

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 41–48

Aufsatzteil

11. Februar 1919

## Untersuchungen über das Lignin des Holzes.

### I. Die trockene Destillation des Lignins.

Von EMIL HEUSER und CARL SKIÖLDEBRAND.

Eingeg. 21./10. 1918.

Über die Destillation des Holzes gibt es zahlreiche wissenschaftliche und technische Abhandlungen. Von der ersten Art seien die neueren Untersuchungen von Klason<sup>1)</sup> und die von Büttner und Wislicenus<sup>2)</sup> erwähnt. Klason studierte auch die trockene Destillation der Cellulose<sup>3)</sup>. Dagegen ist eine Untersuchung der trockenen Destillation des Lignins bisher nicht veröffentlicht worden.

Zu dem Lignin, von dessen möglicher Bildung und Zusammensetzung später näher die Rede sein soll, kann man auf verschiedene Weise gelangen, etwa wie Klason<sup>4)</sup> durch Gewinnung des ligninsulfosauren Bariumsulfates aus der Sulfita- oder, wie J. König<sup>5)</sup>, durch Behandeln des Holzes mit 70% iger Schwefelsäure. Eine glattere Abscheidung und reichere Ausbeute verspricht jedoch die Anwendung des Verfahrens von Willstätter und Zechmeister<sup>6)</sup>, wonach Holz mit hochkonzentrierter Salzsäure in der Kälte behandelt wird. Hierbei löst sich die Cellulose, in Traubenzucker übergehend, vollständig auf, während das Lignin in einer Ausbeute von 30% des angewandten Holzes zurückbleibt. Ob bei diesem Vorgang das Lignin des Holzes als solches unverändert bleibt, muß vorläufig noch dahingestellt bleiben. In Anbetracht des noch bisweilen unterschiedlichen Verhaltens, welches das Lignin im Holze und in der herausgelösten Form zeigt, ist dies immerhin wahrscheinlich. Weitgehend dürfte diese Veränderung, die man sich als Spaltung einer chemischen Lignin-Celluloseverbindung vorstellen könnte, jedoch nicht sein, da beide Formen des Lignins doch auch wieder große Ähnlichkeit in ihrem chemischen Verhalten zeigen. Auch erklärt diese Annahme dadurch eine Stütze, daß die Ausbeute nach dem Willstätterschen Verfahren der Angabe sehr nahe kommt, welche Klason auf Grund theoretischer Erörterungen über den Gehalt des Holzes an Lignin macht. Er gibt diesen Anteil zu 29% an.

Zur Darstellung des Lignins gingen wir von Fichtenholzsägemehl aus und ermittelten zunächst dessen Zusammensetzung. Wir erhielten folgende Werte:

Wasser	Asche	Ätherextrakt	Cellulose
14,05%	0,36%	0,88%	53,80%.

Es schien geboten, das Sägemehl vor der Behandlung mit Salzsäure zu entharzen. Zu diesem Zweck wurde eine größere Menge mit Äther unter Rückfluß behandelt. Nach der Extraktion besaß das Sägemehl einen Trockengehalt von 91,40%.

Zur Bereitung der hochkonzentrierten Salzsäure verfahren wir nach dem Vorschlage von Willstätter und Zechmeister, indem wir in die konzentrierte 37% ige Säure des Handels unter guter Kühlung trockenen Chlorwasserstoff einleiteten so lange, bis die Säure 42% ige war. Mit dieser Säure wurde das Sägemehl behandelt.

Durch den geringen Wassergehalt des Holzes wurde die Konzentration der Salzsäure von 42% nur auf 41,70% herabgedrückt. Die Reaktionsgefäße blieben unter öfterem Umschütteln mehrere Tage am kühlen Orte stehen, bis dem Augenschein nach alle Cellulose gelöst war. Darauf wurde die Masse stark mit Wasser verdünnt und filtriert. Der Ligninrückstand wurde mit heißem und kaltem Wasser gut ausgewaschen, bis das letzte Waschwasser keine abgebaute Cellulose mehr durch Reduktion mit Fehlingscher Lösung

erkennen ließ. Zur Prüfung auf nicht hydrolysierte Cellulose wurde eine Probe nochmals der Behandlung mit 42% iger Salzsäure unterworfen: das Filtrat zeigte von neuem Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung, weshalb die ganze Masse nochmals mit 42% iger Säure behandelt wurde. Danach war sie frei von Cellulose und konnte nach dem Auskochen mit Wasser für den vorliegenden Zweck als genügend rein angesprochen werden. Aus 3055 g absolut trocken gedachtem und extrahiertem Holz mit 4,6 l bei der ersten und mit 4,8 l Salzsäure bei der zweiten Hydrolyse wurden erhalten 1012 g absolut trockenes Lignin, was einer Ausbeute von 33,12% entspricht<sup>7)</sup>.

