

und den Molvolumina besteht¹⁾). Dagegen scheinen zu anderen Eigenschaften, wie Siedepunkten, Verdampfungswärmen, Schmelzpunkten, Oberflächenspannungen, Zähigkeiten, keine einfachen Beziehungen zu bestehen.

Zusammenfassung von Abhandlung I und II.

1. Binäre Gemische von Flüssigkeiten, die durch Destillation nicht oder nur schwer zu trennen sind, lassen sich in vielen Fällen zerlegen bzw. in ihrer Zusammensetzung stark verschieben, wenn man sie durch eine

¹⁾ Einen ähnlichen Parallelismus zwischen den Benetzungswärmen organischer Substanzen an Fullererde, Knochenkohle, Kaolin und verschiedenen Eigenschaften fand auch G. W. G. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.], 47, 805 [1917] zitiert nach J. Langmair, Journ. Amer. chem. Soc. 39, 1898 [1917].

Schicht von Kieselgel hindurchtropft oder hindurchdestilliert bzw. in Dampfform hindurchleitet.

2. Die Trennung gelingt am besten beim Hindurchtropfenlassen des Gemisches durch Gel (Tropfmethode). Die besten Arbeitsbedingungen werden angegeben.

3. Von einer Reihe von Flüssigkeiten werden die Benetzungswärmen an verschiedenen Kieselgelen gemessen.

4. Für Gemische von Äthylalkohol und Tetrachlor-kohlenstoff wird die Abhängigkeit der Benetzungswärmen von der Zusammensetzung bestimmt.

5. Eine Reihe von Trennungsversuchen verschiedener Flüssigkeitsgemische läßt erkennen, daß ein Parallelismus im Trennungseffekt und im Gang der Benetzungswärmen vorliegt. Der Trennungseffekt ist um so größer, je größer die Differenz der Benetzungswärmen ist.

[A. 143.]

Über das Sorptionsvermögen des Lignins.

Von E. WEDEKIND und G. GARRE.

(Mitgeteilt von E. Wedekind.)

(Chemisches Institut der Forstlichen Hochschule Hann.-Münden.)

(Eingeg. 31. Oktober 1927.)

Die verschiedenen Ligninsorten, die man im Laufe der Jahre gewonnen hat, sind zurzeit Gegenstand besonders eifriger Studiums¹⁾. Es handelt sich hierbei aber fast immer um Konstitutionserforschungen bzw. um experimentelle Klärung der chemischen Natur des Lignins und seiner Abbauprodukte.

Mit den physikalischen Eigenschaften bzw. der amorphen und kolloiden Natur der Lignine hat man sich indessen u. W. verhältnismäßig wenig beschäftigt. Das ist um so auffallender, als die Abneigung vieler Chemiker, sich mit dem so überaus wichtigen Ligninproblem zu beschäftigen, abgesehen von anderen unerquicklichen Eigenschaften der meisten Ligninsorten, auf das Fehlen jeder Kristallisierungsfähigkeit, d. h. auf den amorphen Charakter des Lignins zurückzuführen ist. Dieser ist aber u. W. bisher nicht Gegenstand einer Untersuchung gewesen, obwohl es sehr nahe liegt, die kolloide Natur des Lignins und besonders der Ligninsäure (sog. Alkalilignin) vom kolloid-chemischen Standpunkt aus näher zu prüfen. H. Wislicenus²⁾ hat schon vor einigen Jahren die Kolloidchemie für berufen erklärt, hier Ausklärung zu bringen, wo rein organische Methoden zu versagen scheinen; er selbst kommt auf Grund eigener Untersuchungen zu einer kolloidchemischen Beschreibung³⁾ des Lignins. Man mag sich zu den ziemlich allgemein gehaltenen Ansichten von Wislicenus stellen, wie man will; daß das Lignin einen amorphen, gelartigen Charakter hat, ist kaum zu bezweifeln. In diesem Sinne äußerte sich auch neuerdings W. Fuchs in seiner bereits zitierten Monographie auf S. 67.

Wir haben diese Ansicht durch eine Reihe von Versuchen zu stützen gesucht.

Das gewöhnliche „Willstätter-Lignin“ ist für derartige Untersuchungen an sich wegen seiner Unlöslichkeit⁴⁾ in fast allen Lösungsmitteln nicht sehr geeignet. Immerhin läßt sich feststellen, ob das wasserfeuchte - eventuell auch das getrocknete - Präparat

¹⁾ Vgl. u. a. W. Fuchs, Chemie des Lignins, Verlag J. Springer, Berlin 1926. ²⁾ Vgl. Kolloid-Ztschr. 27, 209 [1920].

