

## Lignin aus Winterroggenstroh.

(Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.)

Von ERNST BECKMANN und OTTO LIESCHE,  
experimentell bearbeitet von FRITZ LEHMANN.

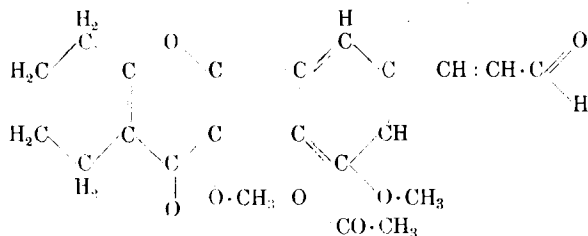
(Eingeg. 9. 6. 1921.)

Bei der Papierfabrikation wird seit langer Zeit zur Isolierung der Pflanzenfaser das Holz oder Stroh mit Calciumbisulfit, Natronhydrat oder Natriumsulfid behandelt. Dabei entsteht unter Hinterlassung der Faser eine sog. Schwarzlauge, in welche die als Verholzungssubstanzen angesehenen Inkrusten Lignin, Pentosan (Xylan), Hexosan außer Kieselsäure mehr oder weniger eingehen.

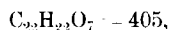
Die Schwarzlauge ist häufig Gegenstand wissenschaftlicher Bearbeitung gewesen, weil sie ein lästiges Nebenprodukt ist, deren Verwertung von großem volkswirtschaftlichen Interesse wäre.

Der charakteristischste Bestandteil dieser Ablauge ist das Lignin, welches für die Schwerverdaulichkeit von Stroh und Holz verantwortlich gemacht wird und sich durch große Widerstandsfähigkeit gegen Enzyme und selbst gegen konzentrierte Mineralsäuren auszeichnet. Hat doch Willstätter<sup>1)</sup> empfohlen, das Lignin durch Lösen der Cellulose mit 41%iger Salzsäure aus Pflanzenteilen abzuscheiden, während es bei der Papierfabrikation durch Kochen mit den genannten Laugen, ebenfalls ohne tiefgehende Veränderungen, in Lösung geht.

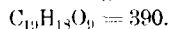
Erst bei großen Alkalikonzentrationen und hohen Drucken läßt sich alles Lignin extrahieren, bei gemäßigteren Bedingungen gehen anscheinend nur bestimmte Anteile in Lösung. Die gewonnenen Ligninpräparate weichen in Farbe und Löslichkeit sehr voneinander ab, was zum Teil auf sekundäre Veränderungen hindeutet. Da nach den Versuchen des einen<sup>2)</sup> von uns die Behandlung von Stroh mit Natronlauge bereits in der Kälte erhebliche Anteile des Lignins in Lösung zu bringen sind, erschien es wünschenswert, unter diesen milden Bedingungen zu einem möglichst wenig veränderten Lignin zu gelangen, um dasselbe in chemischer und physikalisch-chemischer Hinsicht genauer zu untersuchen. Nach den neueren Arbeiten von P. Klason<sup>3)</sup> wird  $\alpha$ -Lignin als Derivat des Coniferylalkohols aufgefaßt, etwa entsprechend der Formel:



Diesem  $\alpha$ -Lignin entspräche das Molekül:



einem daneben vorkommenden  $\beta$ -Lignin das Molekül:



### Darstellung von Lignin aus Stroh ohne Erwärmen.

Winterroggenstroh wird in Häckselform mit der achtfachen Menge 11%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur übergossen, mit einem Rost niedergedrückt, bis das Stroh mit Lauge bedeckt ist und unter zeitweiligem Bewegen der Lauge durch Niederdrücken vier Stunden oder bis zu zwei Tagen sich selbst überlassen. Die hierauf abgepreßte Lauge enthält außer Lignin mehr oder weniger Pentosan, Hexosan und etwas Kieselsäure. Durch Neutralisieren mit Salzsäure wird ein Gemisch dieser Stoffe als braune Gallerte ausgeschieden. Gibt man 25%ige Salzsäure hinzu, bis auf 1 Liter Flüssigkeit 2–2,5% freie Salzsäure kommen, und kocht 5–10 Minuten, so gehen Pentosan und Hexosan in Lösung, während das Lignin körnig und leicht filtrierbar wird. Nach dem Auswaschen mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und Trocknen erhält man dunkelbraunes Lignin in einer Ausbeute 9,5% auf trockenes Stroh bezogen.

### Lignin I.

#### A. Abtrennung des Lignins mit Säuren unter Erhitzen.

In der Kälte resultiert das Lignin aus Strohlauge hellgelb gefärbt, gleichviel ob Mineralsäuren oder organische Säuren verwendet werden. Beim Erwärmen auf 40–50° ballt es sich zusammen, als ob es verharze.

Eine Veränderung zeigt sich auch darin, daß dunkel gewordenes Lignin sich nur noch zum Teil in kalter und erwärmter Natronlauge löst. Um einwandfreie Präparate zu erhalten, wurde von Erhitzen mit Säuren zur Beseitigung von Pentosan und Hexosan abgesehen.