Der Wassergehalt des Lignins betrug 9,25%, der Aschengehalt, bestimmt durch Erhitzen des Lignins im elektrischen Ofen im Sauerstoffstrom, war 0,485%. Das Lignin hatte einen deutlichen Geruch nach Vanillin, der besonders beim Trocknen (auf 105°) auftrat. Mit 12% iger Salzsäure destilliert, spaltete das Lignin kein Furfurol ab. Dagegen zeigte es, nach Schwalbe mit Fehlingscher Lösung erhitzt, beträchtliches Reduktionsvermögen: Die Kupferzahlen betrugen, auf absolut trockenes und aschefrei gedachtes Lignin berechnet, im Mittel 12,55<sup>8)</sup>. Daß nach der zweimaligen Behandlung mit starker Salzsäure noch Cellulose oder unlösliche Abbauprodukte der Cellulose im Lignin zurückgeblieben wären, ist nicht anzunehmen. Auch ein anderes, im Jahre 1914 gewonnenes und damals im hiesigen Institut von E. Lindbom untersuchtes Lignin zeigte die Kupferzahl 12,90. So befände sich das Reduktionsvermögen des Lignins etwa in Übereinstimmung mit der Annahme einer Carbonylgruppe im Molekül. Doch bedarf es hierzu noch weiterer Beweise.

Um ein ungefähres Bild von dem Verlauf der Trockendestillation zu gewinnen, wurden einige Vorversuche unternommen. Hierzu schien die Vornahme einer Destillation im elektrisch beheizbaren Verbrennungs-Ofen geeignet, dessen Temperatur mittels Silber-Nickelements elektrothermisch gemessen wurde. Eine Probe des Lignins, jeweils 8–10 g lufttrocken, brachten wir in ein an dem einen Ende zugeschmolzenes Verbrennungsrohr, dessen anderes Ende bis zur feinen Öffnung ausgezogen war. Das als „Retorte“ dienende Verbrennungsrohr war mit einer durch Wasser zu kühlenden Vorlage und daran anschließend mit einem Rückflußkühler verbunden. Das obere Ende des Kühlers stand in Verbindung mit einem Gasometer. Als Reaktionsprodukte ergaben sich Gas, wässriges Destillat, Teer und Kohle. Diese Produkte wurden der Menge nach für sich bestimmt.

Was den Verlauf der Destillation anbelangt, so traten nach Verdampfen des Wassers zuerst bei 250° Außentemperatur teerige Niederschläge auf, auch machte sich Geruch nach Formaldehyd bemerkbar. Bei 368° wurde die Gasentwicklung stärker und erreichte bei 400° ihren Höhepunkt. Während dieser Zeit hatten sich von der gesamten Gasmenge, von 1140 ccm, allein 500 ccm oder 43,80 Vol.-% gebildet.

Die Ausbeute der verschiedenen Reaktionsprodukte finden sich in der Tabelle. Es wurden hier drei von den Probedestillationen aufgenommen.

Nr. der Destillate	Lignin		Ligninkohle		Gesamtdestill.		Teer		Wässriges Destill.		Dauer der Destillat.	Gas ccm
	lufttr.	absatr.	g	%	g	%	g	%	g	%		
D. 4	10,87	9,85	5,73	58,2	2,28	23,20	0,45	4,6	1,83	18,60	50 Min.	864
D. 5	8,89	8,07	4,28	52,8	2,28	23,20	0,91	11,3	1,48	18,40	40 „	980
D. 6	9,44	8,56	4,29	50,2	2,35	27,50	1,06	12,4	1,62	18,90	65 „	1140

Die Ausbeutezahlen sind auf absolut trockenes Lignin bezogen. Wie zu erwarten war, ist das Verhältnis der einzelnen Stoffe zueinander unter anderem abhängig von der Dauer der Destillation, derart, daß die Ausbeuten an wässrigem Destillat und Teer bei der Destillationsdauer von 65 Minuten am größten sind.

<sup>7)</sup> Krull erhielt 32–34%: Dissertation Danzig 1916, 4 u. 15

<sup>8)</sup> Die Bestimmungen wurden von Th. Blasweiler ausgeführt.