³⁾ Versuche, Lignin nach dem Anätzverfahren (vgl. u. a. E. Wedekind, Kolloid-Ztschr. 7, 249 [1910]) zu peptisieren, indem man es abwechselnd mit Salzsäure und Kalilauge ($n_{10}^{\text{so}} - n_{10}^{\text{so}}$) behandelte, verließen stets resultatlos, auch wenn Zellstoffablaugung zur Einleitung der Peptisierung hinzugefügt wurde.

das für gelartige Stoffe charakteristische Sorptionsvermögen⁴⁾ besitzt oder nicht, woraus sich gegebenenfalls weitere Schlüsse kolloidchemischer Natur herleiten lassen.

Als Muster für derartige Versuche dienten uns die Untersuchungen von E. Wedekind und H. Rheinholt⁵⁾ bzw. E. Wedekind und H. Wilke⁶⁾, welche Sorptionsmessungen an verschiedenen anorganischen Substraten, insbesondere an Zirkonoxydhydrat-Gel vorgenommen haben, allerdings mit dem besonderen Ziel, Übergänge aus dem Sorptionsstadium in dasjenige der chemischen Verbindung festzustellen. Mit derartigen Möglichkeiten war auch beim Lignin zu rechnen, denn man weiß, daß gewisse Reagenzien⁷⁾, wie z. B. Calciumbisulfit bei dem Holzaufschlußverfahren von A. Mitscherlich, und Salzsäure bei der Isolierung des Lignins nach Willstätter, mehr oder weniger leicht fixiert werden, Vorgänge, die nicht nur eine gewisse Zeit, sondern, wie bei dem erstgenannten Verfahren, auch erhöhte Temperatur bzw. Druck erfordern. Es war also sehr wohl denkbar, daß diese Reaktionen, wenn sie auch nicht in vollkommener Analogie zu der Salzbildung aus primären Sorptionsverbindungen zu bringen sind, doch zunächst ein Sorptionsstadium durchlaufen.

Als Substrate dienten uns verschiedene Ligninsorten⁸⁾, und zwar Willstätter-Lignin aus Buchen- und Eichenholz, und ferner das Lignin aus einer japanischen Wurzel (Dioscorea Tokoro Makino), die uns zunächst für ganz anders geartete Versuche zur Verfügung gestellt war. Die nach der Vorschrift von Willstätter und Zechmeister gewonnenen Lignine⁹⁾

⁴⁾ Vgl. E. Wedekind, Ztschr. angew. Chem. 39, 738 ff. [1926]. ⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 2142 ff. [1924].

⁶⁾ Kolloid-Ztschr. 34, 83 ff., 283 ff.; 35, 23 ff. [1924].

⁷⁾ Um festzustellen, ob das Lignin, aus verschiedenen Pflanzen nach der gleichen Methode gewonnen, chemischen Agenzien gegenüber unterschiedliches Verhalten zeigt oder nicht.

⁸⁾ Bekanntlich enthält das nach Willstätter dargestellte Lignin stets Chlor bzw. Chlorwasserstoff, der sich durch Waschen nicht entfernen läßt. Wir haben uns davon überzeugt, daß dieser Chlorgehalt (in einer Probe nach Carius zu 1,03% bestimmt) sich weder durch Schütteln mit Ammoniakwasser bzw. Alkalilauge noch durch Behandeln mit Silberoxyd in der Wärme völlig herausbringen läßt. Vergleichende Versuche mit einem völlig chlorfreien Willstätter-Lignin konnten also nicht durchgeführt werden.

wurden nach ausgiebigem Waschen mit kaltem Wasser mehrere Male mit Wasser ausgekocht und dann mit siedendem Wasser so lange ausgewaschen, bis die Waschwässer mit Silbernitrat nicht mehr reagierten. Das scharf abgesaugte Material wurde — als Paste — in einem mit Glasstöpsel verschließbaren Gefäß aufbewahrt.

Ausführung der Sorptionsmessungen: Die in den einzelnen Versuchen wechselnden Mengen Substrat wurden in einer gut verschließbaren Flasche mit bestimmten Mengen des Absorbendums zwei Minuten (in einigen Fällen auch längere Zeit) geschüttelt. Darauf wurde filtriert und in einem aliquoten Teil des Filtrates der Gehalt an Adsorbendum quantitativ (durchweg titrimetrisch) ermittelt, und zwar unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der Paste. Die einzelnen Versuchsbedingungen wechselten.