#### B. Abtrennung von Pentosan und Hexosan durch Alkohol.

Nach V. Gräfe<sup>4)</sup> wird Pentosan (Xylan) aus einer Lösung in Alkalilauge durch Fehlingsche Lösung gefällt. Weit vollkommener wirken Äthyl- oder Methylalkohol (nach E. W. Allen u. A. Tollens<sup>5)</sup>), auch treten in der Aufschlußlauge mit Alkohol viel früher Fällungen auf als mit Fehlingscher Lösung.

Wird nach genügendem Aufschluß die Ablauge mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, so fällt Xylan usw. als schmutziggelber, sehr voluminöser flockiger Niederschlag. Durch weiteren Zusatz vom gleichen Volumen Alkohol wird die Fällung nur wenig vermehrt (beim Methylalkohol stärker als beim Äthylalkohol). Da Xylan auch etwas löslich ist in reinem Wasser, lassen sich bei der Abscheidung des Lignins durch Säure sowie dem nachfolgenden Auswaschen pentosanfreie Präparate erhalten, welche beim Destillieren mit 12%iger Salzsäure kein Furfurol mehr geben.

Entfernt man den Alkohol durch Abdestillieren bei 35° unter Evakuieren und füllt mit Säure, so erhält man hellbraune Niederschläge, die erst beim Erwärmen mit Wasser oder verdünnten Säuren dunkler werden.

#### C. Aufschluß mit alkoholischer Lauge.

Einfacher ist es, den Aufschluß mit der Fällung durch Alkohol zu verbinden und mit alkoholischer Lauge aufzuschließen. Zur Herstellung derselben werden verwendet:

600 ccm Alkohol von 96% mit einer Lösung von 20 g Natriumhydroxyd in 400 ccm Wasser. Die Lauge ist 2%ig und hat ein spez. Gew. von 0,920. Der Aufschluß des Strohs wird wie angegeben vorgenommen. Zur Ersparung an Alkohol wird vor dem Auswaschen ausgepreßt und noch mit etwas 60%igem Alkohol nachgewaschen.

Nach Neutralisieren der Hauptmenge des Alkalis mit Salzsäure wird der Alkohol unter vermindertem Druck größtenteils abdestilliert und nun das Lignin mit der eben zureichenden Menge Salzsäure ausgefällt. Das Lignin scheidet sich heller und besser aus als bei nachträglicher Abtrennung des Pentosans mit Alkohol. Das Abfiltrieren an der Wasserstrahlpumpe und das Auswaschen gehen leicht von statten. Die Pentosanprobe fiel negativ aus. Diese Präparate werden als Lignin II bezeichnet. Die Ausbeute beträgt etwa 5,2% Lignin auf trockenes Stroh.

Bei Methyl- und Äthylalkohol zeigte sich nur der Unterschied, daß bei Äthylalkohol der Laugentiter stärker zurückging. Auf 100 g trockenes Stroh wurden verbraucht:

bei Äthylalkohol . . . . . 9,3 g NaOH  
„ Methylalkohol . . . . . 14,2 g NaOH

Dreimalige Wiederholung des Aufschlusses bei der gleichen Strohprobe gab insgesamt 7% Lignin. Da der Rückstand beim Salzsäureaufschluß nach Willstätter noch 15% Lignin lieferte, berechnet sich der Ligningehalt des verwendeten trockenen Strohes auf 22% Lignin.

#### Verhalten der Ligninpräparate I und II gegenüber Lösungsmitteln.

	I	II
Bas. Lösungsmittel		
Pyridin . . . . .	} schon in der Kälte völlig gelöst	} in der Kälte unvollständig löslich, auch beim Erwärmen bleiben meist Rückstände
Chinolin . . . . .		
Anilin . . . . .		
Toluidin . . . . .		
Saure Lösungsmittel		
Phenol . . . . .	} ebenso	} ebenso
Kresol . . . . .		
Ameisensäure . . . . .		
Eisessig . . . . .		
Neutrale Lösungsmittel		
Alkohol . . . . .	} wenig löslich	} Lösungsneigung noch geringer
Aceton . . . . .		
Alkohol und $\frac{1}{3}$ Wasser . . . . .	} mehr löslich (opalisierend)	} Lösungsneig. etwas größer
Aceton und $\frac{1}{3}$ Wasser . . . . .		
	noch mehr löslich	„ erhebl. größer

#### Elementaranalysen und Bestimmungen von Methoxyl.

Da Ligninpräparate keine Neigung zur Kristallisation und auch kein normales Schmelzen zeigen, wurden sie durch die Elementaranalyse und die Bestimmung des Alkyloxyls nach Zeisel<sup>6)</sup>-Stritar<sup>7)</sup> untereinander verglichen.

Alle Präparate, auch die mit äthylalkoholischer Lauge hergestellten, gaben ausschließlich Jodmethyl beim Behandeln mit Jodwasserstoff, wie die Prüfung mit Dimethylanilin zeigte<sup>8)</sup>. Die Gegenprobe wurde mit Phenetol gemacht. Alle Analysen sind auf trockene Substanz bezogen.

<sup>1)</sup> R. Willstätter u. L. Zechmeister, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 46, 2401 [1913].

<sup>2)</sup> E. Beckmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 32 (Aufsatzteil), S. 81 [1919].