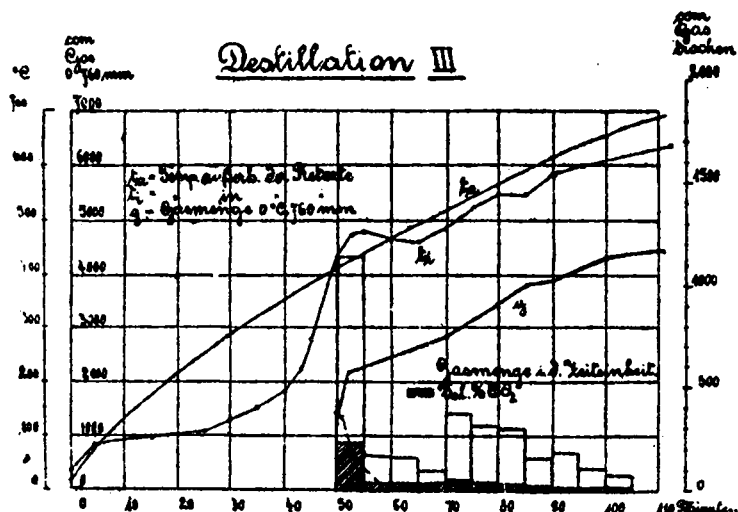
<sup>1)</sup> Klason, Angew. Chem. 23, 1205 [1909].  
<sup>2)</sup> Büttner und Wislicenus, J. prakt. Chem. 1909, S. 177.  
<sup>3)</sup> Klason, Angew. Chem. 23, 1252 [1910]; vgl. auch: Erdmann und Schäfer, Ber. 43, 2398 [1910] und Wichelhaus, Ber. 43, 2398 [1910].  
<sup>4)</sup> Klason, Beitrag z. chem. Zusammensetzung d. Fichtenholzes. Verlag der Papier-Zeitung 1911.  
<sup>5)</sup> J. König, Papierzeitung 1912, 2899.  
<sup>6)</sup> Willstätter und Zechmeister, Ber. 46, 2401 [1913].



des Acetons nach der Methode von Messinger<sup>13)</sup> mit Jod und Kalilauge (Jodoformreaktion).

Den Methylalkohol bestimmten wir nach der Jodidmethode von Zeisel<sup>14)</sup>, modifiziert von Stritar und Zeidler<sup>15)</sup> mit Jodwasserstoffsäure und unter Berücksichtigung der Vorschrift, wonach andere Jodid oder Jodsilber liefernde Stoffe, von denen insbesondere Allylalkohol, Guajacol und Phenoläther in Frage kommen, ausgeschaltet werden. Auch zur Bestimmung des Methylalkohols in unseren wässrigen Destillaten ist eine Vorreinigung notwendig; diese wurde in derselben Weise wie bei der Acetonbestimmung vorgenommen. Für die Reaktion mit Jodwasserstoffsäure kamen jedesmal 5 bis 10 ccm des auf 100 ccm aufgefüllten Destillats zur Verwendung.

Das Gas endlich wurde nach dem beim Leuchtgas üblichen Verfahren unter Verwendung der Humpelschen Gasbürette und der üblichen Absorptionspipetten und Adsorptionsmittel analysiert.



Aus den 4 exakten Destillationen haben wir die Destillation III herausgegriffen, um von dieser die genauen Daten zu geben. Den Verlauf der Destillation veranschaulicht obenstehende graphische Darstellung<sup>16)</sup>.

Die Gasanalyse ergab:

	I Vol.-%	II Vol.-%	Mittel Vol.-%
CO <sub>2</sub> . . . . .	10,2	9,2	9,7
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> . . . . .	1,8	1,8	1,8
O <sub>2</sub> . . . . .	1,4	1,2	1,3
CO . . . . .	45,5	44,0	44,75
H <sub>2</sub> . . . . .	—	—	—
CH <sub>4</sub> . . . . .	32,4	33,1	32,75
Rest . . . . .	91,3	89,3	90,30
	100,0	100,0	100,0
O <sub>2</sub> . . . . .	1,4	1,2	1,3
3,78 × O <sub>2</sub> = N . . . . .	5,3	4,54	4,92
Rest . . . . .	8,7	10,70	9,7
N . . . . .	5,3	4,54	4,92
? . . . .	3,4	6,16	4,78

Aller Wahrscheinlichkeit nach enthält das Gasgemisch Luft. In diesem Falle bleibt ein unkontrollierbarer Rest von 3 und 6 Vol.-% im Mittel etwa 4,78 Vol.-%.

Die Gesamtsäure:

Zur Bestimmung w. D. <sup>17)</sup> ccm	Verbrauch 1/10-n. NaOH f = 0,942 ccm	Mittel des tatsächl. Verbr. 1/10-n. NaOH ccm	Essigsäure %
1,0	0,95	0,895	1,337
1,0	0,95	„	„

<sup>13)</sup> Messinger bei Bauer, Analytische Chemie des Methylalkohols, 1913, S. 68.

<sup>14)</sup> Zeisel bei Hans Meyer, Analyse und Konstitution usw., 1916, S. 740.

<sup>15)</sup> Stritar und Zeidler, a. a. O.

<sup>16)</sup> Infolge gesteigerter Papierknappheit und starker Zunahme der Druckkosten sahen wir davon ab, die genauen Daten und Schaubilder auch der übrigen Destillationen zu geben.

<sup>17)</sup> = wässrige Destillat.

