

# Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 465—468

Aufsatzeil und Vereinsnachrichten

13. September 1921, Nr. 73

## Das Lignin des mit Alkalicarbonat aufgeschlossenen Strohes.

Von F. PASCHKE-Danzig.

(Eingeg. 12.8. 1921.)

In Nr. 50 (S. 285) dieser Zeitschrift (Jahrg. 34) haben Ernst Beckmann und seine Mitarbeiter eine sehr interessante Arbeit über „Lignin aus Winterroggenstroh“ veröffentlicht. In dieser Abhandlung beschreiben sie auch eine Bestimmung des Äquivalentgewichtes des Lignins. Diese Bestimmung führten sie derart aus, daß ein Überschuß von Lignin in 0,1-n Natronlauge gebracht wurde, und daß in der vom ungelösten Lignin getrennten Flüssigkeit der Natriumgehalt bestimmt wurde. Daraus fanden sie das Äquivalentgewicht 462.

Auch ich beschäftigte mich seit einiger Zeit mit dem Studium des Lignins und habe bereits über Strohlignin veröffentlicht im „Wochenblatt für Papierfabrikation“ und zwar in Nr. 16, Jahrg. 1920, Nr. 33, Jahrg. 1920 und Nr. 23, Jahrg. 1921. In Nr. 33 habe ich auch eine Bestimmung des Äquivalentgewichts beschrieben, die auch auf der Bildung von Natriumlignat beruht und die im Gegensatz zu der obenerwähnten Methode mit einem Überschuß von Natronlauge ausgeführt wurde.

Es erscheint interessant, beide Bestimmungen zu vergleichen, und es sei daher gestattet, die bereits veröffentlichte Beschreibung der letztgenannten Bestimmung hier zu wiederholen:

Es war Stroh mit Soda aufgeschlossen worden und das Lignin der Ablauge durch Salzsäure ausgefällt worden. Dieses Lignin wurde durch wiederholtes Auflösen in Sodalösung und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt und gab alsdann das Ausgangsmaterial für die nachfolgend beschriebene Untersuchung. Die Äquivalentgewichtsbestimmung bestand darin, daß Lignin in überschüssiger Natronlauge aufgelöst wurde und daß alsdann die so entstandene Lösung und die angewandte Lauge titrimetrisch verglichen wurden.

Die Messungen wurden derart ausgeführt, daß bei jeder Titration die Indikatoren Phenolphthalein und Methylorange nacheinander benutzt wurden.

Indikator	10 ccm Lauge	10 ccm Ligninlösung (1,0 g in 100 ccm Lauge)		
		n	n	
Phenolphthalein	9,7 ccm	n	6,9 ccm	
	10	Säure	10	Säure
Methylorange	0,9 ccm	n	3,7 ccm	
	10	Säure	10	Säure

Es zeigte sich also, daß das Lignin in der Lauge sich so verhält wie aufgelöste Kohlensäure, so daß man daher das Lignin mit der Kohlensäure vergleichen kann. Der Methylorange-Titer war durch das Auflösen des Lignins von 0,9 ccm auf 3,7 ccm gestiegen, also um eine Differenz von 2,8 ccm.

Diese 2,8 ccm  $\frac{n}{10}$  Säure entsprechen einer scheinbaren Menge Kohlensäure von 123,2 mg in 100 ccm Lauge. Die beobachtete Änderung des Titers ist aber nicht durch 123,2 mg Kohlensäure, sondern durch 1000 mg Lignin hervorgerufen worden. Aus diesem Verhältnis errechnet sich das Äquivalentgewicht des Lignins zu 357. Beckmann und seine Mitarbeiter haben ein höheres Äquivalentgewicht gefunden, nämlich 462. Sie vermuten, daß dieses hohe Gewicht dadurch hervorgerufen ist, daß kolloidal gelöstes Lignin durchs Filter gegangen ist. Diese Vermutung ist gerechtfertigt.

Tatsächlich konnte ich feststellen, daß Lignin in erheblichem Maße in destilliertem Wasser kolloidal löslich ist und aus dieser Lösung durch Metallsalzlösungen sowie durch Lösungen von Chlorbarium oder Chlorealcium gefällt wird<sup>1)</sup>.

Das Beckmann-Lignin verlangt nach der Theorie das Äquivalentgewicht 382,3, so daß also der theoretische Wert von Beckmann nur um 6,6% größer ist als der von mir gefundene (357).