<sup>3)</sup> P. Klason, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 53, 1864 [1920].

<sup>4)</sup> V. Gräfe in Abderhaldens Biochem. Handlexikon Bd. 2, S. 32.

<sup>5)</sup> E. W. Allen und A. Tollens, Liebigs Annalen 260, 289 [1890].

<sup>6)</sup> S. Zeisel, Wiener Monatshefte 7, 406 [1886].

<sup>7)</sup> M. J. Stritar, Zeitschr. f. anal. Chemie 42, 579 [1903].

<sup>8)</sup> R. Willstätter und M. Utzinger, Liebigs Annalen 382, 149 [1911].

	% C	% H	% O	% OCH <sub>3</sub>	C : OCH <sub>3</sub>	Darstellungsmethode
1.	62,85	5,62	31,53	14,85	10,94 : 1	Fällung durch Kochen mit Säuren
2.	62,32	5,72	31,96	15,42	10,45 : 1	Lignin durch Kochen mit Säuren gefällt nach Entfernung von Xylan durch C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
3.	61,80	5,45	32,75	15,71	10,17 : 1	Lignin kalt gefällt nach Entfernung von Xylan mit C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
4.	62,62	5,78	31,60	15,81	10,24 : 1	Lignin aus methylalkohol. Lauge hergestellt
5.	63,01	5,62	31,37	14,34	11,36 : 1	Lignin aus äthylalkohol. Lauge dargestellt

In Anbetracht der verschiedenen Darstellungsweisen des Lignins ist die Übereinstimmung größer als erwartet. Das Dunkelwerden oder Verharzen in der Hitze scheint durch Polymerisation ohne sonstige Änderung des Moleküls veranlaßt zu werden. Kleine Änderungen im Verhältnis von Kohlenstoff zu Methoxyl (vergl. 4 und 5), je nachdem Methyl- oder Äthylalkohol zur Lauge verwendet war, erscheint von nebensächlicher Bedeutung zu sein.

Das Verhältnis C : OCH<sub>3</sub> gibt an, wieviel Kohlenstoffatome im Ligninmolekül auf je eine Methoxylgruppe enthalten sind. Es liegt im allgemeinen zwischen 10:1 und 11:1, und es scheint sich mit dem Grade der Reinheit, Alkalilöslichkeit und helleren Farbe des Lignins dem Werte 10 zu nähern.

Unter Zugrundelegung des letzteren Wertes ergeben die Analysen folgende Bruttoformel des Lignins:

C<sub>40</sub>H<sub>44</sub>O<sub>15</sub> = 764,6 mit theoretisch 62,8% C; 5,8% H; 16,2% OCH<sub>3</sub>.

Dem Verhältnis C : OCH<sub>3</sub> = 21:2 würde dagegen folgende Bruttoformel entsprechen:

C<sub>42</sub>H<sub>46</sub>O<sub>16</sub> = 808,6 mit theoretisch 62,3% C; 5,7% H; 15,3% OCH<sub>3</sub>.

Wie man sieht, liegen die Werte für beide Bruttoformeln innerhalb der Fehlergrenzen der obigen Analysen.

In den Gesamtkomplexen beider Bruttoformeln sind vier Methoxylgruppen anzunehmen.

#### Bestimmung des Molekulargewichts von leichtlöslichem Strohlignin nach der Siede- und Gefriermethode.

Lösungsmittel: Eisessig, Pyridin (Siedemethode).  
: Phenol (Gefriermethode).

1. Eisessig, Siedepunkt 118°<sup>9)</sup>.

Konstante mit Benzol bestimmt: 31,2.

	g Eisessig	g Lignin	Δ	Mol.-Gew.
1.	23,34	0,493	0,074	891
2.	21,57	0,353	0,063	811
3.	23,07	0,369	0,065	768
4.	22,74	0,137	0,023	817
5.	22,74	0,236	0,038	852

Statt Pastillen, die sich nur langsam lösen, wurde Pulver eingetragen. Die Erhöhungen waren bei größeren Konzentrationen nicht mehr proportional und es traten Anzeichen kolloidaler Lösung auf.

2. Pyridin, Siedepunkt 115,5°.

In Pyridin gab Lignin trotz Lösung keine Erhöhung, offenbar löst es sich kolloidal unter Bildung größerer Molekülkomplexe.

3. Phenol, nach fraktionierter Destillation: Smp. 39,1.

Konstante mit Naphthalin bestimmt: 70,9.

Die Außentemperatur wurde mit siedendem Methylalkohol unter Druckregulierung konstant gehalten<sup>10)</sup>, so daß die Konvergenztemperatur 0,1° unter dem Gefrierpunkt lag.

g Phenol	g Lignin	Δ	Mol.-Gew.
31,56	0,192	0,055	784 Außenbad
20,92	0,400	0,178	762 Methylalkohol
21,72	0,241	0,088	894 Außenbad
21,72	0,528	0,163	1057,4 Chloroform

Die Molekulargewichte sind mit den von P. Klason vermittelten ligninsulfosaurem Barium in Wasser nach der Gefriermethode berechneten nicht direkt vergleichbar; von demselben wurden auffallend hohe Werte bis 6000 gefunden, die wohl zur Annahme von weitgehender Kolloidbildung zwingen.