Das Aceton (100 ccm w. D.):

	Zur Bestimmung ccm	Verbrauch 1/10-n. Jod ccm	Aceton %
1. 2×10 ccm w. D. vorbereitet, auf 100 ccm aufgefüllt . . . . .	10	0,810	0,198
2. desgl. . . . .	10	0,785	0,191

Der Methylalkohol (100 ccm w. D.; 2 × 25 ccm davon vorbereitet, auf 100 ccm aufgefüllt):

Zur Best. ccm	HJ d = 1,96 ccm	Dauer der Destill. Std.	Verbrauch 1/10-n. AgNO <sub>3</sub> ccm	CH <sub>3</sub> OH %	Allyl kor. als % CH <sub>3</sub> OH	wahre % CH <sub>3</sub> OH
5,0	7	2	1,79	1,142	0,234	0,908
5,0	12	1 1/2	1,93	1,232	0,229	1,003

Die Essigsäure (100 ccm w. D.; 4 ccm davon, mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und viel Wasser versetzt und destilliert):

Zur Bestimmung w. D. ccm	Verbrauch 1/10-n. NaOH ccm	Dauer der Destillation Std.	Temp. ° C.	Druck i. d. App. mm Hg	Essigsäure %
4,0	2,74	1	69	210	1,025
4,0	2,95	1	69	200	1,100

Der Verlauf der Destillation kommt dem der Vorversuche sehr nahe. Die Gasentwicklung beginnt bei 128°, teerige Niederschläge treten bei 150° auf. Die Gasentwicklung nimmt dann allmählich zu und wird bei 432° am heftigsten; darauf fällt sie stark und steigt dann bei 465° wieder an; bis zum Schluß (642°) fällt sie dann dauernd ab. Den Verlauf der Gasentwicklung zeigt auch die letzte Spalte der großen Tabelle: die in der Zeiteinheit entwickelte Gasmenge, sowie in der graphischen Darstellung die Kurve g und das unter dieser befindliche Schaubild der Gasmenge in der Zeiteinheit. Die Kurve ta zeigt die gleichmäßige äußere Wärmezufuhr, während ti die Kurve der Reaktionstemperatur veranschaulicht. Wie man sieht, steigt diese nach Erreichung einer Temperatur von etwa 270 bis auf 480° stark an und übersteigt dann sogar die äußere Temperatur um 40 bis 50°. Darauf fällt sie wieder fast ebenso stark ab bis auf 465° und steigt dann im allgemeinen stetig und in gleicher Weise wie die Kurve der Außentemperatur. Mit der höchsten Innentemperatur fällt auch die stärkste Gasentwicklung und die lebhafteste Destillation zusammen. Aus dem Bilde der Kurve ti ersieht man deutlich, daß bei der Verkohlung Wärme frei wird, daß die Reaktion also exothermisch, mithin wie bei Holz und Cellulose verläuft.

Die Ausbeute an Destillationsprodukten sowie die Zusammensetzung des Gases werden am Schluß der 4 Destillationen besprochen. Auch die übrigen 3 Destillationen verlaufen im allgemeinen ähnlich wie die erste: die Gasentwicklung ist am heftigsten zwischen 460 und 500°, und in jedem Falle übersteigt die Innentemperatur für einige Zeit die von außen zugeführte Wärme. Im allgemeinen fällt die in der Zeiteinheit entstandene Gasmenge nach heftiger Anfangsentwicklung stark ab. Dieser Verlauf muß als der normale angesehen werden.

Was die in der Zeiteinheit entwickelte Kohlendioxidmenge anbelangt, so ist bemerkenswert, daß diese zu Anfang der Gasentwicklung am größten ist und nach scharfem Abfall dann im allgemeinen stetig abnimmt. Bei 450° beträgt der Anteil an CO<sub>2</sub> etwa 29 Vol.-%, bei 580° Innentemperatur, nach 90 Minuten dagegen nur noch wenige Prozente. Größer als bei den Destillationen I und II ist die erzeugte Gasmenge bei III und IV, und zwar, wie man später sehen wird, auf Kosten der Teer- und Kohlenaussbeute, offenbar deshalb, weil die höheren Temperaturen schon nach kürzerer Zeit erreicht wurden als bei den ersten beiden Destillationen.

Die Zusammensetzung des Gases aus den 4 Destillationen geht übersichtlich aus der folgenden Tabelle hervor:

Nr. der Destill.	CO <sub>2</sub> Vol.-%	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Vol.-%	CO Vol.-%	CH <sub>4</sub> Vol.-%	Summe Vol.-%	cm Gas bei 0° u. 760 mm
I	9,10	1,90	47,10	—	—	3950
II	6,88	1,58	45,95	35,15	—	3645
III	9,70	1,80	44,75	32,75	—	4440
IV	8,00	1,72	40,80	30,10	—	5380
Sa.:	33,68	7,00	177,60	98,00	—	17415
Mittel:	8,42	1,75	44,40	32,70	87,27	4354

Es ist anzunehmen, daß das aus dem Lignin erzeugte Gas die Bestandteile des bei der Verkohlung des Holzes entstehenden enthält, mithin Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und Methan. Die aus dem Lignin allein stammende Gasmenge ergibt sich nach Abzug des Restes zu 3800 ccm bei 0° und 760 mm Quecksilbersäule. Auf diese Gasmenge verteilen sich dann die einzelnen Bestandteile wie folgt:

