

Über die Aufnahme gebundenen Phenols durch Fichtenholz.*

Von

A. Wacek und G. Eisner.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien, Organische Abteilung und Abteilung für Chemie des Holzes.

(Eingelangt am 16. April 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1948.)

Bei der Behandlung von Holz mit Phenol in Gegenwart von kleinen Mengen starker Mineralsäuren oder Halogenen wird das Holz aufgeschlossen, der Ligninanteil geht in Lösung und die Zellulose bleibt zurück. Der Vorgang wurde in qualitativer Hinsicht mehrfach untersucht¹ und insbesondere von *Hillmer*² die Phenolkomponente sehr weitgehend variiert. Es wurde auch festgestellt, daß kein einfacher Lösungsvorgang des Lignins vorliegt, sondern daß Phenol an das Lignin chemisch gebunden wird. Über die Art dieser Bindung wurden verschiedene Ansichten geäußert.^{1, 2, 3} In quantitativer Hinsicht wurde wohl die Adsorption von Phenol aus wäßrigen Lösungen für Zellulose, Holz und Lignin untersucht,⁴ hingegen nicht der bei Aufschlüssen chemisch gebundene Anteil. Von *Hibbert*^{1, 5} und seinen Mitarbeitern, besonders *Brauns*, wurden verschiedene Phenollignine und Phenolligninderivate hergestellt und auch Summenformeln für das Phenollignin diskutiert. Dabei wurde Eintritt von vier Phenolgruppen auf einen damals hypothetisch angenommenen Ligninkomplex für den ätherunlöslichen Anteil und 15 bis 21 Phenolgruppen beim ätherlöslichen Anteil des Phenollignins angenommen. Die Gesamt-

* Die Arbeit wurde zum größten Teil mit Mitteln der „Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung“ durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

¹ Übersicht bei *I. K. Buckland*, *F. Brauns* und *H. Hibbert*, *Canad. J. Res.*, Sect. B **13**, 61 (1935).

² *A. Hillmer*, *Cellulosechemie* **6**, 169 (1925).

³ *E. Wedekind*, *O. Engel*, *K. Storch* und *L. Tauber*, *Cellulosechemie* **12**, 163 (1931).

⁴ *Th. Kleinert*, *Cellulosechemie* **18**, 115 (1940).

⁵ *F. Brauns* und *H. Hibbert*, *Canad. J. Res.*, Sect. B **13**, 55 (1935).

aufnahme des Phenols durch die Holzsubstanz ließ sich aber durch Untersuchung präparativ isolierten Phenollignins nicht feststellen.

Wir wollten daher untersuchen, welche Menge Phenol bei unter verschiedenen Bedingungen durchgeführten Phenolaufschlüssen von Holz irreversibel gebunden wird, und zwar bei Verdünnungen des Phenols während der Reaktion durch Lösungsmittel sowie in bezug auf Temperatur, Zeit und Katalysatormenge.

Bei den Versuchen zur Aufnahme von Phenol aus verdünnten Lösungen gingen wir in der Weise vor, daß wir eine Lösung von Phenol in Xylol herstellten, deren genauen Gehalt wir durch Titration nach *Koppeschaar*⁶ feststellten. Nach Durchführung der Reaktion und Abdestillieren des Lösungsmittels und des nicht gebundenen Phenols bestimmten wir diese zurückgewonnene Menge Phenol. Durch Blindversuche ohne Zusatz von Holz überzeugten wir uns, daß im Laufe der Aufarbeitung kein Phenol verlorengeht und wir dieses quantitativ zurückgewinnen konnten. Die Aufnahme von Phenol durch Holz unter diesen Bedingungen war eine äußerst geringe. 1 g Holz nahm bei 80° und einem Salzsäurezusatz von 0,12 ccm aus 30 ccm Xylollösung (Gehalt 1,16 g Phenol) bei einer Behandlungszeit von 3 Stunden 0,0208 g auf. Bei Siedetemperatur des Xylols beträgt die Aufnahme 0,05 g. Wird die Konzentration des Phenols in der Xylollösung herabgesetzt, so sinkt die Phenolaufnahme. Jedenfalls war aus diesen Versuchen ersichtlich, daß in stark verdünnten Lösungen eine weitgehende Umsetzung mit Phenol nicht erzielbar ist.

