

Adsorptionsvorgänge an Ligninsubstanzen.

III. Mitteilung: Die Aufnahme von schwefeliger Säure.*

Von

Th. Kleinert.

Aus der Lenzinger Zellwolle- und Papierfabrik Akt.-Ges., Lenzing, Ob.-Öst.
(Eingelangt am 5. Juli 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Beim Sulfitaufschluß des Holzes kommt es, wie seit langem bekannt ist, zunächst zur Bildung von festen Ligninsulfonsäuren,¹ die im weiteren Verlauf von den Kochsäuren aus der Holzsubstanz herausgelöst werden. Nach Untersuchung von *P. Klason*² und anderen Forschern³ geht die Sulfonierung des Lignins bereits bei 50° C vor sich. Neuerdings haben *Freudenberg*⁴ und Mitarbeiter fraktionsweise die Auslösung des Lignins aus Fichtenholz mit Bisulfidlösungen bei Temperaturen von 70° C untersucht. Außer den nativen Ligninsubstanzen des Holzes können auch isolierte Lignine⁵ sulfoniert werden. Die Art der Ligninisolierung übt einen großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Nach *E. Hägglund*⁶ und Mitarbeitern kann selbst höher kondensiertes Salzsäuregtein sulfoniert werden. Der Sulfonierungsgrad⁷ nimmt in gewissen Grenzen mit steigender Reaktionszeit zu.

* Die vorliegenden Untersuchungen wurden zum größten Teil bereits während des Krieges durchgeführt. I. Mitteilung: *Cellulosechemie* **18**, 115 (1940); II. Mitteilung: *Brennstoff-Chem.* **22**, 1—2 (1941).

¹ *E. Hägglund*, *Papierfabrikant* **34**, 313 (1936).

² *P. Klason*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **58**, 1761 (1925).

³ *J. M. Cahoun*, *F. H. Yorston* und *O. Maas*, *Canad. J. Res., Sect. B* **17**, 121 (1939).

⁴ *K. Freudenberg*, *W. Lautsch* und *G. Piazolo*, *Cellulosechemie* **22**, 97 (1944).

⁵ *E. Hägglund*, *Holzchemie* **1939**, 150 u. 151.

⁶ *E. Hägglund* und *T. Johnson*, *Biochem. Z.* **202**, 440 (1928). — *E. Hägglund*, *Acta Acad. Aboensis math. physic.* **2**, 10 (1922).

⁷ *E. Hägglund* und *T. Johnson*, *Pappers-Trävarutidskr. Finland* **16**, 282 (1934).

Da die Sulfonierung isolierter Lignine sowie der nativen Lignine der Holzsubstanz in mehrphasigen heterogenen Systemen erfolgt, müssen die Phasengrenzflächen auf die eigentlichen chemischen Reaktionen erheblichen Einfluß haben. Zum Studium dieser Erscheinungen wurde die Aufnahme von schwefeliger Säure aus verdünnten wäßrigen Lösungen durch die Holzsubstanz bzw. durch isolierte Lignine bei gewöhnlichen Temperaturen geprüft. Als Versuchsmaterial wurden einerseits unbehandeltes Fichtensägemehl, andererseits die Säurelignine I und II verwendet, wobei Lignin I durch Druckbehandlung von Fichtenholzspänen mit verdünnter Schwefelsäure bei erhöhten Temperaturen und Lignin II durch Behandeln mit konzentrierter Salzsäure bei gewöhnlichem Druck hergestellt worden war.

Zu den Untersuchungen wurde vom Fichtensägemehl jener Anteil verwendet, der wohl durch ein Sieb von 64 Maschen pro cm^2 , nicht aber durch ein solches von 144 Maschen pro cm^2 hindurchgeht. Das Holzpulver hatte eine Feuchtigkeit von 9,9% und einen Aschengehalt von 0,49%. Säurelignin I hatte einen Wassergehalt von 9,8% und einen Aschengehalt von 0,55%, Säurelignin II einen Wassergehalt von 10,1% und einen Aschengehalt von 0,54%. Die Ligninproben wurden feinst gepulvert und mittels eines Siebes von 400 Maschen pro cm^2 von gröberer Anteilen befreit.