Das eingangs erwähnte, von P. Klason angenommene Molekül C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub> = 405 wird durch die von uns ausgeführten Bestimmungen in organischen Lösungsmitteln nicht bestätigt. Vielmehr entspricht

<sup>9)</sup> E. Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie 63, 187 [1908].

<sup>10)</sup> E. Beckmann u. O. Liesche, Zeitschr. f. phys. Chemie 88, 13 [1914].

der Lösungszustand des Lignins in Eisessig und Phenol den oben angenähert ermittelten Bruttoformeln C<sub>40</sub>H<sub>44</sub>O<sub>15</sub> = 764,6 bzw. C<sub>42</sub>H<sub>46</sub>O<sub>16</sub> = 808,6. Eine Entscheidung zwischen beiden letzteren Formeln ist allerdings auf Grund der Molekulargewichtsbestimmungen nicht möglich.

#### Bestimmung von Hydroxyl mit Benzoyl-, p-Brombenzoyl- und p-Nitrobenzoylchlorid.

Anfangs wurden Benzoylchlorid und Lösungen von Lignin in Natronlauge verwendet. Da aber anscheinend Natronlauge selbst etwas verseifend wirkt, wurde in der Folge mit Pyridinlösungen<sup>11)</sup> gearbeitet.

Das bei 100° im Vakuum getrocknete Lignin löst sich im Pyridin mit brauner Farbe aber vollkommen auf. Das Pyridin, wie auch die Säurechloride wurden besonders vor Feuchtigkeit geschützt.

##### a) Benzoylchlorid.

Auf je 1 g Lignin kommen 20 ccm Pyridin und 4 ccm Benzoylchlorid. Während des Eintröpfelns des Chlorids trat keine besondere Erwärmung auf, gleichwohl wurde die Mischung dauernd mit Eis gekühlt. Sie wurde einen Tag lang zeitweilig geschüttelt. Eine braune, kristallinische Abscheidung bestand aus salzsaurem Pyridin. Beim Vermischen mit 200 ccm 25% iger Schwefelsäure unter Zusatz von Eis schied sich zunächst nur zähes Öl ab, das aber beim Behandeln mit Äther fest wurde. Durch Lösen in 50 ccm Pyridin und Wiederausfällen mit der zehnfachen Menge Äther ließ sich das nicht kristallisierende Präparat fein pulvern. Nach Waschen mit Wasser und Äther zur gänzlichen Entfernung von Pyridinsulfat bzw. Benzoesäureanhydrid betrug die erhaltene Menge 1,35 g = 87,5% der Theorie bei Annahme des Eintritts von vier Benzoylgruppen (s. unten).

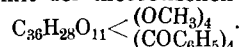
Die Präparate wurden von Natronlauge erst nach einiger Zeit angegriffen unter Gelbfärbung der Lauge, lösten sich in Pyridin, Chloroform und Phenol, wenig aber in Alkohol und waren gegen Eisessig nicht beständig.

#### Elementaranalysen und Methoxylbestimmungen des Benzoyllignins.

Präparat	% C	% H	% OCH <sub>3</sub>	C : OCH <sub>3</sub>
aus Alkalilauge . . . . .	68,7	5,3	10,8	16,4
aus Pyridin . . . . . a)	68,4	4,8	10,7	16,5
aus Pyridin . . . . . b)	69,1	5,2	10,5	17,0
Theorie für C <sub>36</sub> H <sub>28</sub> O <sub>11</sub> < (OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	69,1	5,1	10,5	17,0

Hiernach zeigen die Präparate aus Alkalilauge und Pyridin Übereinstimmung, während Einhorn und Hollandt<sup>12)</sup> in anderen Fällen große Verschiedenheiten beobachteten.

Die Tabelle der Analysenresultate zeigt, daß für die gewonnenen Benzoylligninpräparate das Verhältnis C : OCH<sub>3</sub> sich dem Werte 17:1 nähert. Legen wir für Lignin das Verhältnis C : OCH<sub>3</sub> = 10:1 zugrunde, so ist ersichtlich, daß auf je eine Methoxylgruppe eine Benzoylgruppe (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O) in das Molekül eingetreten ist. Tatsächlich zeigen die Analysen, namentlich des letzten, aus Pyridin gewonnenen Präparates (b) gute Übereinstimmung mit der theoretischen Formel



Ohne eine nahestehende Formel, etwa C<sub>42</sub>H<sub>46</sub>O<sub>16</sub> ausschließen zu wollen, möge doch der Einfachheit halber zur Beurteilung der Ergebnisse in folgendem die Formel C<sub>40</sub>H<sub>44</sub>O<sub>15</sub> = 764,6 als vorläufige Näherungsformel angenommen werden.