Abs. Gasmenge ccm	CO <sub>2</sub> Vol.-%	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Vol.-%	CO Vol.-%	CH <sub>4</sub> Vol.-%	Summe %
3800	9,6	2,00	50,9	37,5	100,00

Der Kohlendioxydgehalt ist auffallend klein, dagegen sind bemerkenswert hoch der Gehalt an Methan und Kohlenoxyd. In Betracht der hohen Temperatur bei der Verkohlung ist auch die Bildung von Wasserstoff denkbar, da auch hier wie beim Holz die Dissoziationsperiode für die Kohlenwasserstoffe zwischen 500 und 700° liegen dürfte und erreicht wurde<sup>19</sup>). Vergleicht man die Zusammensetzung des Gases mit dem aus Fichtenholz, Zellstoff und Baumwollcellulose erhaltenen der übernächsten Tabelle, in der die Zahlen für das Ligningas mit aufgenommen wurden, so ergeben sich ganz bedeutende Unterschiede in bezug auf Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Methan. Denn das Lignin liefert nur den 6. bis 7. Teil des Kohlendioxyds aus Fichtenholz, Zellstoff und Cellulose, dagegen etwa zehnmal soviel Methan wie Zellstoff und Cellulose und viermal soviel wie Fichtenholz. Der Kohlenoxydgehalt übersteigt den aus den drei anderen Rohstoffen um etwa 15 Vol.-%. Infolge des niedrigen Gehaltes an Kohlendioxydgas und des wesentlich höheren an Methan und Kohlenoxyd besitzt das Ligningas einen wesentlich höheren Heizwert als das aus Fichtenholz. Der Gehalt an Kohlenwasserstoffen C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> übersteigt ebenfalls den der anderen Ausgangsstoffe.

Die Ausbeute an Ligninkohle, Teer, wässerigem Destillat und an Essigsäure, Aceton und Methylalkohol sind in der untenstehenden Tabelle in Verbindung mit weiteren Daten zusammengestellt worden.

Nr. der Destill.	gr Lignin			Ligninkohle		Ges.-Destillat		Teer		wässer. Destillat		Ges.-Acidität; % Essigsäure	Aceton %	Methylalkohol %	Essigsäure %	Säurerest %	Gas bei 0° und 760 mm ccm
	luft-trocken	absolut trocken	absolut tr. und aschefrei	g	%	g	%	g	%	g	%						
I	44,27	40,2	40,00	21,14	52,85	11,41	28,55	6,30	15,73	5,11	12,78	1,210	0,186	—	—	—	3950
II	44,53	40,4	40,15	20,07	49,85	11,76	29,24	5,24	13,01	6,52	16,22	1,220	0,178	0,854	1,160	0,120	3645
III	44,41	40,3	40,05	20,15	50,25	11,49	28,75	4,95	12,32	6,54	16,30	1,337	0,195	0,960	1,063	0,278	4440
IV	44,44	40,35	40,10	19,85	49,50	11,50	28,70	4,39	10,95	7,11	17,70	1,395	0,190	0,890	1,160	0,300	5380
Sa.:	177,65	161,20	160,30	81,25	202,55	46,16	115,24	20,88	52,01	25,28	63,00	5,162	0,749	2,704	3,263	0,694	17415
Mittel:	44,41	40,31	40,08	20,31	50,64	11,54	28,81	5,22	13,00	6,32	15,75	1,299	0,187	0,90	1,087	0,23	4354

Auch aus diesen Ausbeutezahlen erkennt man den im allgemeinen gleichartigen Verlauf der 4 Destillationen.

Zur Beurteilung der Durchschnittsausbeuten seien hier die aus Fichtenholz, Baumwollcellulose und Fichtenholzcellulose entstehenden Mengen von Klason neben die aus Lignin gestellt:

Verkohl.-Material	Fichtenholz %	Baumwollcellulose %	Fichtenholzcellulose %	Lignin aus Fichtenholz %	Bemerkungen
Kohle . .	37,81	38,82	34,86	50,64	Gew.-% auf abs. tr. und aschefreies Material.
Teer . .	8,08	4,16	6,28	13,00	
Aceton . .	0,20	0,07	0,13	0,19	
CH <sub>3</sub> OH . .	0,96	—	0,07	0,90	
CH <sub>3</sub> COOH .	3,19	1,39	2,79	1,09	
CO <sub>2</sub> . .	56,50	57,87	62,90	9,60	Vol.-%
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . .	1,72	1,53	1,56	2,00	
CO . .	32,55	36,37	32,42	50,90	
CH <sub>4</sub> . .	9,23	4,23	3,12	37,50	

<sup>19</sup>) Juon, Stahl u. Eisen 27, 733, 771 [1907].

Wie man sieht, liefert das Lignin wesentlich mehr Kohle und größere Mengen Teer als Fichtenholz, Baumwollcellulose und Fichtenholzcellulose.

