

Adsorptionsvorgänge an Ligninsubstanzen.

IV. Mitteilung: Die Aufnahme von Aldehyden.*

Von

Th. Kleinert.

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

In früheren Untersuchungen über die Phenolaufnahme von Lignin¹ und ligninhaltigen Braunkohlen² konnte gezeigt werden, daß es sich dabei um Adsorptionsvorgänge handelt, die der *Freundlichschen* Adsorptionsgleichung entsprechen. Die Phenolaufnahme von Ligninsubstanzen ist für die Herstellung von Ligninkunststoffen von technischem Interesse. Ähnliches gilt auch für die Einwirkung von Aldehyden auf Ligninsubstanzen, welche den Gegenstand verschiedener Patentschriften³ bildet.

Durch die vorliegende Arbeit sollte untersucht werden, ob Aldehyde in ähnlicher Weise wie Phenole von isolierten Ligninsubstanzen aufgenommen werden und so die weitere Aldehydeinwirkung beeinflußt wird. Die Versuche wurden unter Verwendung von Säureligninen durchgeführt, da diese in den verwendeten Aldehydlösungen praktisch unlöslich sind. Säurelignin I war aus Holzsubstanz durch Druckbehandlung mit verdünnter Schwefelsäure bei erhöhten Temperaturen, Säurelignin II durch Behandlung mit konzentrierter Salzsäure bei gewöhnlichem Druck erhalten worden. Die verwendeten Ligninproben entsprechen technischen Holzverzuckerungsrückständen.

Die Ligninproben waren feinst gepulvert und gingen restlos durch ein Sieb von 400 Maschen pro cm². Säurelignin I hatte einen Wassergehalt

* Die vorliegenden Untersuchungen wurden zum größten Teil bereits während des Krieges durchgeführt. I. und II. Mitteilung s. Fußnote 1 und 2. III. Mitteilung: Mh. Chem. **80**, 135 (1949).

¹ Th. Kleinert, Cellulosechemie **18**, 115—118 (1940).

² Th. Kleinert, Brennstoff-Chem. **22**, 1—2 (1941).

³ U. S. A. Pat. 1750903; 2201797 und andere.

von 9,8% und einen Aschengehalt von 0,55%, Säurelignin II einen Wassergehalt von 10,1% und einen Aschengehalt von 0,54%. Es wurde die Aufnahme von Formaldehyd und Furfuraldehyd untersucht. Die Formaldehydlösungen wurden durch Verdünnen von frisch destillierter methylalkoholfreier Formaldehydlösung des Handels hergestellt, die Furfurollösungen durch Auflösen entsprechender Mengen frisch destillierten Furfuroles in destilliertem Wasser. Zu den Versuchen wurden je 100 ccm der verschieden stark verdünnten Lösungen auf je 5 g fein gepulvertes Lignin unter häufigem Umschütteln bis zum Eintritt des Gleichgewichtszustandes bei gewöhnlichen Temperaturen einwirken gelassen. Dann wurden die beiden Phasen durch Filtration getrennt und die Restflüssigkeiten auf ihren Aldehydgehalt untersucht. Die Bestimmung des Formaldehydgehaltes erfolgte jodometrisch⁴ mit alkalischer Jodlösung, die Bestimmung des Furfuroolgehaltes auf bromometrischem⁵ Wege. Die Untersuchungsergebnisse sind in den folgenden Tabellen angegeben. Es bedeuten:

- c Aldehydanfangskonzentration (Millimol pro 100 ccm).
- $c - x$ Gleichgewichts- oder Endkonzentration (Millimol pro 100 ccm).
- C_1 Aldehydgehalt in Millimol pro 100 g Lignin.
- Q Teilungskoeffizient, d. h. Quotient aus C_1 und $c - x$.

Tabelle I. Formaldehydaufnahme.

	c	$c - x$	x	C_1	Q
Lignin I	2,07	1,95	0,12	2,40	1,23
„ I	4,15	3,97	0,18	3,6	0,91
„ I	20,66	20,18	0,48	9,6	0,48
„ I	103,64	101,35	2,29	45,8	0,45
„ I	169,70	166,00	3,70	74,0	0,45
„ I	245,28	241,07	4,21	84,2	0,35
Lignin II	3,40	3,91	0,09	1,80	0,46
„ II	8,04	7,76	0,28	5,6	0,72
„ II	37,16	36,45	0,71	14,2	0,39
„ II	75,8	74,4	1,4	28,0	0,40
„ II	159,6	156,4	3,2	64,0	0,41

Wie die Untersuchungsergebnisse (Tabelle I) zeigen, sind bei der Formaldehydaufnahme von Säureligninen aus verdünnten wäßrigen Lösungen die Teilungskoeffizienten nur wenig von den Formaldehydkonzentrationen abhängig. Die Bedingungen der Adsorptionsgleichung werden nicht erfüllt; es können daher Adsorptionsvorgänge nur in einem geringen Maße vorliegen. Die Untersuchungen deuten darauf hin, daß bei der Formaldehydaufnahme von Säureligninen hauptsächlich Lösungsgleichgewichte auftreten. Die Adsorption geringfügiger Anteile polymeri-

⁴ E. Merck, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, S. 206. 1939.