Das Soda aufschluß-Lignin, welches das Versuchsmaterial lieferte, war von folgender Zusammensetzung: C = 64,8%; H = 6,16%; O = 29,0%; daraus errechnete sich  $C_{27}H_{31}O_9$  499,4 als Bruttoformel<sup>1)</sup>. Nimmt man an, daß im Natriumlignat auf 20 C-Atome 1 Na-Atom kommt, so berechnet sich für das Lignin des Verfassers das Äquivalentgewicht zu  $499,4 \div 20 = 369,9$ .

Hier ist die Übereinstimmung von Theorie und Beobachtung noch besser, Differenz 3,5%.

<sup>1)</sup> Paschke, Wochenblatt für Papierfabrikation, Jahrg. 1920, S. 2322.

Angew. Chemie 1921. Nr. 73.

Ein Vergleich der Analysen und Bruttoformeln beider in Rede stehenden Lignine zeigt, daß beide sich erheblich voneinander unterscheiden und zwar besonders im Sauerstoffgehalt. Das Beckmann-Lignin hat mehr Sauerstoff. Es scheint jedoch dieser Unterschied auf einer gewissen Gesetzmäßigkeit zu beruhen; denn durch Hinzufügung eines Sauerstoffatoms zur Bruttoformel des Soda aufschluß-Lignins entsteht eine hypothetische Bruttoformel, die in ihrer prozentuellen Zusammensetzung dem Beckmann-Lignin sehr nahe kommt.

Bruttoformel	% C	% H	% O
$C_{27}H_{31}O_9$ Soda- } gef. =	64,8	6,2	29,0
aufschluß-Lignin . } Theorie =	64,9	6,3	28,8
$C_{40}H_{44}O_{15}$ (Beckmann) . . . . .	62,8	5,8	31,4
$C_{27}H_{31}O_9 + \text{ein O}$ . . . . .	62,9	6,1	31,0

Das Resultat dieser Betrachtungen kann wie folgend zusammengefaßt werden:

Die beiden Strohlignine des Beckmann-Aufschlusses und des Soda aufschluß-Lignins unterscheiden sich wesentlich in ihrem Sauerstoffgehalt. Dieser Unterschied zeigt jedoch eine gewisse Gesetzmäßigkeit.

Im Natriumlignat kommt auf 20 C-Atome 1 Natriumatom, unabhängig vom Sauerstoffgehalt des betreffenden Lignins. Unmittelbar vor der Veröffentlichung dieser Arbeit habe ich nochmals einen Strohaufschluß mit Soda ausgeführt und das dabei gewonnene Lignin analysiert:

0,2254 g gaben 0,5399 g  $CO_2$  und 0,1248 g  $H_2O$ . Dies entspricht C = 65,4%; H = 6,2%; O = 28,4%.

	% C	% H	% O
frühere Analyse . . . . .	64,8	6,2	29,0
neue Analyse . . . . .	65,4	6,2	28,4

Nach der neuen Analyse ist der Sauerstoffgehalt etwas kleiner und der Kohlenstoffgehalt etwas größer, so daß die Analyse besser auf die Bruttoformel  $C_{40}H_{45}O_{13}$  paßt. Wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	% C	% H	% O
$C_{27}H_{31}O_9$ . . . . .	64,9	6,3	28,8
neue Analyse . . . . .	65,4	6,2	28,4
$C_{40}H_{45}O_{13}$ . . . . .	65,5	6,2	28,4

Auch durch die zweite Analyse wird das vorher Gesagte bestätigt. Ein Vergleich der neuen Formel  $C_{40}H_{45}O_{13}$  mit der Formel von Beckmann und seinen Mitarbeitern  $C_{40}H_{44}O_{15}$  zeigt deutlich, daß die beiden Lignine sich hauptsächlich durch ihren Sauerstoffgehalt unterscheiden.

[A. 192.]

## Die Erhaltung der Elastizität im Kautschuk durch künstliche Anregung kolloider Tätigkeit mittels Alkalien und anderer quellender Mittel.

Von Dr. RUDOLF DITMAR-Graz.

(Eingeg. 16.8. 1921.)