Vom Buchenholzlignin haben wir Pasten von verschiedenem Gehalt benutzt, die mit P_1 (14,03% Trockensubstanz) und P_2 (15,95% Trockensubstanz) bezeichnet wurden. Die Eichenholzlignin-Paste enthielt 13,55% Trockensubstanz.⁹⁾

1. Versuche mit Lignin aus Buchenholz und Salzsäure.

Bei diesem, wie bei allen anderen Versuchen mit Salzsäure, haben wir Membranfilter zum Filtrieren benutzt. Die verwandte Salzsäure war n_{10} .

Bei der Berechnung der Zahlenwerte war zu berücksichtigen, daß das Substrat Wasser enthält, und daß dieses nach der Filtration ebenfalls einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt aufweist. Deshalb wurde in mehreren Proben der Wassergehalt des unfiltrierten und des filtrierten Substrates bestimmt und in die Rechnung mit einbezogen. Er war durchweg der gleiche wie bei der Ausgangspaste.

Versuche von zwei Minuten Dauer.

Angew. Menge Substrat: 1 g (P_1) = 0,1403 g Trockensubstanz.
Zugesetzte Flüssigkeit: 100 ccm.

Tabelle 1.

zugesetzte ccm		ccm n_{10} HCl	
I. n_{10} HCl	II. H ₂ O	III. unverbraucht	IV. verbraucht
10	90	9,47	0,53
20	80	19,11	0,89
50	50	48,35	1,65
100	—	96,80	3,20

Auswaschversuche.

Das auf dem Filter befindliche Substrat wurde so lange an der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, bis keine Flüssigkeit mehr durch das Filter ging. Darauf wurde die Gesamtmenge des Substrates in ein Becherglas gebracht und mit derjenigen Menge Wasser übergossen, welche der zugegebenen Flüssigkeit in der jeweiligen Reihe der Hauptversuche entsprach; darauf wurde umgeschüttelt. Ebenso war die Zeidauer dieselbe wie bei den Adsorptionsversuchen der gleichen Reihe. Dann wurde wieder wie üblich filtriert und die ausgewaschene Salzsäure bestimmt. Nach Abzug der im Pastenwasser gelösten Salzsäure von der gesamten gefundenen Menge ergab sich der wirkliche Wert für die ausgewaschene Menge.

Auswaschversuche von Versuchsreihe I.

Tabelle 1a.¹⁰⁾

ccm n_{10} HCl.			
I.	II.	III.	IV.
verbraucht	ausgewaschen	gebunden	nicht gebunden
0,53	0,20	0,33	9,67
0,89	0,30	0,59	19,41
1,65	0,86	0,79	49,21
3,20	1,88	1,32	98,68

⁹⁾ Zur Trockenbestimmung wurde eine abgewogene Menge im Trockenschrank bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann gewogen.

¹⁰⁾ In Spalte III ist die wirklich gebundene Menge verzeichnet (Differenz von Spalte I und II), in Spalte IV die nicht gebundene Menge (Differenz von Spalte I in Tabelle 1 und Spalte III dieser Tabelle).

Die verbrauchte Menge Chlorwasserstoffsaure ist gering. Sie steigt an mit zunehmender Konzentration der zugesetzten Lösung. Beim Vergleich der Versuchsreihen¹¹⁾ findet man, daß von der größeren Menge Substrat bei gleicher Konzentration der angewandten Salzsäure mehr aufgenommen ist. Diese Aufnahme nimmt aber nicht proportional der Menge des Substrates zu.

Ein Versuch von 16 Stunden Dauer, bei dem die Bedingungen die gleichen waren wie in der letzten Versuchsreihe, zeigte, daß durch Erhöhung der Zeit keine Vermehrung der aufgenommenen Chlorwasserstoffsaure zu erreichen ist.

Eichenlignin verhält sich genau so, wie Buchenholzlignin.

Versuche mit gleicher Menge Substrat, gleicher Konzentration, gleicher Zeitdauer, aber verschiedenem Flüssigkeitsvolumen.

Menge des Substrates: 10 g = 1,355 g Trockensubstanz.

Konzentration der Salzsäure: n_{10} . Dauer: 5 Minuten.

Tabelle 2.

ccm HCl	unverbraucht	verbraucht
100	91,90	8,10
200	189,78	10,22
300	287,10	12,90
400	386,58	13,42

Aus den Versuchen geht die Abhängigkeit der verbrauchten Menge Salzsäure von der Größe des Flüssigkeitsvolumens bei gleichbleibender Konzentration hervor. Je größer das Volumen der Lösung ist, desto größer ist die aufgenommene Menge Salzsäure. Sie nimmt aber nicht streng proportional der Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens zu.

