

Zur Kenntnis des alkalischen Zuckerabbaues.

VI. Mitteilung.

Vorläufige Mitteilung über den alkalischen Abbau von Hemizellulosen*.

Von

V. Prey, E. Waldmann, W. Krzandalsky und H. Swoboda.

Aus dem Institut für Organische Chemie an der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 5. Dez. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dez. 1952.)

Unter Bedingungen des alkalischen Holzaufschlusses wird untersucht, welchen Anteil die einzelnen Holzbestandteile, besonders aber die Hemizellulosen, an der Bildung der dabei entstehenden sauren Endprodukte haben. Aus den Versuchen geht hervor, daß die Hemizellulosen durch ihre unter diesen Bedingungen gebildeten Abbauprodukte die qualitative und quantitative Zusammensetzung der anfallenden Ablaugen wesentlich beeinflussen.

Beim alkalischen Abbau der Glucose¹ entstehen letzten Endes als definierte Verbindungen flüchtige Säuren, Milchsäure, höhere Oxysäuren und Lactone. Dieselben Stoffe findet man auch in den Schwarzlaugen², die beim alkalischen Holzaufschluß zur Gewinnung von Natronzellstoff anfallen.

Da die Hemizellulosen einen namhaften Anteil des Holzes bilden und zum größten Teil unter den Aufschlußbedingungen in Lösung gehen, müssen sie auch zur Bildung der eben erwähnten Substanzen beitragen.

* Diese Arbeit gehört zu einem größeren Forschungsprogramm, für dessen Durchführung die Österreichische Gesellschaft für Holzforschung die finanziellen Mittel bereitstellte, wofür wir bestens danken.

¹ J. U. Nef, Ann. Chem. **357**, 294 (1907); **376**, 1 (1910); **403**, 204 (1913). — W. L. Evans und Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. **47**, 3085, 3098, 3102 (1925); **48**, 2665 (1926); **52**, 3680 (1930); **53**, 4384 (1931).

² E. Hegglund, Holzchemie (1939). — E. L. Rinman, Papierfabrikant **10**, 39, 101 (1912); Svensk Kem. Tidskr. **23**, 163 (1911).

Unter den sauren Hydrolysaten der Hemizellulosen von Harthölzern^{3,4} werden immer, wenn auch in wechselnder Menge, Xylose, Methylglucuronsäure und etwas Glucose gefunden, so daß aus diesen Verbindungen der Aufbau der Hemizellulosen gesichert erscheint. Da auch der Polymerisationsgrad der einzelnen Bausteine durch zahlreiche Arbeiten⁵ erhärtet ist, scheinen die Hemizellulosen von Harthölzern im allgemeinen so gebaut zu sein, daß 7 bis 19 Xylosereste glykosidisch mit einem Molekül Uronsäure über deren Carbonylgruppe verknüpft und durch Esterbindung mit Hilfe der Carboxylgruppe der Uronsäure an den anderen Holzbestandteilen verankert sind^{3,4}.

Um zu sehen, in welchem Ausmaße die einzelnen Holzbestandteile, besonders aber die Hemizellulosen, an der Bildung der eingangs erwähnten Endprodukte beteiligt sind, wurden Holz bzw. α -Zellulose, Hemizellulose und Lignin einerseits einer Wasserdampfdestillation im alkalischen Medium unterworfen, andererseits unter den Bedingungen des alkalischen Holzaufschlusses behandelt.

Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, daß die Kohlenhydrate des Holzes sowohl im Verband als Holz als auch einzeln einen ähnlichen Abbau erleiden wie die Glucose; in ihren Wasserdampfdestillaten aus alkalischem Medium wurde Acetol nachgewiesen und quantitativ erfaßt. In den Ablaugen sowohl nach der Wasserdampfdestillation (Tabelle 1) als auch nach der Kochung bei 160° (Tabelle 2) konnten, wie erwartet, größere Mengen flüchtiger und nicht flüchtiger Säuren festgestellt werden (als Gesamtsäuren bezeichnen wir vorläufig alle alkalibindenden Stoffe).

Im Falle der Hemizellulosen (siehe Tabellen 1 und 2) sind die gebildeten Säuremengen in den Ablaugen nach der Kochung bei 160° gegenüber den bei 100° gefundenen rund verdoppelt.