Verschiedene Erscheinungen am „alternden“ Kautschuk und die Wirkung einiger kautschukkonservierender Mittel führten mich auf den Gedanken, daß die Elastizität eines organischen Kolloids (Kautschuk, Leder, Cellulose usw.) auf der Fähigkeit beruht, zu quellen und zu entquellen, zu dispergieren und zu aggregieren. Solange einem organischen Kolloid diese Potenz innewohnt, ist es elastisch. Durch fortwährende Übung, indem man dem Kolloid Gelegenheit gibt zu quellen und wieder zu entquellen, erhält man diese Potenz. Läßt man hingegen das Kolloid ruhen, nimmt man ihm mit anderen Worten die Gelegenheit, sich nach beiden Richtungen hin zu betätigen, dann schwindet die Elastizität und das Kolloid wird brüchig.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß Kautschuk im Gebrauche elastisch bleibt (im Pneu z. B., wenn man ihn fährt und bald dem Regen, bald der Trockenheit ausgesetzt), beim Liegen dagegen hart wird; Wäsche im Gebrauche bleibt weich und schmiegsam (in der Wäsche quillt sie, beim Liegen entquillt sie wieder), Seide wird durch Liegen brüchig, Schuhe werden durch langes Lagern hart, Celluloid spröde usw. Das tägliche Einschmieren der Schuhe mit Schuhcreme bewirkt nichts weiter als eine Fettquellung, welche beim Tragen wieder entquillt — durch diese Übung bleibt das Leder elastisch.

Was man beim Leder mit Creme erreicht, das suchen zahlreiche Patente auf mehr oder weniger umständliche Weise beim Kautschuk zu bewirken, so:

- das D. R. P. 221310 und D. R. P. 243346 „Verfahren zur Verhinderung oder Verlangsamung des Verderbens von fertigen Gummigegenständen“ von Dr. Wo. Ostwald und Wa. Ostwald.  
das Franz. Pat. 415177 „Verfahren zur Verhütung der durch Autoxydation von Rohkautschuk, Guttapercha u. dgl. bewirkten Veränderungen“ von E. Benjamin.  
das D. R. P. 210116 „Verfahren, um Kautschukwaren dauernd weich zu erhalten“ von Ch. Ozenne.  
das D. R. P. 243248 „Verfahren zur Erhaltung der Elastizität von Gummwaren“ von C. Beyer.  
das Engl. Pat. 6183 „Masse zum Überziehen von Kautschuk u. dgl. Stoffen, um deren natürliche Eigenschaften zu bewahren“ von E. Granier und L. Frogier-Delapierre.

Die in diesen Patenten angegebenen Mittel bestehen aus Anilin, Dimethylanilin, Chinolin, Gelatine in Glyzerin, Terpineol usw. Sie alle quellen den Kautschuk an, durch allmähliches Verdunsten des Quellungsmittels tritt wieder Aggregation ein — der Zweck ist erreicht, indem der Kautschuk eine künstliche Anregung seiner kolloiden Tätigkeit erhält, wodurch er sich seine Elastizität bewahrt. Man könnte dasselbe auch auf mechanische Weise erreichen, wenn man den Kautschuk öfter zusammenpreßt oder dreht und dann zurückschnellen läßt. Ob die oben angeführten chemischen Mittel gerade die einfachsten und billigsten sind, das wird sich aus der nachfolgenden Untersuchung zeigen.

Wenn man eine Flasche mit einer Natronlaugenlösung mit einem Guinmistöpsel verschließt, so kann man nach kurzer Zeit die Wahrnehmung machen, daß der Guinmistöpsel dort, wo er mit dem Alkali in Berührung kam, gequollen ist. Bei Säure enthaltenden Flaschen wird man diese Beobachtung nicht machen können. Alkali zeigt also zweifellos auf Kautschuk eine quellende Kraft — es ist ein Dispersionsmittel für Gummi. David Spence und V. Henri zeigten, daß bereits der Milchsaft (latex) eine negative Emulsion darstellt. Die Kautschukkügelchen (Globuloide) bleiben nur in alkalischer Lösung dispergiert, während sie in saurer Lösung koagulieren (der erste Schritt einer Aggregation). Deshalb wendet man, um die Globuloide in Dispersion zu erhalten, auch alkalische Mittel als Zusatz zum Latex an. Ich möchte nur an die patentierte Methode zur Konservierung des Latex erinnern:

D. R. P. 176661 „Verfahren zur Gewinnung haltbarer, auf große Entfernung versandfähiger Milchsäfte beliebiger Gummiaarten“ von Lucien Morisse.

Darnach werden 100 g Milchsaft mit 3 g Ammoniak in wässriger Lösung konserviert.

Nach E. Johanson (Pharm. Zeitschr. für Rußl. 1882, 328) bewahrt man Kautschukgegenstände zweckmäßig in geschlossenen Gefäßen auf, in denen man Ammoniak verdunsten läßt. Nach Thal erhält man Kautschuk am besten in Zinkblechkästen elastisch, in denen sich Glasschalen mit festem Ammoniumcarbonat befinden. Diese Beobachtungen waren rein empirischer Art; der eigentliche Grund der alkalischen Wirkung auf Gummi war unbekannt.