Wir wandten uns daher wieder Aufschlußversuchen mit unverdünntem Phenol zu. Die Titration nach *Koppeschaar* ist nur bei kleinen Phenolmengen durchführbar. Das Phenol muß aber, wenn es bei der Reaktion gleichzeitig als Lösungsmittel fungiert, im Verhältnis zum Holz im großen Überschuß angewendet werden, wenn eine homogene Suspension des lockeren und sperrigen Holzmaterials erzielt werden soll. Wir mußten also mit der Holzmenge stark heruntergehen und konnten auf 5 bis 6 g Phenol nur etwa 0,5 g Holz verwenden. Die Aufnahme von Phenol durch diese Holzmenge ist aber wieder sehr gering, so daß die analytisch erzielbare Genauigkeit nicht ausreicht, um auf diese Weise zu konstanten Zahlen zu gelangen. Wir mußten daher die Differenzbestimmungsmethode und damit auch die Titrationsmethode verlassen und rein mengenmäßig die Aufnahme von Phenol durch die Gewichtszunahme bestimmen.

Nach einer Reihe von Versuchen kamen wir schließlich zu der im Versuchsteil genau beschriebenen Methodik, die uns dann mit genügender Genauigkeit reproduzierbare Werte lieferte.

Wir verwendeten für den einzelnen Aufschluß 10 bis 12 g Holz und

⁶ *W. F. Koppeschaar, Z. analyt. Chem.* 15, 233 (1876).

ungefähr 100 bis 110 g Phenol. Der Einfluß der Temperatur, der Zeit und des Katalysatorzusatzes ist aus den folgenden Tabellen ersichtlich. Eine Steigerung der Temperatur von 80° auf 120° hat einen wesentlich größeren Einfluß als eine dann noch weitergehende Steigerung auf 160°. Zeitlich scheint nach 2 Stunden das Maximum der Aufnahme bereits erreicht zu sein. Bei einem Zusatz von 1,34 ccm Salzsäure wird die größte Phenolaufnahme erhalten, doch zeigt sich bei einer weiteren Steigerung des Salzsäurezusatzes insofern ein bemerkenswerter Unterschied, als bei gleicher Phenolaufnahme ein wesentlich größerer Anteil des Phenolignins ätherlöslich ist.

Die Menge Phenol, die von 1 g Holz gebunden wird, liegt nach diesen Versuchen bei ungefähr 0,22 g.

Tabelle 1. Einfluß der Reaktionszeit.
Temperatur 80° C; Phenol 100 bis 110 g; Salzsäure 0,63 ccm.

Einwaage (absolut trocken) in g	Zeit	Ätherlöslich		Rückstand		Phenolaufnahme	
			bezogen auf 1 g Holz		bezogen auf 1 g Holz	Gesamt- aufnahme	bezogen auf 1 g Holz
in g							
11,1075	1 Stde.	2,17	0,195	10,804	0,972	1,867	0,168
12,32	1 „	2,27	0,184	12,074	0,979	2,03	0,164
10,03	2 Stdn.	2,76	0,276	9,48	0,945	2,213	0,220
11,037	2 „	2,27	0,206	10,75	0,973	1,986	0,180
9,902	3 „	2,78	0,280	9,225	0,931	2,104	0,212
10,714	3 „	3,02	0,282	10,068	0,939	2,377	0,2219

Tabelle 2. Einfluß der Salzsäurekonzentration.
Phenol 100 bis 110 g; Zeit 1 Stde.

Einwaage (absolut trocken) in g	Salzsäure- konzentration in ccm	Ätherlöslich		Rückstand		Phenolaufnahme	
			bezogen auf 1 g Holz		bezogen auf 1 g Holz	Gesamt- aufnahme	bezogen auf 1 g Holz
in g							
12,51	0,08	0,53	0,0423	12,46	0,996	0,48	0,0384
11,41	0,08	0,54	0,0474	11,401	0,999	0,55	0,048
11,107	0,67	2,17	0,195	10,804	0,972	1,967	0,168
12,32	0,67	2,27	0,184	12,074	0,979	2,03	0,164
9,725	1,34	2,83	0,291	8,987	0,924	2,096	0,215
11,73	1,34	3,08	0,262	11,043	0,941	2,39	0,203
10,825	2,68	3,66	0,338	9,464	0,873	2,2995	0,213
11,742	2,68	3,68	0,313	10,904	0,928	2,846	0,242

Experimenteller Teil.