Bei den Versuchen wurden je 5 g der Substanzen mit je 100 ccm der verdünnten wäßrigen Schwefligsäurelösungen 24 Stunden lang unter Schütteln bei Zimmertemperatur reagieren gelassen. Die Trennung von Flüssigkeit und Bodenkörper erfolgte durch Filtration über Glassintertiegeln Schott I G 3. Die Bestimmung des Schwefligsäuregehaltes der Flüssigkeiten erfolgte durch Titration mit n/10 Jodlösung. Die Untersuchungsergebnisse sind in den Tabellen I bis 3 zusammengefaßt. Es bedeuten:

c Anfangskonzentration (Millimol SO_2 pro 100 ccm).

$c - x$ Gleichgewichts- oder Endkonzentration (Millimol SO_2 pro 100 ccm).

C_1 Schwefligsäuregehalt des Adsorptionsproduktes (Millimol SO_2 pro 100 g).

Q Teilungskoeffizient, d. h. Quotient aus C_1 und $c - x$.

Tabelle I. Säurelignin I.

| c | $c - x$ | x | C_1 | Q | $\lg \frac{c - x}{100}$ | $\lg \frac{x}{5}$ |
|-------|---------|------|-------|------|-------------------------|-------------------|
| 0,22 | 0,04 | 0,18 | 3,6 | 90,0 | — 7,83 | — 3,32 |
| 1,05 | 0,43 | 0,62 | 12,4 | 28,8 | — 5,45 | — 2,09 |
| 2,20 | 1,30 | 0,90 | 18,0 | 13,3 | — 4,34 | — 1,72 |
| 10,20 | 8,20 | 2,00 | 40,0 | 4,9 | — 2,50 | — 0,92 |
| 22,62 | 19,20 | 3,42 | 62,4 | 3,3 | — 1,65 | — 0,38 |

Trägt man die Logarithmen der pro g Substanz aufgenommenen Mengen schwefeliger Säure, ausgedrückt in Millimolen, mit den entsprechenden Gleichgewichtskonzentrationen der Flüssigkeiten (Millimol/100 ccm) in Diagramme ein, dann ergeben sich für beide Säure-

Tabelle 2. Säurelignin II.

| c | c - x | x | C ₁ | Q | $\lg \frac{c-x}{100}$ | $\lg \frac{x}{5}$ |
|-------|-------|------|----------------|------|-----------------------|-------------------|
| 1,04 | 0,61 | 0,43 | 8,6 | 14,1 | - 5,10 | - 2,45 |
| 1,97 | 1,31 | 0,66 | 13,2 | 10,1 | - 4,33 | - 2,03 |
| 5,53 | 4,68 | 1,85 | 37,0 | 7,0 | - 3,06 | - 0,99 |
| 14,74 | 11,20 | 3,54 | 70,8 | 6,3 | - 2,19 | - 0,35 |
| 29,20 | 23,80 | 5,40 | 108,0 | 4,5 | - 1,44 | + 0,08 |

Tabelle 3. Holzmehl.

| c | c - x | x | C ₁ | Q | $\lg \frac{c-x}{100}$ | $\lg \frac{x}{5}$ |
|-------|-------|-------|----------------|------|-----------------------|-------------------|
| 0,465 | 0,335 | 0,085 | 1,70 | 5,08 | - 5,699 | - 4,075 |
| 0,745 | 0,603 | 0,142 | 2,84 | 4,71 | - 5,111 | - 3,561 |
| 0,97 | 0,83 | 0,14 | 2,8 | 3,37 | - 4,792 | - 3,575 |
| 1,436 | 1,290 | 0,146 | 2,92 | 2,27 | - 4,240 | - 3,534 |
| 2,97 | 2,74 | 0,23 | 4,6 | 1,68 | - 3,597 | - 3,079 |
| 6,375 | 6,010 | 0,365 | 7,3 | 1,21 | - 2,812 | - 2,617 |
| 14,40 | 13,67 | 0,73 | 14,6 | 1,07 | - 1,990 | - 1,924 |
| 35,40 | 34,48 | 0,92 | 18,4 | 0,53 | - 1,065 | - 1,693 |

