

Zur Kenntnis des Alkalilignins.

(Kurze Mitteilung.)

Von

V. Prey, E. Waldmann und F. Stiglbanner.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. Juli 1953. Vorzulegen in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Der Einfluß des Hemizellulosegehaltes von Buchenholz oder Halbstoffen daraus auf den Anfall an Alkalilignin beim alkalischen Holzaufschluß wird untersucht. Die so gewonnenen Alkalilignine werden durch Molekulargewicht, Methoxylgehalt und Gehalt an freien OH-Gruppen charakterisiert.

Im Zuge unserer Untersuchungen über Buchenholzhemizellulosen mußten wir uns auch zwangsläufig mit dem bei den alkalischen Aufschlüssen von Buchenholz anfallenden Alkalilignin befassen.

Wir haben aus Buchenholz durch milde alkalische Behandlung bei Temp. bis höchstens 100° die Hemizellulosen A bzw. A + B bzw. A + B + C¹ entfernt und die so erhaltenen Halbstoffe, die wir HSA bzw. HSB bzw. HSC nannten, einem neuerlichen alkalischen Holzaufschluß bei 160° unterworfen und die dabei anfallenden Alkalilignine näher untersucht. Wir trennten das jeweils gewonnene Alkalilignin nach *M. Metha*² in einen alkohollöslichen und einen alkoholunlöslichen Teil. Von ersterem bestimmten wir den Methoxylgehalt³, den Gehalt an freien OH-Gruppen⁴ und das mittlere Molekulargewicht⁵; von letzterem Methoxyl und freie OH-Gruppen. Dabei ergab sich die überraschende Tatsache, daß die Ausbeute an alkohollöslichem Lignin nur wenig von dem Hemizellulosegehalt des Halbstoffes abhängig ist. Bei den Alkaliligninen, die aus HSA und HSB gewonnen wurden, änderte sich der Methoxylgehalt, das Molgewicht und der Gehalt an freien OH-Gruppen gegenüber Alkalilignin, das aus Buchenholz gewonnen war, nur wenig. Erst das Lignin aus HSC gewonnen, einem Halbstoff aus dem auch die sogenannten schwerlöslichen Hemizellulosen entfernt waren, ergab ein

¹ V. Prey, E. Waldmann und W. Krzandalsky, Mh. Chem. 84, (1953), im Druck.

² M. M. Metha, Biochemic. J. 19, 958 (1925).

³ A. Kirpal und Th. Bühn, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 1084 (1914); Mh. Chem. 38, 853 (1915).

⁴ A. Verley und F. Bölsing, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 3354 (1901) mod. von F. E. Brauns, The Chemistry of Lignin, S. 246.

⁵ Kryoskopisch in Dioxan.

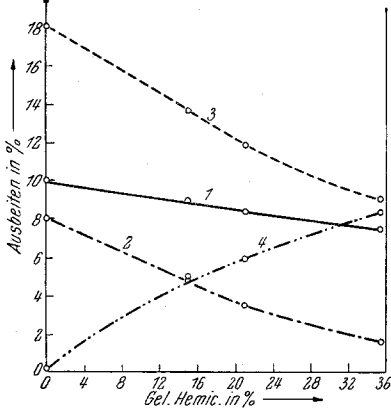


Abb. 1. Ligninausbeuten in %, bezogen auf Holz gegen % aus dem Holz gelöster Hemizellulosen: 1: alkohollösl. Lignin; 2: alkoholunlösl. Lignin; 3: Gesamtlignin; 4: Ligninverlust.

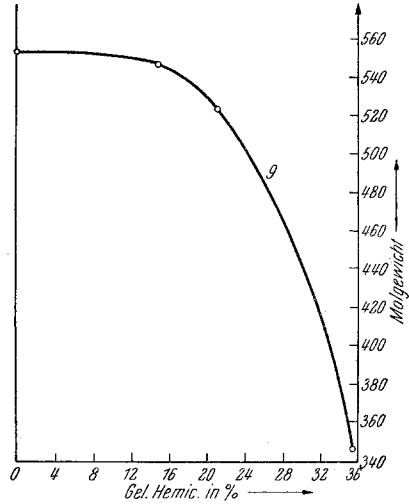


Abb. 2. Molekulargewichte des alkohollösl. Lignins, bezogen auf die aus dem Holz gelösten Hemizellulosen in %: 9: alkohollösl. Lignin.