##### [b] p-Brombenzoylchlorid.

Bei den substituierten Säurechloriden wurde in analoger Weise verfahren:

2 g Lignin wurden in 30 ccm Äther mit 5,7 g Brombenzoylchlorid bei Eiskühlung zur Reaktion gebracht. Das Produkt schied sich als brauner, fester Niederschlag ab und wurde am folgenden Tage mit verdünnter Schwefelsäure, Wasser, Alkohol und zuletzt mit siedendem Essigester behandelt, bis dasselbe unter dem Mikroskop keine kristallinischen Rückstände von p-Brombenzoesäureanhydrid mehr lieferte. Ausbeute: 2,7 g = 69% der Theorie. Als statt 7,5 g Chlorid 10 g verwendet wurden und die Einwirkung 60 Stunden gewährt hatte, stieg die Ausbeute auf 75% der Theorie, wieder unter Annahme des Eintritts von vier Brombenzoylgruppen.

Das erhaltene Präparat ist amorph, hellbraun, unlöslich in Natronlauge, aber auch in Chloroform und Pyridin; in Phenol nur zum Teil löslich.

#### Elementaranalyse und Methoxylbestimmung des p-Brombenzoyllignins.

Präparat	% C	% H	% Br	% OCH <sub>3</sub>	C : OCH <sub>3</sub>	C : Br
a) . . . . .	55,2	4,3	20,1	8,9	16,0	18,2
b) . . . . .	55,7	3,9	20,4	8,8	16,4	18,1
Theorie für C <sub>36</sub> H <sub>28</sub> O <sub>11</sub> < (COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br) <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	54,5	3,8	21,4	8,3	17,0	17,0

<sup>11)</sup> G. Lockemann und O. Liesche, Liebigs Annalen 342, 39 [1905].

<sup>12)</sup> A. Einhorn und F. Hollandt, Liebigs Annalen 301, 95 [1898].

Nr.	Formel oder Analysenzahl	Daraus berechnete Atomprozente			Hinweis auf die Ableitungsart	Verfasser	Literaturangabe
		C	H	O			
1.	$C_{18}H_{20}O_8$	39,1	43,5	17,4	Originalvorschrift lag nicht vor	Frémy, Terreil, Urbain	Zitiert nach Lindsey und Tollens, Ann. 267, 341 [1892].
2.	$C_{76}H_{80}O_{37}$	39,4	41,5	19,2	Aus Jute durch Behandeln mit Chlor	Cross und Bevan	Soc. 55, 213 [1889].
3.	$C_{26}H_{30}O_{12}$	38,2	44,1	17,7	Aus Sulfitecelluloseablauge mit Bleiacetat gefällt und Bleisalze mit Schwefelsäure zersetzt	J. B. Lindsey und B. Tollens	Ann. 267, 341 [1892].
4.	$C_{26}H_{32}O_{11}$	37,1	45,7	17,1	Konstitutionsformel nach Ergebnissen von Abbaueversuchen der Lignocellulose	Cross und Bevan	Soc. 103, 685 [1913]; Researches on Cellulose 3, 98 [1912].
5.	$C_{20}H_{24}O_{11}$	36,4	43,6	20,0		Cross und Bevan	Soc. 103, 685 [1913]; Researches on Cellulose 3, 98 [1912].
6.	$C_{19}H_{22}O_9$	38,0	44,0	18,0	Berechnet aus Juteligninchlorid nach Abzug von vier Atomen Chlor	Cross und Bevan	Nach Heuser u. Sieber, Z. anorg. 26 I, 801 [1913].
7.	$C_{40}H_{42}O_{11}$	43,0	45,2	11,8	Aus Sulfitecelluloseablauge	P. Klason	C. 1908, II, 1302.
8.	$C_{38}H_{42}O_{12}$	43,2	43,2	13,6		H. Seidel	Z. f. angew. 13 (II) 951 [1900].
9.	65,1% C, 6,33% H, 28,57% O	40,2	46,5	13,2	Analyse von Salzen der Ligninsulfosäure	Streeb	Dissert. Göttingen 1892.
10.	59,6% C, 6,7% H, 33,7% O	36,2	48,4	15,4	Analyse von Salzen der Ligninsulfosäure	Th. v. Fellenberg	C. 1917 I, 1154.
11.	$C_{24}H_{25}O_9$	41,4	43,1	15,5	Vorgeschlagen nach den in der Literatur angegebenen Analysenergebnissen	P. Klason	Ber. 53, 1864 [1920].
12.	$C_{22}H_{22}O_7$	43,1	43,1	13,8	$\alpha$ -Lignin (sulfosaures Ca) aus Fichtenholz	P. Klason	Ber. 53, 1864 [1920].
13.	$C_{19}H_{18}O_9$	41,3	39,1	19,6	$\beta$ -Lignin (sulfosaures Ca) aus Fichtenholz	F. Lehmann	Diese Veröffentlichung.
14.	$C_{40}H_{44}O_{15}$	40,4	44,4	15,2	Lignin aus Stroh mit methylalkoholischer Lauge aufgeschlossen		

#### c) p-Nitrobenzoylchlorid.

Hier wurde eine Mischung von Pyridin und Äther verwendet. 3,9 g trockenes Lignin wurden in 80 cm Pyridin gelöst und allmählich mit einer Lösung von 18,4 g p-Nitrobenzoylchlorid in 120 cm trockenem Äther zur Reaktion gebracht. Im übrigen wurde wie bei der Brombenzoylierung verfahren.