Nicht uninteressant sind auch in dieser Richtung die verschiedenen Vulkanisationsbeschleuniger in ihrer Wirkung, die fast alle basischen Charakter haben. Durch basische Einwirkung wird der Kautschuk während der Vulkanisation dispergiert, wodurch leichter Schwefelanlagerung stattfinden kann als an einem hoch aggregierten Kautschuk. Unter den zahlreichen Patenten in dieser Richtung, wie die D. R. P. 266618, 267945, 266619, 265221, 268947, 269512, 265221 möchte ich bloß aus dem D. R. P. 280198 Kl. 39 b Gruppe 3 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln „Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichen oder künstlichen Kautschukarten“ die hochwichtigen Zeilen herausgreifen: „Es wurde nun die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, daß man dieses wertvolle Resultat (nämlich die Vulkanisationsbeschleunigung) ganz allgemein mit anderen Basen ohne Rücksicht auf ihre Konstitution erhält, deren Dissoziationskonstante größer als etwa  $1 \times 10^{-8}$  ist. Auch Verbindungen des Ammoniaks organischer oder anorganischer Natur, die man gewöhnlich nicht als Basen bezeichnet, wie Ammoniumborat oder Natriumamid, zeigen diese überraschende Wirkung, sofern sie bei den Vulkanisationstemperaturen alkaliisch reagieren.“ Gerade diese letzte Tatsache stützt meine „Alkaliendispersionstheorie“ ungeheuer. Die bei der Vulkanisationstemperatur freiwerdenden Basen dispergieren das Kautschukkolloid, das dadurch für die Schwefelanlagerung reaktionsfähiger wird. Diese Tatsache deckt sich wiederum mit den Beobachtungen von Johanson und Thal. Auch die bekannten Beschleuniger „Acceleren“ und „Vulkazit“ stützen meine Theorie.

Dem Gummichemiker ist längst die Tatsache bekannt, daß Zusätze von Kalk, Magnesia usw. zu den Mischungen sehr günstige Einflüsse auf das Vulkanisat hinsichtlich der elastischen Eigenschaften ausüben. Man führte dies bisher auf die Neutralisation eventuell sich bildender freier Schwefelsäure bei der Vulkanisation zurück. Das ist zweifellos richtig, denn Gummi leidet ungemein durch die Einwirkung von Schwefelsäure. Das allein scheint nicht die günstige Wirkung der basischen Zusätze zur Kautschukmischung zu bilden. Vielmehr dürfte

<sup>1)</sup> Vgl. die Mischungen in dem „Mischungsbuch für die Kautschuk-, Guttapercha-, Balata-, Kabel-, Isolier- und Faktis-Industrie“ von Dr. R. Ditmar. Verlag Wilhelm Braumüller, Wien und Leipzig.

die basische Dispersionswirkung das Entscheidende sein in bezug auf die elastischen Potenzen des Kautschuks.

Auf Grund dieser Untersuchungen gelangt man zu folgenden Ergebnissen:

1. Es ist Tatsache, daß basische Stoffe das Kautschukkolloid dispergieren.
  2. Durch Anwendung flüchtiger Basen erreicht man beim Kautschuk eine Dispersion, bei ihrem allmählichen Verdunsten langsame Aggregation. Je länger die flüchtige Base zum Verdunsten braucht, desto günstiger ist die Wirkung auf das Kolloid, weil es um so länger in Tätigkeit bleibt.
  3. Durch den Wechsel von Dispersion und Aggregation wird die elastische Potenz, die Jugendfrische des Kautschukkolloids erhalten.
  4. Die Elastizität des Kautschuks läßt sich künstlich durch Anregung der Quellfähigkeit mit Hilfe von basischen Mitteln erhalten.
- [A. 1917.]

## Beiträge zur Gewichtsanalyse XIX<sup>1)</sup>.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 20.8. 1921.)

### XXIV. Bestimmung des Cadmiums.

[Zweite Abhandlung.]