Die Acetonausbeute stimmt mit der aus Fichtenholz fast überein, während sie bei Fichtenholzcellulose wesentlich kleiner ist. Offenbar liefert also das Lignin, zufolge seines erheblichen Methoxylgehaltes, den Hauptanteil an Aceton bei der Verkohlung des Holzes. Daß auch der Fichtenholzcellstoff Aceton ergibt, hat möglicherweise seine Ursache in dem Gehalt des Zellstoffs an Methylpentosen, wenn man annimmt, daß die im Zellstoff noch enthaltene Ligninmenge zureichend ist, um nennenswerte Mengen Aceton zu liefern.

Was den Methylalkohol anbelangt, so ist die Ausbeute aus dem Lignin fast dieselbe wie aus Holz, übersteigt dagegen bei weitem die aus Fichtenholzcellulose. Baumwollcellulose liefert überhaupt keinen Methylalkohol. Es ist demnach kein Zweifel mehr, daß der bei der Verkohlung des Holzes entstehende Methylalkohol lediglich aus dem Lignin stammt, was Klason bereits mittelbar durch die Feststellung der nicht nennenswerten Menge aus Fichtenholzcellulose bewiesen hat. Die Bildung des Methylalkohols gründet sich auf dem Vorhandensein von Methoxylgruppen im Lignin. Der Gehalt an Methyl (CH<sub>3</sub>) wird bei Tannenholz mit 2,19 bis 2,59%, bei Sulfitzellstoff mit nur 0,34% angegeben<sup>20</sup>). Wenn beim Holze alles Methyl in Methylalkohol überginge, so würde man aus 2,5 g Methyl 5,3 g Methylalkohol auf 100 g Holz erhalten müssen. Daß man bei der Verkohlung des Holzes nur etwa 18% der Theorie erhält, liegt zum Teil daran, daß neben Methylalkohol noch andere Methylprodukte (Aceton und andere Methylketone, Essigsäure u. a.) gebildet werden, vielmehr jedoch daran, daß die Methylgruppen und die daraus gebildeten Methylkörper bei der trockenen Erhitung zum großen Teil weiter zerfallen. Dasselbe ist nun offenbar auch bei der Verkohlung des Lignins der Fall; denn sonst müßte hier bei einem Ligningehalt des Holzes von rund 30% die Ausbeute an Methylalkohol wenigstens das Dreifache dessen betragen, was aus dem Holze zu erhalten ist. Das oben erwähnte Lignin<sup>21</sup>) ergab seinerzeit 6,77% Methyl, eine Zahl, welche mit dem Gehalt des Holzes von 2,19 bis 2,59% Methyl, bei der Annahme eines Ligningehaltes von 30%, in ganz guter Übereinstimmung steht. Aus 6,77% Methyl würden sich aber, wenn nur Methylalkohol gebildet würde, 14,45% ergeben. Übrigens haben die Untersuchungen Lindboms<sup>21</sup>) gezeigt, daß man in das Ligninmolekül noch mehrere Methylgruppen einführen kann, und zwar vier, wodurch die von Klason aufgestellte Konstitutionsformel als Kondensationsprodukt von Coniferyl- und Oxyconiferylalkohol eine Stütze erhält. Für diese Formel berechnen sich 33% Methoxyl, während Lindbom 34,6% fand.

Daß die Ausbeute an Methylalkohol nicht das Dreifache der aus dem Holze zu erzielenden beträgt, ist auf die höhere Temperatur, hier bis zu 670°, zurückzuführen, der das Lignin bei der trockenen Destillation unterworfen wurde. Diese Temperaturen betragen bei den von Klason mit Holz und Cellulose angestellten Versuchen nur bis zu 410°. Um den gesamten Methylgehalt des Lignins in Methylalkohol und andere Methylprodukte überzuführen, bedarf es milder wirkender Mittel. So hat Heuser, fußend auf der Feststellung Bergströms und anderer, daß beim Erhitzen des Holzes mit verdünnten Säuren in Gegenwart von Wasserdampf neben anderen Stoffen erhebliche Mengen Methylalkohol entstehen, gefunden, daß man aus Lignin eine höhere Ausbeute an Methylalkohol als bei der Verkohlung erhält, wenn man es z. B. mit verdünnter Salzsäure auf Druck erhitzt. Auch eingetrocknete Sulfitablauge

<sup>20</sup>) Benedikt und Bamberger, Wiener Monatshefte 11 260 [1890].

<sup>21</sup>) Das von Lindbom untersuchte.

<sup>22</sup>) Die im Laboratorium für Cellulosechemie der Techn. Hochschule Darmstadt von Lindbom ausgeführten Untersuchungen konnten noch nicht veröffentlicht werden.

ergibt auf diese Weise noch Methylalkohol. Über diese Versuche wird später berichtet werden. Diese Abspaltung von Methylgruppen erhärtet die von Klason gegebene Theorie über die Bildung des Methylalkohols beim Kochen des Holzes nach dem Sulfit- oder Natronverfahren zur Gewinnung von Zellstoff. Es handelt sich in allen Fällen um eine mittels Säuren oder Alkalien vor sich gehende Verseifung der Methoxylgruppen des Lignins.