Ausbeute: Rohprodukt 95,07% der Theorie. Gereinigt: 86,4% (auf Eintritt von vier Gruppen berechnet). In Aussehen und Löslichkeit stimmt es mit dem Brombenzoylprodukt überein.

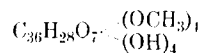
#### Elementaranalyse und Methoxylbestimmung des p-Nitrobenzoyl-lignins (ein Präparat).

Analysen-Nr.	% C	% H	% N	% OCH <sub>3</sub>	C : OCH <sub>3</sub>	C : N
1. ....	60,8	4,4	4,3	9,4	16,7	16,5
2. ....	60,6	4,5	4,2	9,5	16,5	16,8
Theorie für $(C_{36}H_{28}O_{11} \cdot NO_2)_4$	60,0	4,2	4,1	9,1	17,0	17,0

Die mit p-Brombenzoylchlorid und p-Nitrobenzoylchlorid erhaltenen Präparate stimmen mit der theoretischen Annahme etwas weniger gut überein, als das einfache Benzoylderivat.

Die Ursache ist in der Schwierigkeit einer gleichmäßigen und vollständigen Benzoylierung und dem Fehlen eines geeigneten Lösungsmittels für die Reinigung durch Umkrystallisieren zu erblicken.

Jedenfalls hat sich ein Widerspruch gegen die gemachten Voraussetzungen nicht ergeben und es darf angenommen werden, daß dem Lignin die Bruttoformel  $C_{40}H_{44}O_{15}$  mit großer Annäherung entspricht, welche vier Methoxylgruppen und vier benzoylierbare Hydroxylgruppen enthält, so daß die Versuche zu folgender Differenzierung der Bruttoformel führen:



Ob dieselbe nur dem leicht extrahierbaren Anteil des Strohliglins zukommt oder allgemeine Gültigkeit hat, müßte durch fernere Versuche ermittelt werden.

#### Analyse des Natriumlignates.

0,3 g Lignin, in Wasser suspendiert, wurden mit einer zur Lösung nicht ganz hinreichenden Menge von 0,1-n. Natronlauge versetzt, so daß etwas ungelöstes Lignin als Bodenkörper zurückblieb.

Nach einigen Stunden wurde die Lösung filtriert, zur Trockene eingedampft und bis zur Gewichtskonstanz bei 105° weiter getrocknet. Die hinterbleibende, glasige, braune Masse wurde verascht, die Asche wiederholt mit konzentrierter Salzsäure abgedampft, das zurückbleibende Natriumchlorid getrocknet und gewogen.

Zwei Versuche ergaben:

	1.	2.	Theorie für $C_{40}H_{42}ONa_2$
Natriumgehalt des Natriumlignates	4,6%	4,9%	5,7%

Der gefundene Na-Gehalt (im Mittel 4,75%) erreicht also nicht

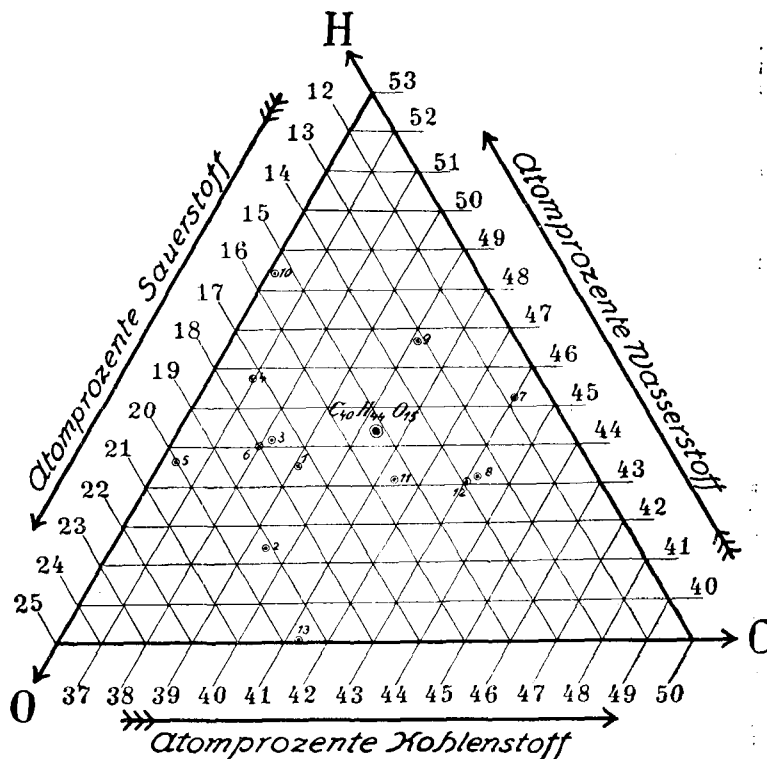
ganz den für ein Dinatriumlignat berechneten Wert. Für das Äquivalentgewicht des Lignins folgt aus den Analysen:

$$100 \cdot 23,0 / 4,75 - 23,0 + 1,0 = 462,$$

während die Theorie für  $C_{40}H_{44}O_{15}$  als zweibasische Säure das Äquivalentgewicht 382,3 verlangt.