Da aus den orientierenden Vorversuchen hervorgeht, daß die Hemizellulosen durch ihre Abbauprodukte die qualitative und quantitative Zusammensetzung der beim alkalischen Holzaufschluß anfallenden Ablaugen wesentlich beeinflussen, setzen wir unsere Untersuchungen über den alkalischen Abbau der Hemizellulosen unter verschiedenen Bedingungen, wie wechselndes pH, Temperatur, Zeit usw. fort, und werden

³ M. H. O. Dwyer, *Biochemic. J.* **20**, 656 (1926). — H. Pringsheim, K. Weinreb und E. Kasten, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **61**, 2025 (1923). — G. Jayme, *Cellulosechem.* **20**, 43 (1942). — L. E. Wise, M. Murphy und A. A. D'Addieco, *Paper Trade J.* **122**, 35 (1946). — R. L. Mitchell und G. Rütter, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 1958 (1940).

⁴ R. J. McIlroy, C. S. Holmes und R. P. Mauger, *J. Chem. Soc. London* **1945**, 796. — E. Anderson, R. B. Kastner und M. G. Seeley, *J. Biol. Chem.* **144**, 767 (1942). — E. L. Hirst, *J. Chem. Soc. London* **1942**, 70.

⁵ E. Husemann, *J. prakt. Chem.* (2) **155**, 13 (1940). — F. Klages und R. Mauerbrecher, *Ann. Chem.* **535**, 175 (1938). — F. Klages und R. Niemann, *ebenda* **523**, 224 (1936).

Tabelle I.

Versuchs-Nr.	Eingesetzte Substanz (g)	Gelöste Anteile in % der eingesetzten Substanz	Wieder fällbare Anteile in % der eingesetzten Substanz		Nicht wieder fällbare Anteile in % der eingesetzten Substanz	Gesamtsäuren in cem n/10 HCl pro 1 g eingesetzte Substanz (pro 1 g gelöste Anteile) [pro 1 g nicht wieder fällbare Anteile]	Flüchtige Säuren in cem n/10 HCl pro 1 g eingesetzte Substanz (pro 1 g gelöste Anteile) [pro 1 g nicht wieder fällbare Anteile]	Flüchtige Neutralstoffe in cem n/10 Jodlösung pro 1 g eingesetzte Substanz (pro 1 g gelöste Anteile) [pro 1 g nicht wieder fällbare Anteile]
			Hemi-zellulosen	Lignin				
H III W	Buchenholz (6,02)	23,5	5,0	2,8	15,7	22,4 (95,3) [142,6]	—	0,9 (3,7) [5,6]
H IV W	Buchenholz (5,45)	23,4	3,42	3,36	16,6	24,56 (104,9) [147,8]	9,16 (39,1) [55,1]	1,28 (5,6) [7,5]
He II W	Hemizellulose, Buche (1,23)	100	23,8	—	76,2	47,1 (47,1) [61,8]	8,1 (8,1) [10,8]	15,4 (15,4) [21,0]
He III W	Hemizellulose, Buche (1,24)	100	27,4	—	72,6	43,2 (43,2) [59,5]	9,8 (9,8) [13,5]	13,7 (13,7) [18,7]
	α -Cellulose, Stroh (1,82)	2,7	—	—	2,7	—	—	—
	Lignin Stroh (2,8)	100	—	73	27	17,8 (17,8) [66,1]	1,8 (1,8) [6,6]	0
	Stroh (5,5)	46,2	12,5	15,7	28	18,1 (39,3) [69,8]	4,36 (9,4) [16,7]	0,66 (1,4) [2,5]

darüber, wie über die nähere Untersuchung der dabei entstandenen Spaltstücke in nächster Zeit berichten.

Tabelle 2.

Versuchs-Nr.	Eingesetzte Substanz (g)	Gelöste Anteile in % der eingesetzten Substanz	Wieder fällbare Anteile in % der eingesetzten Substanz		Nicht wieder fällbare Anteile in % der eingesetzten Substanz	Gesamtsäuren in cem n/10 HCl pro 1 g eingesetzte Substanz (pro 1 g gelöste Anteile) [pro 1 g nicht wieder fällbare Anteile]	Flüchtige Säuren in cem n/10 HCl pro 1 g eingesetzte Substanz (pro 1 g gelöste Anteile) [pro 1 g nicht wieder fällbare Anteile]	Flüchtige Neutralstoffe in cem n/10 Jodlösung pro 1 g eingesetzte Substanz (pro 1 g gelöste Anteile) [pro 1 g nicht wieder fällbare Anteile]
			Hemizellulosen	Lignin				
H III A	Buchenholz (5,9)	63,2	8,1	10,5	44,5	45,6 (71,8) [102,6]	8,8 (13,9) [19,7]	+
H IV A	Buchenholz (5,3)	64,2	6,5	12,9	44,9	45,3 (70,4) [100,9]	9,15 (14,2) [20,3]	+
He III A	Hemizellulose Buche (1,19)	100	17,1	—	82,9	104 (104) [125,5]	12,2 (12,2) [14,6]	+
He IV A	Hemizellulose Buche (1,31)	100	17,1	—	82,9	81,5 (81,5) [98,5]	7,6 (7,6) [9,2]	+
He V A	Hemizellulose Buche (1,24)	100	17,5	—	82,5	103 (103) [133,2]	13,0 (13,0) [15,6]	+
	Lignin Stroh 4,37	100	—	54,0	46,0	16,0 (16,0) [35,0]	3,9 (3,9) [8,5]	—
	α -Cellulose Stroh 3,65	19,4	—	—	19,4	30,0 (159,4) [159,4]	3,27 (17,3) [17,3]	+
	Stroh 5,5	67	7,4	7,8	51,8	54,5 (81,5) [105]	7,5 (11,1) [14,4]	+