Die Essigsäureausbeute beträgt nur etwa  $\frac{1}{2}$  der bei Fichtenholz erzielten, während sie bei Fichtenholzcellulose etwa  $\frac{1}{2}$  davon ausmacht. Für die Bildung von Essigsäure bei der Verkohlungs des Holzes kommen also sowohl der Celluloseanteil als auch das Lignin in Frage. Aber das Lignin ist nicht — wie Cross und Bevan<sup>23)</sup> behaupten — als Hauptquelle der Essigsäure anzusehen. Auffallend bleibt allerdings die hohe Essigsäureausbeute aus Zellstoff im Vergleich zu der aus Baumwollcellulose<sup>24)</sup>, und noch mehr die Tatsache, daß Laubbölzer wesentlich mehr Essigsäure liefern als Nadelbölzer, nämlich etwa das Doppelte (bis zu 7% auf Holz bezogen). Gerade die Laubbölzer aber sind auch wesentlich reicher an Pentosanen. Es wäre also möglich, daß mehr als das Lignin und die Cellulose gerade diese Stoffe an der Bildung von Essigsäure beteiligt sind. Im Gegensatz hierzu steht die Auffassung Bergström's<sup>24)</sup>: nach dessen Versuchen gibt Birkenholzgummi im Vergleich zum Birkenholz bei der Verkohlungs- und auch beim Erhitzen mit Wasser unter Druck nur ganz geringe Mengen Essigsäure.

Daß übrigens die aus Lignin gebildete Essigsäure nicht etwa auf einen Pentosan- oder Methylpentosangehalt des Lignins zurückzuführen ist, zeigt die Tatsache, daß unser Produkt bei der Destillation mit 12% iger Salzsäure kein Furfural mehr abspaltet. Andererseits enthält das Ligninmolekül somit selbst auch keine furfuralgebenden Gruppen, wie bisher verschiedentlich angenommen worden ist.

Über die Zusammensetzung des Teers wird später berichtet werden.

**Zusammenfassung.** 1. Das durch Einwirkung von hochkonzentrierter Salzsäure aus Fichtenholz gewonnene, sodann gereinigte und entharzte Lignin spaltete mit 12% iger Salzsäure kein Furfural ab, ein Zeichen, daß das Lignin weder durch Pentosane oder Pentosen verunreinigt war, noch auch im Molekül furfuralgebende Gruppen enthält. Dagegen zeigte es beträchtliches Reduktionsvermögen; die Kupferzahl war 12,55.

2. Bei der trockenen Destillation des Lignins tritt die Verkohlungs-temperatur etwa mit 270° ein. Bei 400 bis 450° wird die Reaktion am lebhaftesten, gekennzeichnet durch stärkste Gasentwicklung und reichlichste Bildung von wässrigem Destillat. Die Verkohlungsreaktion des Lignins verläuft wie die des Holzes und der Cellulose exothermisch.

3. Die in der Zeiteinheit entwickelte Kohlendioxidmenge ist zu Anfang der Gasentbindung bemerkenswerterweise am größten und nimmt dann nach anfänglich scharfem Abfall allmählich ab.

4. Das Ligningas besteht im wesentlichen aus Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n}$  und Methan. Bemerkenswert sind der geringe Gehalt an Kohlendioxyd und der hohe an Kohlenoxyd und Methan. Im Vergleich zu Holz, Zellstoff und Cellulose liefert das Lignin nur den 6. bis 7. Teil des aus diesen Rohstoffen gewinnbaren Kohlendioxyds, dagegen zehnmal soviel Methan, wie Zellstoff und Cellulose und viermal soviel wie Fichtenholz. Der Kohlenoxydgehalt des Ligningas übersteigt den der anderen Rohstoffe um rund 15 Vol.-%. Infolge des Reichtums an Methan und Kohlenoxyd besitzt das Ligningas höheren Heizwert als das des Holzes, sowie des Zellstoffs und der Cellulose.

5. Lignin liefert wesentlich mehr Kohle und Teer als Fichtenholz, Fichtenholzzellstoff und Baumwollcellulose und fast ebensoviel Aceton und Methylalkohol wie Fichtenholz. Da Fichtenholzzellstoff und Baumwollcellulose kaum oder überhaupt keinen Methylalkohol liefern, so ist damit bewiesen, daß dieser lediglich aus dem Lignin stammt, wenn er bei der Verkohlungs des Holzes entsteht. Auch bei der trockenen Destillation des Lignins tritt teilweise Zerfall der Methylgruppen bzw. Methylkörper, offenbar durch die hohe Temperatur ein, da sonst die Ausbeute an Methylalkohol,

entsprechend dem Ligningehalt des Holzes von etwa 30%, etwa dreimal so groß sein müßte wie aus Holz.

