlegt. Die Zerlegung in Fraktionen und die Reinigung derselben zur Analyse geschah in der bereits bei Besprechung der Calciumsalze beschriebenen Weise, indem jede Fraktion neuerlich gelöst, durch Eingießen in Alkohol ausgefällt und bei 100° im Vakuum getrocknet wurde. Demnach standen zu den Analysen vier Salze zur Verfügung, die mit A, B, C und D bezeichnet wurden.

Was die Methode der Analyse betrifft, so wurde die Substanz zur Verbrennung in jedem Falle mit Kaliumbichromat

gemischt. Zur Schwefelbestimmung wurde die Eschkamischung Merk verwendet. Zum Zwecke der Methoxylbestimmung fand ich es vorteilhaft, die im allgemeinen Teil kurz charakterisierte Methode von Kirpal und Bühn in der folgenden Weise zu modifizieren.

6. Modifikation der Methode von Kirpal und Bühn.

Abweichend von obigen Autoren, welche im Wasserstoffstrom analysieren, wurde die Bestimmung im Kohlensäurestrom vorgenommen; hierdurch wird die lästige Trübung der Absorptionsflüssigkeit durch ausgeschiedenes Silber vermieden. Die Substanz wurde mit Jodwasserstoffsäure und Essigsäureanhydrid in üblicher Weise erwärmt, wobei ungefähr 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden auf konstanter Temperatur (126 bis 128°) erhalten wurde, vom Auftreten der ersten Gelbfärbung im Absorptionsgefäß an gerechnet. Als Absorptionsflüssigkeit diente eine Lösung von Silbernitrat in Pyridin, und zwar war die erste Vorlage mit 8 bis 10 cm^3 , die zweite mit 4 bis 5 cm^3 der Lösung beschickt.

Sobald die Bestimmung beendet war, wurde im Kohlensäurestrom erkalten gelassen und sodann der Inhalt der ersten Vorlage gelinde erwärmt, bis das Unlösliche eine rein schwarze Farbe angenommen hatte. Nunmehr wurde filtriert, der Niederschlag zunächst mit dem erwärmten Inhalt der zweiten Vorlage und dann ebenso wie die beiden Vorlagen noch weiter mit möglichst wenig Pyridin ausgewaschen.

Sodann wurden die gesammelten klaren Filtrate in ungefähr 300 cm^3 mit Salpetersäure angesäuertes Wasser eingegossen und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis der Geruch nach Pyridin nur mehr schwach war und das rein gelbe Silberjodid in der klaren Lösung sich völlig zusammengeballt hatte. Das Jodsilber wurde in der üblichen Weise gravimetrisch bestimmt, während, wie schon erwähnt, Kirpal und Bühn die Methoxylzahl durch Titrieren ermitteln.

7. Analysen der Bariumsalze *A*, *B*, *C* und *D*.Salz *A*.

- I. 0·2841 *g* Substanz gaben 0·5353 *g* CO₂ und 0·1241 *g* H₂O.
 II. 0·5851 *g* Substanz gaben 0·2348 *g* BaSO₄ (Eschka).
 III. 0·4868 *g* Substanz gaben 0·0760 *g* BaSO₄.
 IV. 0·3358 *g* Substanz gaben 0·2770 *g* AgJ.
 Gef. C 51·39 0/0, H 4·89 0/0, S 5·51 0/0, Ba 9·20 0/0, OCH₃ 10·91 0/0.

Salz *B*.

- I. 0·2822 *g* Substanz gaben 0·5165 *g* CO₂ und 0·1236 *g* H₂O.
 II. 0·5029 *g* Substanz gaben 0·2201 *g* BaSO₄ (Eschka).
 III. 0·4922 *g* Substanz gaben 0·0868 *g* BaSO₄.
 IV. 0·2914 *g* Substanz gaben 0·2496 *g* AgJ.
 Gef. C 49·92 0/0, H 4·90 0/0, S 6·01 0/0, Ba 10·38 0/0, OCH₃ 11·27 0/0.

Salz *C*.

- I. 0·2076 *g* Substanz gaben 0·3760 *g* CO₂ und 0·0881 *g* H₂O.
 II. 0·5326 *g* Substanz gaben 0·2482 *g* BaSO₄.
 III. 0·4486 *g* Substanz gaben 0·0824 *g* BaSO₄.
 IV. 0·2706 *g* Substanz gaben 0·2286 *g* AgJ.
 Gef. C 49·39 0/0, H 4·75 0/0, S 6·39 0/0, Ba 10·81 0/0, OCH₃ 11·15 0/0.

Salz *D*.

- I. 0·3307 *g* Substanz gaben 0·5749 *g* CO₂ und 0·1464 *g* H₂O.
 II. 0·3717 *g* Substanz gaben 0·1749 *g* BaSO₄ (Eschka).
 III. 0·5992 *g* Substanz gaben 0·1150 *g* BaSO₄.
 VI. 0·2862 *g* Substanz gaben 0·0630 *g* AgJ.
 Gef. C 47·41 0/0, H 4·96 0/0, S 6·46 0/0, Ba 11·29 0/0, OCH₃ 2·95 0/0.
 Ber. für C₄₀H₄₄O₁₈S₂Ba: C 47·34 0/0, H 4·37 0/0, S 6·32 0/0, Ba 13·55 0/0,
 OCH₃ 3·05 0/0.