Experimenteller Teil.

Destillationsversuche (100° C, Tabelle 1).

Als Destillationsapparatur diente ein 250-ccm-Rundkolben mit einem Aufsatz, der einerseits ein Destillationsrohr hatte, andererseits einen Tropftrichter. Eingesetzt wurde jeweils die zu untersuchende Substanz (zirka 2 bis 6 g) und 100 ccm n/2 NaOH. Die Destillation wurde unter Konstanthalten des Volumens 6 Stdn. durchgeführt, wobei zirka 150 ccm Destillat übergingen. Die Bestimmung der flüchtigen Substanzen im Destillat und die Aufarbeitung des Kolbenrückstandes erfolgte wie unten beschrieben.

Autoklavenversuche (160° C, 4 atü, Tabelle 2).

In einem 2-l-Autoklaven mit Thermometerstutzen und Manometer wurde in einem Stahleinsatz von 250 ccm jeweils 2 bis 6 g Substanz und 200 ccm 2 n NaOH auf 160° erhitzt und 3 Stdn. auf dieser Temp. belassen. Nach dem Abkühlen wurde wieder wie unten beschrieben aufgearbeitet.

Charakterisierung des eingesetzten Versuchsmaterials.

Buchenholz: Für die Aufschlüsse dienten zuerst Buchenholzhackspäne mit einer Spanlänge von zirka 5 cm. Diese Größe wurde gewählt, um den in der Praxis herrschenden Bedingungen zu entsprechen, hatte jedoch den Nachteil eines ungleichmäßigen Angriffes auf die Schnitzel. Für spätere Aufschlüsse wurde Buchenholzmehl eingesetzt, wobei sich zeigte, daß die Filtration große Schwierigkeiten bereitete und eine vollständige Klärung der Lauge nicht erreicht werden konnte. Für die endliche Durchführung verwendeten wir Buchenholzspäne von zirka 3 mm Länge.

Ligningehalt⁶: 23,75%; Pentosangehalt⁷: 26,2%.

Hemizellulose: In einem Leinensack eingefüllte Buchenholzspäne wurden zuerst im Extraktor mit einem Alkohol-Benzol-Gemisch 1 : 1 zirka 5 Stdn. lang extrahiert und das in den Spänen zurückgehaltene Lösungsmittel durch Wasserdampf ausgeblasen, wobei eine große Menge Alkohol-Benzolgemisch zurückgewonnen werden konnte. Die so vorextrahierten Schnitzel wurden dann mit 4%iger NaOH bei Zimmertemp. 48 Stdn. lang stengelassen, dann die über Glaswolle filtrierte Lauge in einem Umlaufverdampfer zu Sirupkonsistenz eingedampft. Die Fällung geschah durch Einfließenlassen dieses Sirups in ein gekühltes Alkohol-Salzsäure-Gemisch, das die zur Neutralisation theoretisch notwendige Menge HCl und soviel Alkohol enthielt, daß dieser zu Ende der Fällung noch 60%ig war. Die Hemizellulosen fielen dabei in faseriger Form aus, wurden nach dem Abnutschen mehrmals mit Alkohol aufgeschlämmt, bis dieser farblos abließ. Nach gutem Auspressen des Alkohols wurden sie 3 Tage lang im Vakuumtrockenschrank bei 70°/200 mm getrocknet.