Vorbereitung des Holzes: Möglichst astfreies Fichtenholz wird in der Schlagkreuzmühle zu einem feinen Pulver gemahlen, dieses mit Benzol

Tabelle 3. Einfluß der Aufschlußtemperatur.
Phenol 100 bis 110 g; 0,08 ccm HCl; Zeit 1 Stde.

Einwaage (absolut trocken) in g	Temperatur °C	Äther löslich		Rückstand		Phenolaufnahme	
			bezogen auf 1 g Holz		bezogen auf 1 g Holz	Gesamt- aufnahme	bezogen auf 1 g Holz
		in g					
12,51	80	0,53	0,0424	12,46	0,996	0,48	0,0384
11,41	80	0,54	0,0474	11,401	0,999	0,55	0,048
11,75	120	1,365	0,116	11,567	0,984	1,18	0,100
12,58	120	1,26	0,0978	12,490	0,992	1,18	0,0916
11,52	160	2,311	0,200	10,605	0,921	1,39	0,120
11,52	160	2,248	0,195	10,816	0,939	1,54	0,133

und Aceton extrahiert und schließlich an der Luft getrocknet. Von diesem Holz wurde der Feuchtigkeitsgehalt bestimmt.

Aufnahme von Phenol aus stark verdünnten Lösungen.

Herstellung der Lösung: Von einem frisch destillierten Phenol wurde durch Titration nach *Koppeschaar* der wahre Phenolgehalt bestimmt und zu 97,8% gefunden. Von dem gleichen Phenol wurde eine genau eingewogene Menge in der später benützten Apparatur für Wasserdampfdestillation übergetrieben und im Destillat ein Gehalt von 97,6% gefunden. Bei der Wasserdampfdestillation war also nichts verloren gegangen. Von diesem Phenol wurden ungefähr 20 g in 500 ccm frisch über Natrium destilliertem Xylol gelöst. 30 ccm dieser Lösung enthielten laut Titration 1,16 g Phenol. Die Titration wurde so vorgenommen, daß die Xylollösung mit 35 bis 40 ccm 2 n Natronlauge versetzt, durchgeschüttelt und dann mit Wasserdampf destilliert wurde. Dann wurde angesäuert und entweder das Phenol direkt oder nach Übertreiben des Phenols mit Wasserdampf im Destillat titriert. In beiden Fällen wurden gleiche Werte erhalten. Das Xylol muß unbedingt von der alkalischen Lösung mit Wasserdampf sorgfältig abgetrieben werden, da es bei der Titration selbst Brom verbraucht und dadurch ein zu hoher Phenolgehalt vorgetäuscht wird.

Umsetzung mit Holz: Ungefähr 5 g (genau eingewogen) des oben beschriebenen Holzpulvers werden in einem mit zwei Schriffansätzen versehenen 50-ccm-Rundkolben eingefüllt. In den ersten Schriffansatz kam ein kurzer Birnenkühler, durch den ein Rührer mit beweglichen, der Kolbenrundung angepaßten Flügeln eingeführt war. Nach Einfüllung des Holzes in den Kolben wurde aus einer Bürette die abgemessene Xylolmenge zufließen gelassen und der Kolben an die Apparatur gefügt. Nach kurzem Rühren wurde durch den zweiten Ansatz tropfenweise unter ständigem langsamem Weiter-rühren die Salzsäure zugefügt und dann erwärmt. Nur bei genauer Einhaltung dieser Angaben ist die Gewähr dafür gegeben, daß die Salzsäure gleichmäßig in dem Holz verteilt wird und sich nicht Holz an der Kolbenwandung festlegt. Sind diese beiden Bedingungen nicht erfüllt, erhält man keine reproduzierbaren Werte.