⁵ Merkblatt 9 der Faserstoff-Analysenkommission des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure.

sierten Formaldehyds tritt demgegenüber zurück. Bei diesen Anteilen handelt es sich um niedere Glieder der Polyoxymethylendihydrate, die nach Untersuchungen von *H. Staudinger*⁶ und Mitarbeitern in wäßrigen Formaldehydlösungen enthalten sind. In den untersuchten, stark verdünnten Lösungen ist dieser Anteil jedoch zu vernachlässigen. Bei älteren Molekulargewichtsbestimmungen⁷ wäßriger Formaldehydlösungen wurden Werte gefunden, die nur wenig über dem Molekulargewicht von monomolekularem Formaldehyd liegen. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit kinetischen Untersuchungen⁸ über die beim Verdünnen von Formaldehydlösungen sich abspielenden Depolymerisationsvorgänge. Demzufolge ist in stark verdünnten wäßrigen Lösungen der Formaldehyd in monomolekularer Form vorhanden. Bei den vorliegenden Untersuchungen der Formaldehydaufnahme aus stark verdünnten Lösungen handelt es sich demnach um monomolekularen Aldehyd. Diese Aufnahme erfolgt nach obigen Befunden nach dem *Henry*schen Gesetz.

Wesentlich anders erfolgt die Aufnahme von Furfurol in stark verdünnten Lösungen (s. Tabelle 2).

Tabelle 2. Furfurolaufnahme.

	c	c - x	x	C ₁	Q	$\lg \frac{c-x}{100}$	$\lg \frac{x}{5}$
Lignin I	4,77	3,27	1,50	30,0	9,17	- 3,42	- 1,20
„ I	9,70	7,15	2,55	51,0	7,15	- 2,64	- 0,67
„ I	21,04	16,74	4,30	86,0	5,14	- 1,79	- 0,15
Lignin II	2,14	1,20	0,94	18,8	15,7	- 4,42	- 1,67
„ II	10,18	6,84	3,34	66,8	9,77	- 2,68	- 0,40
„ II	19,93	14,20	5,73	114,6	8,07	- 1,95	+ 0,14
„ II	40,00	29,40	10,60	212,0	7,21	- 1,22	+ 0,75

Wie die Tabellenwerte erkennen lassen, entspricht die Furfurolaufnahme von Säurelignin der Adsorptionsisotherme von *Freundlich*. Die Logarithmen der Gleichgewichtskonzentrationen und der Furfurolgehalt der Adsorptionsprodukte ergeben in Diagramme eingesetzt gerade Linien, wie es die Adsorptionsgleichung verlangt. Die Formaldehyd- und Furfurolaufnahme von isolierten Säureligninen aus wäßrigen Lösungen erfolgt demnach in verschiedener Weise. Dieses unterschiedliche Verhalten könnte durch die mit der Aldehydgruppe verbundene organische Rest-

⁶ *H. Staudinger, R. Signer, H. Johner, M. Luthy, W. Kern, D. Russidis* und *O. Schweitzer*, Liebigs Ann. Chem. **474**, 240 (1929).

⁷ *B. Tollens* und *F. Mayer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 1566, 3503 (1888). — *K. Kraut*, Liebigs Ann. Chem. **258**, 100 (1890). — *F. M. Litterscheid* und *K. Thimme*, Liebigs Ann. Chem. **334**, 7, 43 (1904).

⁸ *A. Skrabal* und *R. Leutner*, Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 235 (1937). — *M. Wadano, C. Trogus* und *K. Hess*, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 174 (1934).

gruppe, aber auch durch eine verschieden starke Beeinflussung der Aldehydgruppe durch das Lösungswasser bedingt sein. Die Bildung von Polyoxymethyldihydraten in wäßrigen Formaldehydlösungen läßt erkennen, daß zwischen der Aldehydgruppe des Formaldehyds und dem wäßrigen Anteil Wechselwirkungen bestehen, in deren Folge es zur Entwicklung einer Alkoholfunktion⁹ kommt. Letztere dürfte der Grund für das abweichende Verhalten des Formaldehyds sein, da eine ähnliche Beeinflussung der Aldehydgruppe beim wenig löslichen Furfuraldehyd nicht anzunehmen ist.

Zusammenfassung.

Die Formaldehyd- und Furfurolaufnahme von isolierten Säureligninen aus verdünnten wäßrigen Lösungen erfolgt in verschiedener Weise, und zwar entspricht erstere annähernd Lösungsgleichgewichten (*Henry'sches Gesetz*), letztere dagegen reinen Adsorptionsgleichgewichten.

Richtungsabhängige UV-Absorption und Chromophore in höher orientiertem* Seidenfibroin.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

E. Schauenstein, J. O. Fixl und O. Kratky.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 27. Dez. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jan. 1949.)

Mißt man das ultraviolette Absorptionsspektrum von Seidenfibroin, das dem Spinnschlauch spinnreifer Raupen entnommen und noch im nativen Zustand mittels eines Gefriermikrotoms in 4μ dicke Blättchen geschnitten wurde, so erhält man eine Bande, die mit dem u. a. von *Holiday*¹ gemessenen Lösungsspektrum des Tyrosins bei $p_H = 8,8$ quantitativ übereinstimmt. Eine Messung des p_H -Wertes der Hämolymphe der Raupe unter Stickstoff mittels Glaselektrode und Ultra-Jonograph ergab den Wert von $p_H = 8,7$.

Es absorbiert somit im Spektrum des Seidenfibroins im Gebiet zwischen 3200 bis 4500 mm^{-1} praktisch nur der Tyrosinchromophor, dessen Absorption durch die Peptidbindung in keiner Weise beeinflusst wird. Wie bei Aktomyosin² können demnach auch beim Seidenfibroin die Angaben

⁹ *H. Staudinger*, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, S. 248 und 235. Berlin: Springer-Verlag. 1932.

* Unter „höherer Orientierung“ ist eine Ausrichtung der Mizellen nach Längsachse und Querdimensionen gemeint (*Kratky* und *Kuriyama*⁵).

¹ *E. R. Holiday*, *Biochem. J.* **30**, 1803 (1936).

² *E. Schauenstein* und *E. Treiber*, *J. Polymer Science* (im Druck).