Lignin: 1 kg gehacktes Stroh wurde mit einer Lösung von 60 g Ätznatron in 1800 ccm Alkohol und 1200 ccm Wasser 2 Tage lang in einem verschlossenen Gefäß bei Zimmertemp. stengelassen, dann mit 3 l Wasser verdünnt und durch ein Faltenfilter unter Stickstoffatmosphäre filtriert. Das Filtrat wurde im Vak. eingedampft, mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag durch ein Faltenfilter filtriert und mit Wasser gewaschen, dann nochmals in Alkohol

⁶ F A K Normenblätter, Merkblatt 9.

⁷ Chem. Techn. Untersuchungsmethoden f. d. Zellstoff- u. Papierfabrikation, E. Merck, Darmstadt 1942, S. 14.

gelöst und im Vak. eingedampft. Das so erhaltene Lignin bei 50°/100 mm 10 Stdn. lang getrocknet, war ein in Soda und Alkalien lösliches gelbbraunes Pulver.

Alphazellulose: Diese wurde aus Strohzellstoff nach der Normalmethode zur Bestimmung der Alphazellulose hergestellt⁸.

Die Aufarbeitung der alkalischen Kochlaugen.

In den Kochlaugen wurden jeweils nach Abfiltrieren der ungelösten Anteile in aliquoten Teilen die fällbaren Hemizellulosen, Lignin, die Summe der Säuren und die flüchtigen Säuren bestimmt. Andere flüchtige Substanzen wurden bei den Destillationsversuchen im Destillat nachgewiesen, bei den Autoklavenversuchen nach der Wasserdampfdestillation eines aliquoten Teiles der noch alkalischen Kochlauge.

Bestimmung der wasserdampfllüchtigen, nicht sauren Substanzen: Auf die bei den Wasserdampfdestillationen im alkalischen Medium flüchtigen Substanzen, wie Acetol und Methylglyoxal, wurden mittels *Baulisch-Reaktion*⁹ bzw. mit m-Nitrobenzhydrazid¹⁰ geprüft, Acetol nachgewiesen und durch Jodoformtitration¹¹ quantitativ bestimmt.

*Bestimmung der flüchtigen Säuren*¹²: Die Kochlauge wurde mit der berechneten Menge Phosphorsäure versetzt und destilliert. Versuche, neben der Essigsäure auch die Ameisensäure zu bestimmen, ergaben so geringe Anteile Ameisensäure, daß die Berechnung der flüchtigen Säuren nur als Essigsäure erfolgte.

Bestimmung der Gesamtsäuren: Dazu wird die Kochlauge mit n/10 HCl potentiometrisch titriert. Der Gesamtsäuregehalt ergibt sich aus der Differenz der Titrationsergebnisse vor und nach dem Aufschluß. Diese Bestimmung wurde zuerst durch Vorversuche an Modellgemischen aus Essigsäure, Milchsäure, Glycerinsäure und Kohlensäure bei verschieden großem Überschuß an freier NaOH überprüft.

Bestimmung der Hemizellulosen: Die Fällung der Hemizellulosen wurde mit einem Gemisch von Alkohol und HCl durchgeführt, und zwar so, wie oben bei der Gewinnung der Hemizellulosen beschrieben. Dabei blieb das Lignin in Lösung, die Hemizellulosen fielen quantitativ und in leicht filtrierbarer Form aus. Die abgenutzten Hemizellulosen wurden zuerst mit wäßr. Alkohol, später mit reinem Alkohol gewaschen, bis das Filtrat farblos blieb und bei 105° C im Trockenschrank getrocknet.

Bestimmung des Lignins: Bei Aufschlüssen, in denen keine Hemizellulosen in der Kochlauge vorhanden waren, erfolgte die Fällung des Lignins durch HCl. Es resultierte ein voluminöser, flockiger Niederschlag, der durch ein Faltenfilter abfiltriert wurde. Der Filtrückstand wurde mit Wasser gewaschen, bis dieses nur mehr hellgelb ablief. Das gefällte und gewaschene Lignin ergab, im Vakuumtrockenschrank bei 80° C getrocknet, ein gelbes Pulver. Bei Aufschlüssen, bei denen auch Hemizellulosen in den Kochlaugen vorhanden waren, wurde das Lignin aus dem alkohol. Filtrat der Hemizellulosenfällung durch Abdampfen des Alkohols gewonnen, dabei fiel der wasserunlösliche Teil des Lignins aus.

⁸ F A K Merkblatt Nr. 7, Papierfabrikant 1934, S. 521.

⁹ Biochem. Z. 89, 279 (1918).

¹⁰ H. A. Spoehr und H. Strain, J. Biol. Chem. 89, 503 (1930).

¹¹ Z. analyt. Chem. 74, 28 (1928).

¹² W. L. Evans und Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 48, 2703 (1926).