Um festzustellen, ob das in dem nach der beschriebenen Weise gewonnenen Lignin noch in geringen Mengen anhaftende Fett und Harz bei den Versuchen störend wirkt, wurden vergleichende Messungen mit Präparaten angestellt, die völlig von Fett und Harz befreit¹²⁾ waren. Das Gesamtbild war hier das gleiche wie bei den früheren Versuchen. Die geringen Mengen von Fett und Harz haben somit keinen Einfluß auf das Sorptionsvermögen.

Um die Abhängigkeit des Sorptionsvermögens von dem Wassergehalt des Substrates zu prüfen, wurden je 5 g Substrat (= 0,7625 g Trockensubstanz) bei verschiedenen Temperaturen getrocknet, und zwar bei 100°, 80°, 50° und 20° (eine Woche im Exsikkator). Darauf wurden die einzelnen Proben mit je 50 ccm n_{10} Salzsäure und 50 ccm Wasser 10 Minuten behandelt. Ein Verbrauch von Salzsäure war nicht festzustellen. Der Wassergehalt des Substrates ist demnach von ausschlaggebender Bedeutung für die Sorption von Salzsäure. Ist die Fähigkeit für die Sorption erst einmal verlorengegangen, so wird sie nicht wieder erlangt; denn als wir 5 g bei 100° getrocknetes Substrat zwei Tage mit 50 ccm Wasser unter öfterem Umschütteln stehenließen, und dann 50 ccm n_{10} HCl hinzugaben, ergab sich kein Verbrauch an Salzsäure.

Das Verhältnis der sorbierten Menge Salzsäure zur nichtsorbierten, in der üblichen Weise graphisch dargestellt, ergibt auf Grund der Zahlen in Tabelle 1 das Bild der Abb. 1. I.

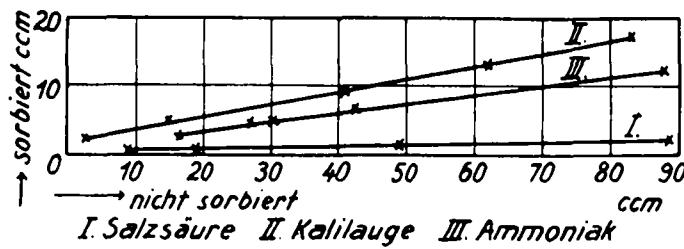


Abb. 1.

¹¹⁾ Aus Gründen der Raumersparnis wurde auf die Wiedergabe einiger Tabellen, die das betreffende vollständige Zahlenmaterial enthalten, verzichtet.

¹²⁾ Vgl. Hägglund, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 3110 [1923].

Der lineare Verlauf deutet nicht auf Sorption im gewöhnlichen Sinne hin, sondern auf feste Lösung. Der Vorgang ist aber, wie das Ergebnis der Auswaschversuche zeigt, nicht völlig reversibel: ein Teil der Salzsäure ist festgebunden, ohne daß sich etwas über die Art der Bindung aussagen ließe. Andererseits besteht keine Abhängigkeit von der Zeit, wohl aber von der Erhöhung der Konzentration und des Flüssigkeitsvolumens; für den primären Vorgang sind zweifellos Kapillaritätserscheinungen entscheidend, da die Sorptionsfähigkeit des Substrates nach dem Trocknen völlig verlorengeht.

2. Versuche mit Willstätter-Lignin und Kalilauge bzw. Ammoniak.

Die relativ geringe Sorptionswirkung des Lignins gegen Salzsäure legte einen Vergleich mit alkalischen Agensien nahe: als Absorbendum wurde Kalilauge (bis zu $\frac{1}{10}$ -Normalität) gewählt. Selbst bei den niedrigsten Konzentrationen beobachtet man Färbungen der Flüssigkeit¹³⁾, die auf Lösungs- bzw. Dispergiererscheinungen hindeuten.

Tabelle 3.

Substrat¹⁴⁾: 5 g = 0,7625 g Trockensubstanz.
Zugesetzte Flüssigkeit: 100 ccm; Dauer 5 Minuten.