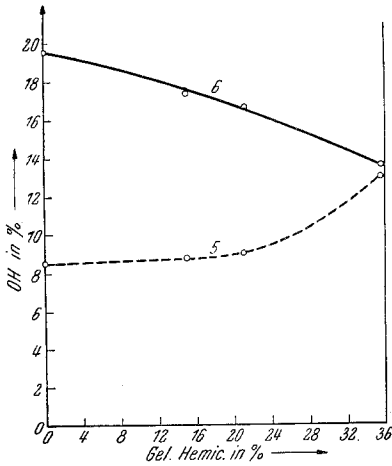


Abb. 3. Gehalt der Lignine an freien OH-Gruppen, bezogen auf die aus dem Holz gelösten Hemizellulosen in %: 5: alkohollösl. Lignin; 6: alkoholunlösl. Lignin.

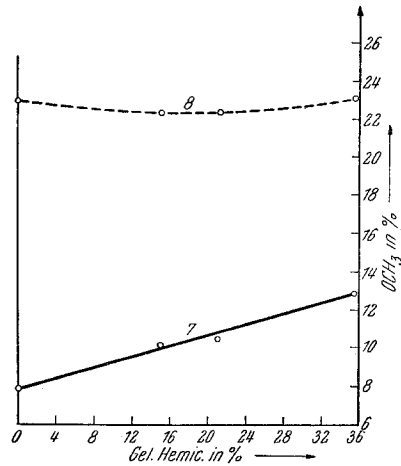


Abb. 4. Gehalt der Lignine an freien OCH₃-Gruppen, bezogen auf die aus dem Holz gelösten Hemizellulosen in %: 7: alkoholunlösl. Lignin; 8: alkohollösl. Lignin.

bedeutend niedrigeres Molekulargewicht, gleichzeitig war der Gehalt an freien OH-Gruppen merklich angestiegen.

Im Gegensatz dazu nimmt die Ausbeute an alkoholunlöslichem Lignin mit abnehmendem Hemizellulosegehalt des eingesetzten Halbstoffes stark ab. Auch die freien OH-Gruppen gehen zurück und der Methoxylgehalt steigt langsam, aber stetig an. Die Ausbeute an alkoholunlöslichem Lignin aus HSC sinkt auf 1,5% ab. Abb. 1, 2, 3, 4.

Papierchromatographische Untersuchungen der Hydrolysate in alkohollöslichem und alkoholunlöslichem Lignin ergaben für letzteres die Anwesenheit größerer Mengen von Substanzen mit dem R_F -Wert von Xylose und Glukose, während aus alkohollöslichem Lignin nur mehr Spuren von Substanzen mit dem R_F -Wert von Xylose und Glukose vorhanden waren. Diese Spuren waren nicht mit Sicherheit auswertbar.

Übersicht über die durch Druckkochung bei 160° C mit n NaOH innerhalb einer Stunde erhaltenen Lignine.

Dargestellt aus	Ligninausbeute in % bezogen auf Holz	OCH ₃ in %	OH in %	MG
Alkohollösliches Lignin.				
Holz	10,0	23,0	8,5	552
HSA	8,8	22,3	8,8	546
HSB	8,3	20,3	9,0	523
HSC	7,4	23,2	12,9	347
Alkoholunlösliches Lignin.				
Holz	8,0	7,9	19,5	—
HSA	4,8	11,6	17,3	—
HSB	3,5	10,4	16,6	—
HSC	1,6	12,9	13,6	—

Ligninbilanz.

Dargestellt aus	Ligningehalt des einges. Stoffes in %	Gesamtlig- ninausbeute bezogen auf Holz in %	Ligningehalt des Rückstandes in %	Ligninverlust bezogen auf Holz in %
Holz	22,1	18,0	4,0	0,1
HSA	25,1	13,6	3,6	4,9
HSB	26,4	11,8	4,4	5,9
HSC	27,3	9,0	4,8	8,3

Aus 100 g Holz entstehen nach Behandeln mit 4%iger NaOH während 48 Stunden 85 g HSA; nach Behandeln mit 24%iger NaOH während 48 Stunden 78,8 g HSB; nach 2stündigem Kochen mit 8%iger NaOH 64,5 g HSC.

Aus den durchgeführten Versuchen geht hervor, daß der Anfall an Alkalilignin beim alkalischen Aufschluß von Buchenholz stark von dem Hemizellulosegehalt des eingesetzten Holzes oder Halbstoffes abhängig ist.

Dagegen ist die Ausbeute an alkohollöslichem, niedrigmolekularem Lignin nahezu konstant und vom Hemizellulosegehalt des Ausgangsstoffes unabhängig.

Der alkohollösliche Anteil des Alkalilignins geht auf einen Bruchteil des ursprünglichen Gehaltes zurück, wenn vor der Gewinnung des Alkalilignins die Hemizellulosen in schonender Weise aus dem Holz entfernt werden.

Die Versuchsergebnisse machen es wahrscheinlich, daß der alkohollösliche Anteil des technischen Alkalilignins aus Buchenholz während des alkalischen Aufschlusses aus den Hemizellulosen entsteht.

Wir setzen unsere Untersuchungen fort.