

3. Das Dipolmoment des *Chlorex*-Einzelmoleküls errechnet sich bei 20° C zu 2,47 (*Debye*) in n-Oktan und 2,60 (*Debye*) in i-Oktan.

4. Die Zustandsdiagramme beider Systeme sind sehr ähnlich und zeigen tiefe, fast über den gesamten Konzentrationsbereich laufende Zonen beschränkter Mischbarkeit. Die KLT des *Chlorex*-n-Oktansystems liegt bei + 19,7° C, die des i-Oktansystems bei + 18,2° C. Für die Schmelzwärme von *Chlorex* finden wir als Mittelwert 2070 cal/Mol.

Herrn Prof. *L. Ebert* haben wir für wertvolle Ratschläge zur Abfassung dieser Arbeit zu danken.

Formaldehyd als Produkt der kalkalkalischen Spaltung von Ligninsulfosäure.

(Kurze Mitteilung.)

Von

Th. Kleinert.

Aus der Lenzinger Zellwolle- und Papierfabrik A.-G., Lenzing, O.-Ö.

(Eingelangt am 23. Juni 1949. Vorzulegen in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit berichtet *K. Kratzl*,¹ daß bei der alkalischen Hydrolyse von Ligninsulfosäure als Spaltprodukt Formaldehyd gefunden wurde, nachdem bereits in einer früheren Arbeit² von dem gleichen Autor als Hydrolysenprodukte Acetaldehyd und Vanillin nachgewiesen worden waren.

Im folgenden sollen in Kürze Beobachtungen mitgeteilt werden, die bei einer Nacharbeitung³ der Wärme-Druckfällung von Sulfitablaugen mittels Ätzkalk gemäß der altbekannten Arbeitsweise von *Drewsen*⁴ gemacht worden sind. Bei diesem Verfahren werden Sulfitablaugen mit überschüssigem Ätzkalk versetzt und einer Druckerhitzung auf Temperaturen über 100° C unterzogen. Die Ausfällung der Lignin-substanzen erfolgt in Form unlöslicher Kalkverbindungen⁵ unter gleichzeitiger partieller Abspaltung von gebundener schwefeliger Säure, die sich dann als Calciummonosulfit in den Niederschlägen vorfindet. Bei

¹ *K. Kratzl*, Mh. Chem. **80**, 314 (1949).

² *K. Kratzl*, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 143 (1948); Mh. Chem. **78**, 173 (1948).

³ Eine genaue Beschreibung der in den Jahren 1940 bis 1942 in Temperaturgebieten von 100 bis 350° C durchgeführten Versuche wird in einer späteren Mitteilung erfolgen.

⁴ *V. B. Drewsen*, D. R. P. 67 889 (1891).

⁵ Siehe auch Schwz. P. 237399 und Österr. P. 162602.

dreistündiger Erhitzung auf 150° C werden etwa 70% der gesamten organischen Ablaugensubstanz gefällt, wobei gleichzeitig der Schwefelgehalt, bezogen auf die aschenfrei gedachte organische Substanz, auf etwa 1,2%, das heißt auf annähernd ein Fünftel des Schwefelgehaltes der ursprünglichen Ligninsulfosäure zurückgeht. Kalkfällungsprodukte, die im Temperaturgebiet von 100 bis 150° C hergestellt wurden und zufolge geringer restlicher Anteile von freiem Ätzkalk p_{H} -Werte von etwa 12 zeigten, wurden von der restlichen Flüssigkeit abfiltriert und im wasserhaltigen Zustand (etwa 50% Wassergehalt) in luftgefüllten Glasgefäßen bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Nach wenigen Tagen zeigte sich eine zunehmende Bildung von Formaldehyd. Der Gefäßinhalt wurde nach verschiedener Lagerungsdauer mit dest. Wasser gut durchgemischt und die Flüssigkeit anschließend abfiltriert. Im Filtrat konnte der gebildete Formaldehyd sowohl mit Dimedon, als auch mit Chromotropsäure⁶ nachgewiesen bzw. bestimmt werden. Formaldehydfrei gewaschene Niederschläge gaben bei weiterer Lagerung abermals, wenn auch im geringeren Ausmaße, Formaldehydabspaltung. Die Gesamtmenge des abspaltbaren Formaldehyds zeigte sich von der Temperatur und Dauer des Sulfitablaugenfällung abhängig.

Zur Prüfung der Frage, ob die Formaldehydabspaltung tatsächlich auf die Ligninsubstanzen zurückgeht, wurden in weiteren Versuchen die Ligninsulfosäuren aus technischen Sulfitablaugen mit Chinolin gefällt, die Ligninsulfosäuren isoliert und die gereinigten Produkte der Kalkdruckfällung unterworfen. Es ergaben sich die gleichen Befunde wie bei der Kalkdruckfällung der Sulfitablaugen. Neben der Formaldehydabspaltung wurde bei einer Lagerung der wasserhaltigen Fällungsprodukte bei gewöhnlicher Temperatur keine wesentliche Bildung von Acetaldehyd oder Vanillin beobachtet. Vanillinbildung trat jedoch stets auf, wenn die Kalkfällungsprodukte von Ligninsulfosäuren im trockenen Zustand an der Luft gelagert wurden. Bildung geringer Vanillinmengen wurde ferner beobachtet, wenn Kalkfällungsprodukte von Ligninsulfosäuren, die bei längerer Lagerung im wasserhaltigen Zustand die Hauptmenge ihres Formaldehydes abgegeben hatten, anschließend im getrockneten Zustand der Einwirkung von Luftsauerstoff ausgesetzt wurden. Die Aufeinanderfolge von Formaldehydabspaltung und Vanillinbildung läßt die Frage offen, ob diese Erscheinungen auf einen gleichartigen Seitenkettenbau und verschiedenen Mechanismus der Spaltungsreaktion oder aber auf Unterschiede in der Struktur der Seitenkette zurückgehen.

Werden Kalkligninfällungen im frischen Zustand einer Oxydation, z. B. mit Wasserstoffsuperoxyd unterworfen, dann spalten sie bei der

⁶ *Th. Kleinert und E. SrepeI, Mikrochem. 33, 328 (1948).*

Lagerung im feuchten Zustand bei Gegenwart von freiem Ätzkalk keinen oder nur sehr wenig Formaldehyd ab. Dieser Befund spricht für die Auffassung von *K. Freudenberg*⁷ und *E. Plankenhorn*, derzufolge der aus Lignin abspaltbare Formaldehyd einer endständigen Carbinolgruppe der Seitenkette entstammt.

⁷ *K. Freudenberg* und *E. Plankenhorn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **80**, 149 (1947).