lignine gerade Linienzüge. Damit ist die Gültigkeit der Adsorptionsgleichung von *Freundlich* gegeben. Gleiches gilt mit einiger Annäherung auch für die Aufnahme der schwefeligen Säure durch die Holzsubstanz, im gegenständlichen Falle bis etwa zu Werten von 0,15 Millimol SO₂ pro g Holzmehl. Darüber hinaus nähert sich die Aufnahme einem Sättigungswert, der etwa 0,2 Millimol SO₂ pro g Holzsubstanz beträgt. Geringe Abweichungen in niederen Konzentrationsbereichen haben hauptsächlich zwei Ursachen. Die wäßrigen Lösungen extrahieren aus der Holzsubstanz in geringen Mengen Stoffe, die selbst Jod verbrauchen. Der Jodverbrauch beträgt, bezogen auf 5 g Holzmehl und 100 ccm Flüssigkeit, etwa 0,33 ccm n/10 Jodlösung, entsprechend einer scheinbaren SO₂-Menge von 0,015 Millimol. Andererseits ergeben sich geringe Verluste von schwefeliger Säure durch Oxydation. Beim 24stündigen Versuch beträgt dieser Verlust, bezogen auf 100 ccm Lösung, 0,07 Millimol SO₂. Es dürfte sich um eine katalytische Oberflächenwirkung des lufthaltigen Holzmehles handeln, ähnlich wie dies bei Cellulosefasern⁸ bereits bekannt ist.

Aus den vorliegenden Untersuchungen geht hervor, daß der Sulfonierungsreaktion der Ligninsubstanzen des Holzes eine Adsorption von schwefeliger Säure vorangeht. Diese Feststellung hat Bedeutung für die Hemmwirkung, die gewisse phenolische Inhaltsstoffe von Hölzern

⁸ D. Krüger und F. Oberlies, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 663 (1941).

und Rinden auf den Sulfitaufschluß ausüben. *H. Erdtman*⁹ hat im schwer oder nicht aufschließbaren Kiefernkerneholz 3,5-Dioxystilben (Pinosylvin) und dessen Monomethyläther aufgefunden und hat weiters gezeigt, daß das Holz nach der Extraktion dieser Phenole leicht aufgeschlossen werden kann. Andererseits wird normal aufschließbares Holz nach dem Imprägnieren mit diesen oder anderen mehrwertigen Phenolen, insbesondere solchen, die zwei Hydroxylgruppen in Metastellung enthalten, wie Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallol, unaufschließbar, obwohl das Holz bei der Sulfitkochung zum Teil sulfitiert wird. Eine ähnlich ungünstige Wirkung entfalten phenolische Extraktstoffe von Fichtentrinden,¹⁰ die bei der Lagerung des Holzes in der Rinde in die Außenschichten desselben übertreten können. Die Hemmwirkung der mehrwertigen Phenole beim Sulfitaufschluß ist um so stärker, je saurer¹¹ die Kochflüssigkeit ist. Wird Kiefernholz stufenweise zu erst mit schwach alkalischer¹² oder nur schwach saurer Natriumbisulfidlösung sulfitiert und erst dann mit normaler starker Kochsäure behandelt, dann läßt es sich restlos aufschließen.