Die Bariumsalze *A*, *B* und *C* dürften mit dem Bariumsalz Klason's¹ identisch sein. Die Analysen weisen auf eine Formel C₄₃H₅₀O₁₈S₂Ba; auch die Analysen Klason's stimmen mit dieser Formel besser überein als mit der von diesem Forscher selbst aufgestellten C₄₀H₄₄O₁₇S₂Ba, wie nachfolgende Übersicht zeigt.

Denkt man sich aus dem Molekül C₄₃H₅₀O₁₈S₂Ba drei von den vier darin enthaltenen Methoxylgruppen abgespalten, so gelangt man zur Formel des Salzes *D*.

¹ L. c.

	$C_{40}H_{14}O_{17}S_2Ba$	Salz Klason's	Bariumsals C	$C_{43}H_{50}O_{18}S_2Ba$
C	48·15 ⁰ / ₀	49·34 ⁰ / ₀	49·39 ⁰ / ₀	48·86 ⁰ / ₀
H	4·42	4·54	4·75	4·77
S	6·42	6·12	6·39	6·07
Ba	13·74	11·56	10·81	13·02
$(OCH_3)_4$	12·43	11·6	11·15	12·23

9. Gewinnung und Analyse eines weiteren Bariumsalses E.

Das Filtrat des Salzes *D* wurde im Vakuum vom Alkohol abdestilliert und sodann bis zur Sirupdicke eingedampft. Nach dem Erkalten wurde dieser Sirup mit 200 cm^3 Wasser behandelt, wobei spurenhafte Mengen von Substanz sich als unlöslich erwiesen. Vom Ungelösten wurde abfiltriert und zunächst auf dem Wasserbad, später im Vakuum bei 100° bis zur Trockne eingedampft. Sodann wurde die Substanz zu einem gelben amorphen Pulver zerrieben und neuerlich unter Erwärmen auf 100° im Vakuum getrocknet.

0·7425 *g* Substanz gaben 0·0149 *g* AgCl.

Diese Analyse ergibt einen Gehalt von 0·49⁰/₀ Chlor oder 1·45⁰/₀ $BaCl_2$ im angewendeten Material. Der hiedurch verursachte Fehler wurde rechnerisch in folgender Weise eliminiert: Bei den Bestimmungen von C, H, S und OCH_3 wurde berechnet, welche Menge Chlorbarium sich in der Einwage befinde und diese Menge wurde von der Einwage vor Ausrechnung der Prozentzahlen in Abzug gebracht. Bei der Bariumbestimmung wurde außerdem berechnet, welche Menge Bariumsulfat dem in der Einwage befindlichen Bariumchlorid entsprach; diese Menge wurde vom Bariumsulfat vor der Berechnung des Bariumgehaltes abgezogen. Die korrigierten, der Berechnung der Analysen zugrunde liegenden Zahlen wurden bei der Angabe der Analysen in Klammer neben die experimentellen gesetzt.

- I. 0·3285 *g* (0·3237 *g*) Substanz gaben 0·5262 *g* CO_2 und 0·1665 *g* H_2O .
- II. 0·5926 *g* (0·5840 *g*) Substanz gaben 0·1546 *g* $BaSO_4$ (nach Eschka).
- III. 0·4145 *g* (0·4085 *g*) Substanz gaben 0·0546 *g* (0·0479 *g*) $BaSO_4$.
- IV. 0·2490 *g* (0·2453 *g*) Substanz gaben 0·0904 *g* AgJ.
- V. 0·3244 *g* (0·3197 *g*) Substanz gaben 0·1127 *g* AgJ.

Gef. C 44·43⁰/₀, H 5·75⁰/₀, S 3·65⁰/₀, Ba 6·90⁰/₀, OCH_3 I. 4·86⁰/₀, II. 4·66⁰/₀.

Ber. für $C_{74}H_{114}O_{48}S_2Ba$: C 45·03%, H 5·78%, S 3·25%, Ba 6·99%,
OCH₃ 4·71%.

Die gefundene Methoxylzahl weist auf drei Methoxylgruppen im berechneten Molekül.

10. Kurze Charakteristik der lignosulfosauren Salze und der Lignosulfosäuren.

Alle Salzfractionen stellen gelbe bis braune Körper dar, deren Farbe durch wiederholtes Umfällen heller wird. Alkoholfeucht an der Luft stehen gelassen, wird die anfänglich flockige Fällung schmierig und erstarrt zu einer pechartigen Masse. Einmal getrocknet, sind aber die Salze durchaus nicht hygroskopisch. Alle Fractionen sind amorph; trotz vielfacher Versuche gelang es nicht, eine von ihnen zur Krystallisation zu bringen. Die angegebenen Analysen deuten darauf hin, daß nahezu aller Schwefel in Form von durch Metall abgesättigten Sulfogruppen vorhanden ist.

Die freien Säuren sind in Wasser, Alkohol und Essigsäure löslich, sonst in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Die wässrige Lösung ihrer Salze reagiert schwach sauer. Die freien Säuren bilden mit Anilin und Pyridin Salze. Es sind im übrigen starke Säuren, welche Kohlensäure und Essigsäure aus ihren Verbindungen austreiben.