Aufarbeitung: Nach Beendigung der Reaktion und Abkühlung wurde der Inhalt des Kolbens quantitativ in einen Langhalsrundkolben zu 1000 ccm gebracht, mit Natronlauge versetzt, durchgeschüttelt und dann mit Wasser-

dampf das Xylol abdestilliert. Nach Ansäuern wird mit Wasserdampf das Phenol in einen 1-l-Meßkolben überdestilliert, bis das Destillat nahezu ein Liter beträgt, und dann zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung kamen 20 ccm zur Titration. Bei einem Blindversuch mit einer abgemessenen Xylol-lösung ohne Zufügung von Holz wurden sämtliche Vorgänge in gleicher Weise durchgeführt und das Phenol vollständig wiedergewonnen.

Phenolaufschluß mit unverdünntem Phenol.

Für diese Versuche wurden je 10 bis 12 g Holz (lufttrocken) eingewogen. Als Reaktionsgefäß wurde ein Duraxtopf mit aufgeschliffenem Deckel, in dem sich zwei Schliffansätze befanden, verwendet. Durch den einen Ansatz war ein KPG-Rührer eingeführt, der möglichst genau der Form des Gefäßes angepaßt war, so daß auch hier bei langsamem Rühren ein Absetzen der Holzsubstanz an der Gefäßwandung verhindert wird. Nach Einfüllen des Holzes wurden 100 bis 110 g geschmolzenes Phenol, dem die entsprechende Salzsäuremenge zugefügt worden war, darübergewogen und der Duraxtopf an der Apparatur befestigt. Dann wurde in einem Ölbad auf die gewünschte Temperatur erhitzt und unter ständigem Rühren die Reaktion durchgeführt.

Aufarbeitung: Man läßt die Mischung unter Rühren erkalten und fügt vor dem vollkommenen Erstarren etwas Äther zu. Dadurch entsteht ein homogener Brei, der sich leicht aus dem Gefäß entfernen läßt. Dieser wird in einem Becherglas mit ungefähr 200 ccm Äther aufgenommen, unter zeitweiligem Rühren der größte Teil des Phenols in Lösung gebracht, dann über einem gehärteten Filter abgesaugt und mehrmals mit Äther nachgewaschen. Die Ätherlösung ist von rotbrauner Farbe, aber vollkommen klar. Der Rückstand wird quantitativ sorgfältig in eine Extraktionshülse übertragen und mit Äther im Extraktionsapparat über Nacht ausgezogen. Dadurch wird das in dem saugfähigen Material sehr fest zurückgehaltene Phenol quantitativ entfernt. Der Ätherextrakt wird mit der ersten Ätherlösung vereinigt. Dabei flockt durch die jetzt starke Verdünnung mit Äther meist eine ganz geringe Menge Phenollignin aus, das in Äther nicht oder nicht leicht löslich ist. Dieses wurde aber bei dem ätherlöslichen Anteil belassen. Es wurde zuerst am Wasserbad der Äther und dann im Vakuum (10 mm/70°) das Phenol abdestilliert. Nachdem kein Phenol mehr übergeht, wird im Kolben mit ungefähr 50 ccm Wasser versetzt und nochmals abdestilliert. Dieser Vorgang wird vier- bis fünfmal wiederholt, wodurch die letzten Spuren Phenol übergetrieben werden. Das Abdestillieren des Phenols und die Wasserdampfdestillation werden in einem gewogenen 50-ccm-Schliffkolben durchgeführt. Nach der letzten Wasserdampfdestillation werden eventuell in den Kolbenhals gespritzte Anteile mit Aceton in den Kolben zurückgespült, das Aceton abdestilliert und der Kolben samt Inhalt im Exsikkator

bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Der abgenutzte Rückstand wird aus der Hülse quantitativ in eine große Porzellanschale gebracht und nach Abdunsten des Äthers in ein breites Wägegglas gebracht. Der in der Extraktionshülse befindliche Rest ist nach Verdunsten des Äthers staubförmig trocken und läßt sich durch leichtes Klopfen ebenfalls leicht mit dem Rückstand vereinigen. Das Wägegglas wird im Vakuum bei 40° zur Konstanz gebracht. Auch hier haben wir uns durch Blindversuche, bei denen wir nur Holz dem ganzen Extraktionsvorgang unterwarfen, überzeugt, daß man bei einiger Übung vollkommen verlustfrei arbeiten kann.