Die Phenole werden nach den Untersuchungen von *H. Erdtman* beim Sulfitaufschluß mit den Ligninsubstanzen des Holzes kondensiert. Diesen Reaktionen muß aber ähnlich wie bei der Aufnahme der schwefeligen Säure eine Phenolanreicherung in den Grenzflächen der reagierenden Phasen vorangehen. In früheren eigenen Untersuchungen¹³ war gefunden worden, daß die nativen Ligninsubstanzen des Holzes im Gegensatz zur Fasercellulose gelöste Phenole stark adsorbieren. In ergänzenden Untersuchungen¹⁴ zeigte sich, daß die eine Hemmwirkung beim Sulfitaufschluß hervorrufenden mehrwertigen Phenole, wie Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallol und andere, wesentlich stärker als einwertiges Phenol adsorbiert werden. Weiters wurde gefunden, daß die Adsorption pH-abhängig ist und besonders in stark sauren Bereichen erfolgt. Als besonders interessantes Ergebnis zeigte sich, daß Holzmehl, das mit einer verdünnten wäßrigen Schwefligsäurelösung im Adsorptionsgleichgewicht steht, beim Hinzufügen von Phenolen des oben bezeichneten Typs diese zum Teil aufnimmt und dafür schwefelige Säure abgibt, und zwar um so

⁹ *H. Erdtman*, Naturwiss. **27**, 130 (1939); Chem. Zbl. **1939 I**, 3819. — *H. Erdtman*, Svensk Papperstidn. **43**, 255 (1940); Chem. Zbl. **1940 II**, 2837. — *H. Erdtman*, Liebigs Ann. Chem. **539**, 116 (1939).

¹⁰ Svensk Papperstidn. **43**, 241 (1940); Chem. Zbl. **1940 II**, 2837.

¹¹ *H. Erdtman*, Tekn. Tidskr. **70**, Kemi 22 (1940); Chem. Zbl. **1940 II**, 707. — *H. Erdtman*, Cellulosechemie **18**, 83 (1940). — *E. Hägglund*, Österr. Chemiker-Ztg. **44**, 104 (1941); Chem. Zbl. **1941 II**, 687.

¹² Engl. Pat. 5365 (1882), *J. A. Graham*. — *Bradley und McKeeffe*, D. R. P. 375 053 (1923).

¹³ *Th. Kleinert*, Cellulosechemie **18**, 115 (1940).

¹⁴ Bisher nicht veröffentlicht.

mehr, je saurer die Lösung ist. Phenole und schwefelige Säure treten bei den Adsorptionsvorgängen miteinander in Konkurrenz, wobei die mehrwertigen Phenole auch bei kleinen Konzentrationen wegen der hohen Teilungskoeffizienten bevorzugt adsorbiert werden. Die adsorbierten mehrwertigen Phenole kondensieren beim Sulfitaufschluß mit den Ligninsubstanzen und hemmen deren Herauslösen aus der Holzsubstanz. Aus alkalischen Phenollösungen findet am Holz keine oder nur eine geringe Phenoladsorption statt. Damit findet der oben zitierte zweistufige Aufschluß des Kiefernholzes seine Erklärung. In der ersten Verfahrensstufe, bei der alkalisch gearbeitet wird, erfolgt keine Adsorption, sondern Desorption der phenolischen Inhaltsstoffe, gleichzeitig aber verläuft die Sulfitierung des Holzes. An den Phasengrenzflächen ist die Phenolkonzentration daher gering, so daß die den Aufschluß hemmenden Kondensationsreaktionen unterdrückt werden.

Zusammenfassung.

Die Aufnahme von schwefeliger Säure aus verdünnten wäßrigen Lösungen durch die Holzsubstanz bzw. durch isolierte Lignine bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt durch Adsorption. Ebenso erfolgt beim Bisulfitaufschluß des Holzes vor der Sulfonierung des Lignins eine Adsorption von schwefeliger Säure. In ähnlicher Weise geht der Hemmwirkung gewisser phenolischer Stoffe eine Adsorption derselben voraus.