6. Auch das Lignin liefert bei der trockenen Destillation Essigsäure, wenn es auch nur  $\frac{1}{2}$  soviel wie Fichtenholz ergibt. So sind also an der Bildung der Essigsäure bei der trockenen Destillation des Holzes sowohl die Cellulose als auch das Lignin beteiligt.

Aus der Abteilung für Cellulosechemie  
der Technischen Hochschule Darmstadt.  
[A. 151.]

## Die Zerstörung und Vermeidung von Mineralölemulsionen.

Von Dr. RUDOLF KOETSCHAU, Hamburg-Kl. Grasbrook.  
(Eingeg. 16./12. 1912.)

In einem interessanten Aufsatz berichten v. Pilat und v. Piotrowski<sup>1)</sup> über die Verarbeitung von galizischer Rohöl-emulsion, welche als lästiges Abfallprodukt in bedeutender Menge in Boryslaw-Tustanowice gewonnen wird. Diese Emulsion besteht in der Hauptsache aus Rohöl und Salzwasser in den verschiedensten Zwischenstufen in bezug auf Konsistenz und Haltbarkeit. Zur Trennung dieser Emulsion in technischem Maßstabe wurde ein neues Verfahren mit Erfolg angewendet, welches gegenüber den bisher bekannten Methoden neben dem Vorzug der Einfachheit den der Billigkeit besitzt.

Ein entsprechendes Verfahren war seitens des Verfassers, dem die Versuche in den galizischen Rohölgebieten nicht bekannt waren, während des Krieges in die Raffinationspraxis der Mineralölwerke Albrecht & Co. Ges. m. b. H. in Hamburg zur Verarbeitung der bei der Raffination von rumänischen Maschinenöldestillaten häufig entstehenden Emulsionen eingeführt worden. Es beruht auf der Erkenntnis, daß wässrige Emulsionen bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Wassers rasch ihre Beständigkeit verlieren.

Da die Beobachtungen des Verfassers eine Ergänzung der bei der Rohölverarbeitung in Galizien gewonnenen Resultate darstellen, seien sie im folgenden kurz beschrieben. Zuvor noch einige Worte über den genannten Aufsatz von v. Pilat und v. Piotrowski.

Es fällt bei dieser Arbeit angenehm auf, daß Ergebnisse der modernen Kolloidchemie zur Lösung einer wichtigen erdöltechnischen Aufgabe herangezogen werden. Der Mineralölchemiker begegnet bekanntlich auf Schritt und Tritt dispersen Gebilden, und es kann nicht oft genug betont werden, daß ein gründliches Studium der physikalisch-chemischen Verhältnisse, namentlich der Adsorptionserscheinungen, zu überraschenden praktischen Ergebnissen führt<sup>2)</sup>.

Die Emulsionen sind nach W. Ostwald und v. Weimarn disperse Systeme mit zwei flüssigen Phasen; die Teilchengröße schwankt, sie beträgt 0,1  $\mu$  bei Rohöl- und 0,4  $\mu$  bei Zylinderölemulsionen. Man hat zwei Arten von Emulsionen zu unterscheiden, je nachdem die eine oder die andere Phase „dispers“ oder „geschlossen“ ist.

Von den zahlreichen Trennungsverfahren werden folgende erwähnt:

1. Auswählende Filtration, zum Teil verbunden mit Elektrolyse. Diese Verfahren sind nach Ansicht der Autoren auf Gemische bestimmter Teilchengröße beschränkt.
2. Einwirkung chemischer Agentien, z. B. Säuren.
3. Verwendung hochgespannter, elektrischer Ströme, welche die Bildung großer Wassertropfen begünstigen sollen. So benutzen Cottrell und Speed in Amerika anscheinend mit Erfolg Wechselströme von 10—15 000 Volt Spannung; ähnlich verfahren die Amerikaner Laird und Ramey. Die Kosten der erstgenannten Methode sollen 0,015 Doll. je Barrel betragen.
4. Anwendung von Wärme; erfolgt diese in offenen Gefäßen, so wird die Emulsion „geklärt“, was bei Rohöl-emulsionen sehr umständlich ist.

In geschlossenen Gefäßen erfolgt jedoch nach v. Pilat und v. Piotrowski bei Temperaturen von etwa 120—130°

<sup>1)</sup> Petroleum 13, 1046 ff. [1912]; Bergbau u. Hütte, Nr. 15 [1912].

<sup>2)</sup> Vgl. die sehr lesenswerte Schrift von W. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Dresden und Leipzig 1915.

<sup>23)</sup> Cross und Bevan, Untersuchungen über Cellulose, 1903, S. 38.

<sup>24)</sup> Übrigens gibt auch nach Büttner und Wislicenus Filtrierpapier, also wohl Baumwollcellulose, Essigsäureausbeuten von 2,5 bis 2,8%. (J. prakt. Chem. 1909, S. 177.)

<sup>25)</sup> Bergström, Papierfabrikant 11, 758 [1913].