Vielleicht ist entweder bei überschüssigem Lignin als Bodenkörper nicht vollständige Absättigung eingetreten oder es ist überschüssiges Lignin in kolloidaler Form durchs Filter gegangen.

H. Seidel<sup>13)</sup> hat aus der Analyse des ligninsulfosauren Natriums ein Äquivalentgewicht von etwa 500 für das Lignin abgeleitet.



Eine bessere Sicherstellung des Äquivalentgewichtes bzw. der Basizität des Lignins ist nur von physikalisch-chemischen Methoden zu erwarten, deren Resultate in Kürze an anderer Stelle<sup>14)</sup> mitgeteilt werden und eine Bestätigung der analytisch gewonnenen Anhaltspunkte bringen.

<sup>13)</sup> H. Seidel, Zeitschr. f. angew. Chemie 13, 951, 1307 [1900].

<sup>14)</sup> Biochem. Zeitschr.

**Übersicht über die verschiedenen für Lignin aufgestellten Formeln.**

Die bisher von verschiedenen Forschern aufgestellten Formeln für Lignin weichen stark voneinander ab.

Inwieweit die Verschiedenheit durch wirklich verschieden zusammengesetzte Ligninarten, inwieweit sie nur durch die Verschiedenartigkeit der Abtrennungsverfahren des Lignins von der Cellulose und durch die hiermit verbundenen chemischen Eingriffe bedingt sind, steht noch keineswegs fest.

Wahrscheinlich sind beide Faktoren zu berücksichtigen.

Erst jetzt scheinen die Grundlagen zu einer rationellen und systematischen Aufklärung des Lignins allmählich erreicht zu werden.

Die frühere Literatur über Lignin stellt eine schwer unter einheitlichen Gesichtspunkt zu bringende Sammlung einzelner Beobachtungen und Analyseergebnisse dar.

Eine Übersicht über die aufgestellten Ligninformeln wird dadurch erleichtert, daß man dieselben in Atomprozenten zum Ausdruck bringt und in einem System von Dreieckskoordinaten als Punkte darstellt.

Die entsprechende graphische Methode ist von einem der Verfasser beschrieben worden<sup>15)</sup>.

In vorstehender Tabelle sind zunächst die Formeln und ihre Berechnung in Atomprozenten zusammengestellt mit einem Hinweis auf die Ableitungsart und mit dem betreffenden Literaturvermerk.

In der Skizze sind die Formeln in bezug auf ihren Atomprozentgehalt als Punkte eingetragen. Es ist damit ein synoptischer Überblick über die Verschiedenartigkeit der angenommenen Zusammensetzungen hinsichtlich C, H, O gegeben, deren Unterschiede man bei einiger Vertrautheit mit der graphischen Methode sofort quantitativ überschaut. Die Zusammensetzung der von uns angegebenen Näherungsformel  $C_{40}H_{44}O_{15}$  liegt innerhalb des Bezirkes der übrigen und ist besonders markiert.

Durch genaueres Auswerten der Skizze läßt sich verfolgen, inwieweit die einzelnen Formeln durch die Annahme bestimmter chemischer Abweichungen (Oxydation, Wasserabspaltung,  $CO_2$ -Abspaltung, Acetylverseifung, Methoxylierung) in Zusammenhang gebracht werden können. Doch muß hierfür auf die zitierten ausführlicheren Darstellungen der graphischen Methode verwiesen werden. [A. 125.]

**Personal- und Hochschulnachrichten.**

Ehrungen: Geh. Hofrat Prof. Dr. phil. Karl Heun, Karlsruhe, dem Altmeister der angewandten Mathematik u. Mechanik wurde von der technischen Hochschule Berlin der Dr.-Ing. ehrenhalber verliehen; Komm.-Rat L. Pfaff, Generaldirektor der Lederwerke Corn. Heyl in Worms, ist wegen seiner Verdienste um die Lederindustrie von der Techn. Hochschule Dresden zum Dr.-Ing. ehrenhalber promoviert worden.

Es wurden berufen (ernannt): Dr. phil. G. Agde als ordentlicher Dozent für chemische Technologie an das Friedrichs-Polytechnikum in Cöthen an Stelle des verstorbenen Professors Dr. Hinz; Privatdozent Dr. Glocker zum Leiter des neuerrichteten Laboratoriums für Röntgenforschung in Stuttgart.

Prof. Dr. A. Johnsen, Frankfurt a. M., hat den Ruf zur Übernahme des Lehrstuhls der Mineralogie sowie der Leitung des mineralogisch-petrographischen Instituts der Universität Berlin als Nachfolger des Geh. Bergrats Dr. Liebisch angenommen.

Gestorben sind: Dr. L. von Orth, ehemals viele Jahre Assistent des Prof. Slaby und Begründer des psychotechnischen Laboratoriums bei Siemens & Halske, im Alter von 60 Jahren; Dr. M. Baste Wagner, am 27. Mai in Lissabon.

**Aus anderen Vereinen und Versammlungen.****Chemische Gesellschaft Freiburg i. B.**

II. Sitzung im S. S. 21.

Der Vorsitzende berichtet, daß 52 Neuanmeldungen vorliegen. Dann hielt Herr Prof. Fromm einen Vortrag über „Triazole und Thiazole“. An der Diskussion beteiligten sich die Herren Wieland und Fromm. Über den Vortrag wird in Kürze an anderer Stelle ausführlich berichtet. Dr. Scheuing.

**Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V.**

Der Chemiker-Fachausschuß hat sich im Berichtsjahre vorwiegend mit der Ausarbeitung von Normalmethoden für Schiedsanalysen für die Untersuchung von Erzen und Metallen beschäftigt, der Fachausschuß für Erzaufbereitung mit Arbeiten, welche auf die Möglichkeit der Anwendung der Schwimmverfahren für die Aufbereitung deutscher Erze und die weitere Verbesserung der naßmechanischen Erzaufbereitung hinzielen. Die Bildung eines besonderen Versuchsinstituts für Schwimmaufbereitung ist in Aussicht genommen.

Obering. L. Plaß, Direktor der Lurgi Apparatebau-Ges. m. b. H., Frankfurt a. M., sprach über „Elektrische Entstaubung und

Gasreinigung“. In dem Vortrag wurde die Entwicklung des Verfahrens dargelegt und an Hand von Lichtbildern und Experimenten die Einrichtung und Wirkungsweise zahlreicher sowohl in Deutschland wie im Ausland errichteter Gasreinigungsanlagen erläutert.

Im Prinzip beruht die elektrische Gasreinigung darauf, daß die zu reinigenden Gase, Nebel, Dämpfe oder Feuchtigkeitströpfchen durch ein Feld von hochgespanntem elektrischen Strom geführt werden. Unter der Einwirkung des elektrostatischen Feldes werden die Teilchen elektrisch geladen und an einer Niederschlagselektrode ausgeschieden, teils sinken sie auch durch Wirbelbildung oder Zusammenballen zu Boden.

Obwohl das elektrische Gasreinigungsverfahren — kurz „E. G. R.“ oder nach den Inhabern wichtiger Patente auch „Möller“ oder „Gottrell“-Verfahren genannt — erst seit einigen Jahren in Deutschland bekannt ist, hat es doch schnell Eingang gefunden. Gegenwärtig sind etwa 30 Anlagen mit einer Stundenleistung von rund 1710000 cbm im Betrieb; einige weitere zwanzig Anlagen befinden sich im Bau.

Die Hauptvorteile des E. G. R.-Verfahrens, um dessen Entwicklung sich in Deutschland in erster Linie die Metallbank und Metallurgische Ges. A.-G., Frankfurt-Main und Erwin Möller-Brackwede, verdient machten, beruhen neben hohem Reinheitsgrad, der mit geringem Kraftaufwand erzielt wird, auf der Möglichkeit, auch säurehaltige oder explosible Gase, sowohl bei hoher Temperatur ohne starken Wärmeverlust wie auch bei niedriger Temperatur, in dampf- oder nebelförmigem Zustand zu reinigen. Die in den Gasen enthaltenen Teilchen werden meist trocken niedergeschlagen, sind also sofort wieder verwendungsfähig. Da als Filter gewissermaßen die Kraftlinien des elektrischen Feldes dienen, so enthalten die Anlagen keine der Brandgefahr oder starkem Verschleiß ausgesetzten Filterstoffe.

Die bei Naßreinigen oft schwierige Schlammwasserbeseitigung oder -klärung kommt bei dem E. G. R.-Verfahren nicht in Frage.

Die wichtigsten Industrien, welche das E. G. R.-Verfahren bisher anwendeten, sind folgende:

Metallhütten, Tonerde-, Zement-, Karbid-, Soda-, Schwefel- und Salpetersäurefabriken, chemische Industrie, Magnesitindustrie, Cellulosewerke;

jedoch sind damit die Anwendungsmöglichkeiten keinesfalls erschöpft und das E. G. R.-Verfahren dürfte sich bald Eingang auf weiteren Gebieten verschaffen.

Dr. Franz Werner Franke-Frankfurt a. M.: „Volkswirtschaftliche Fragen aus Metallbergbau und Hüttenwesen.“

Prof. I. Traube, Dozent an der Technischen Hochschule Berlin über: „Die Theorie der Flotation.“

Harrassowitz, Prof. der Geologie und Paläontologie an der Universität Gießen: „Die Bauxitlagerstätten des Vogelsberges.“

Am 11. ds. Mts. verschied nach zweimonatigem schweren Leiden unser stellvertretender Abteilungsvorstand, der Chemiker

**Herr Paul Tust sen.**

Seit 31 Jahren in unserem Elberfelder Werk tätig, hat er sich als ein kenntnisreicher und eifriger Forscher auf dem Gebiete der Alizarinfarbstoffe erwiesen.

Wir verlieren in ihm einen treuen und erfolgreichen Mitarbeiter, der sich durch seine Charaktereigenschaften die Achtung Aller erworben hat.

In dankbarer Erinnerung werden wir ihm ein treues Andenken bewahren.

Leverkusen,  
Elberfeld, den 13. Juni 1921

**Das Direktorium  
der Farbenfabriken  
vorm. Friedr. Bayer & Co.**

<sup>15)</sup> O. Liesche, Zeitschr. f. physik. Chemie 94, 663 [1920]. — Biochem. Zeitschr. 105, 282 [1920].