2. Bestimmung als Cadmiumammoniumphosphat. Mengt man zu einer heißen, ammoniumchloridhaltigen, etwa 0,2% starken Cadmiumsalzlösung in reichlichem Überschuß Diammoniumhydrophosphatlösung, so gelangt anfänglich das Cadmiumammoniumphosphat als amorpher Niederschlag zur Abscheidung. In etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde beginnt der Niederschlag kristallisch zu werden und verwandelt sich, wenn man den Niederschlag öfters aufwärmst, in  $\frac{1}{2}$  — 1 Stunde zu glitzernden Kristallschuppen von der Zusammensetzung  $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; aus einer stark verdünnten Lösung beginnt die Abscheidung des Niederschlags nur nach einigem Stehen, und zwar sogleich in der kristallinen Form. Der Niederschlag kann ohne Kristallwasserverlust bei 100° getrocknet werden; das Verwittern beginnt bei 130°. — Die Bestimmung des Cadmiums als  $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird wie folgt vorgenommen.

Die 100 ccm betragende, 0,15—0,01 g Cd enthaltende, gegen Methylkreß eben saure Lösung wird mit 2,0 g Ammoniumchlorid versetzt, in einem Becherglas von 200 ccm bis zu dem Aufkochen erhitzt, dann unter Umschwenken aus einer Hahnbürette in dünnem Strahle 10 ccm „20%ige“ Diammoniumhydrophosphatlösung<sup>2)</sup> hinzufüßen gelassen. Während der ersten Stunde wird durch Schwenken des Becherglases der Niederschlag einige Male aufgerührt. Die schwach nach Ammoniak riechende Flüssigkeit bleibt dann in bedecktem Becherglas über Nacht stehen. Weiterhin wird ähnlich verfahren, wie bei der Bestimmung des Zinks als  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$  (Abschn. XXII), also zum Waschen 50 ccm mit Cadmiumammoniumphosphat gesättigtes kaltes Wasser, zum Decken Methylalkohol genommen. Um das Abseihen und das Auswaschen des Niederschlags zu beschleunigen, benutzt man die Wasserstrahlpumpe. Der auf den Wattebausch im Kelchtrichter befindliche Niederschlag wird 2 Stunden bei 100° getrocknet.

Bei den Versuchen wurde eine Lösung verwendet, die in 1000 ccm 6,2585 g  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  enthielt. Es wurden Anteile von 50, 10 und 2 ccm abgemessen, auf 100 ccm verdünnt und nach Vorschrift verfahren; die berechneten Mengen  $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sind: 297,07, 59,41 und 11,88 mg. Es gelangte auch der Glühverlust der Niederschlagsproben zur Bestimmung<sup>3)</sup>; die berechneten Mengen  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  sind: 243,31, 48,66 und 9,73 mg. Die gefundenen Mengen des getrockneten ( $t$ ) und des geglätteten Niederschlags ( $g$ ) sind in folgenden Zahlenreihen enthalten:

<i>t</i>	<i>g</i>	<i>t</i>	<i>g</i>	<i>t</i>	<i>g</i>
297,3 mg	243,1 mg	59,6 mg	48,9 mg	10,0 mg	8,2 mg
296,3 "	242,8 "	59,3 "	48,6 "	9,9 "	8,1 "
296,6 "	242,3 "	58,7 "	48,0 "	9,9 "	8,1 "
298,0 "	243,7 "	58,7 "	48,0 "	10,1 "	8,3 "
296,8 "	242,7 "	58,7 "	48,0 "	9,7 "	7,9 "
296,5 "	242,8 "	59,0 "	48,3 "	10,5 "	8,7 "
296,92 mg	242,87 mg	59,00 mg	48,30 mg	10,02 mg	8,22 mg

Die Verbesserungswerte ergeben sich aus diesen Zahlen:

Gew. d. Ngs.	für <i>t</i>	für <i>g</i>
0,30 g	+ 0,2 mg	+ 0,4 mg
0,20 g	+ 0,2 "	+ 0,4 "
0,10 g	+ 0,3 "	+ 0,4 "
0,05 g	+ 0,4 "	+ 0,4 "
0,01 g	+ 1,9 "	+ 1,5 "

Wurde mit 50 ccm kaltem oder mit 50 ccm heißen Wasser gewaschen, so war der Verlust (Niederschlagsmenge 0,3 g) in beiden

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 30, 31, 32, 33 und 34, Aufsatzeil.

<sup>2)</sup> Angew. Chem. 34, I, 235 [1921], Fußnote.

<sup>3)</sup> Zur Bestimmung des Glühverlustes wurde der größte Teil des Niederschlags, oder die vereinten Niederschlagsproben einfach in einem kleinen Platintiegel unmittelbar mit der Tecluflamme etwa 10' lang erhitzt. Der Niederschlag verwandelt sich hierbei zu einem weißen Pulver, welches nicht schmilzt und auch keinen Gewichtsverlust erleidet, wenn man das Glühen mit der Gläseflamme fortsetzt.