$n/_{10}$ KOH	ccm		ccm $n/_{10}$ KOH	
	unverbraucht	verbraucht	$n/_{10}$ KOH	H ₂ O
5	95	2,45	2,55	
10	90	8,50	3,50	
20	80	15,00	5,00	
25	75	18,40	6,80	
50	50	40,60	9,40	
75	25	62,00	13,00	

Das Wasser der Paste ist in die Berechnung einbezogen. Mit dem Ansteigen der Konzentration geht ein Mehrverbrauch von Kalilauge Hand in Hand. Die ausgewaschene Menge war so minimal, daß sie in der Rechnung nicht berücksichtigt wurde. Auf eine Entfernung des Substrates vom Filter mußte bei den Auswaschversuchen verzichtet werden, da es nicht ohne Verlust von dem Filter heruntergebracht werden konnte. Das Substrat wurde deshalb samt Filter mit Wasser behandelt. Bei einem 4½-Tage-Versuch ergab sich ein etwas höherer Verbrauch an Kalilauge.

Die Ergebnisse mit Kalilauge sind in Abb. 1 II graphisch dargestellt.

Es ergibt sich also wiederum ein linearer Verlauf. Die Wirkung ist aber stärker als mit Salzsäure. Die fast völlige Irreversibilität weist auf weitgehende chemische Bindung der Kalilauge hin; diese ist vermutlich die Vorstufe für das sogenannte Alkalilignin.

Dasselbe gilt von dem Verhalten gegen Ammoniak, nur tritt hier die zeitliche Wirkung zurück. Die erhaltenen Zahlen sind aus folgender Tabelle zu ersehen.

Tabelle 4.

Substrat: 5 g = 0,7625 g Trockensubstanz.
Zugesetzte Lösung: 100 ccm; Einwirkungsdauer: 5 Minuten.

NH_4OH	Zugesetzte ccm		ccm $n/_{10}$ NH ₄ OH	
	unverbraucht	verbraucht	NH_4OH	H ₂ O
1.	20	80	16,30	3,70
2.	30	70	25,00	5,00
3.	50	50	42,80	7,20
4.	100	—	88,20	11,80

Aus dem Diagramm ergibt sich wiederum ein linearer Verlauf für die Sorption des Ammoniaks. (Vgl. Abb. 1 III.)

¹³⁾ Da Membranfilter sich nicht als hinreichend widerstandsfähig gegen Alkalilauge erwiesen, mußten zum Filtrieren quantitative Filter von Schleicher und Schüll benutzt werden.

¹⁴⁾ Buchenholzlignin aus gereinigtem Sägemehl.

Ein 1½-Tageversuch (wie Versuch 3 obiger Tabelle angesetzt) führte zu dem gleichen Ergebnis. Von vorher getrocknetem Lignin wurde etwas mehr Ammoniak (7,4 ccm in Versuch 3) aufgenommen.

Bei den Auswaschversuchen ließ sich im Filtrat kein Ammoniak mehr nachweisen, wohl aber im ausgewaschenen Substrat nach der Behandlung mit Kalilauge.

3. Lignin und schweflige Säure.

Die verwendete schweflige Säure war ungefähr $\frac{n}{10}$. Zur Filtration — ohne Unterdruck — wurden wieder quantitative Filter von Schleicher und Schüll benutzt.

Tabelle 5.

Substrat¹⁵⁾: 5 g = 0,7625 Trockensubstanz.
Zugesetzte Flüssigkeit: 100 ccm; Einwirkungsdauer: 5 Minuten.

	Zugesetzte ccm		ccm H ₂ SO ₃	
	H ₂ SO ₃	H ₂ O	unverbraucht	verbraucht
1.	10	90	8,65	1,35
2.	20	80	15,01	4,99
3.	30	70	21,57	8,43
4.	50	50	34,79	15,21
5.	100	—	70,00	30,00

Die Zeidauer der Einwirkung hat keinen Einfluß auf die Sorption. So wurde für Versuch 4 nach 2 Minuten ein Verbrauch von 15,21 ccm und nach 18½ Stunden von 15,22 H₂SO₃ gefunden.

Versuchsreihe mit veränderter Substratmenge.

Tabelle 6.

Substrat: 2 g = 0,330 g Trockensubstanz.

	Zugesetzte ccm		ccm H ₂ SO ₃	
	H ₂ SO ₃	H ₂ O	unverbraucht	verbraucht
1.	20	80	17,39	2,81
2.	30	70	24,85	5,15
3.	50	50	39,41	10,59
4.	100	—	75,99	24,01

Bei 60° getrocknetes Lignin vermochte etwas mehr schweflige Säure (10,64 ccm für Versuch 3 in der letzten Tabelle) zu binden. Versuche, bei denen unter Druck filtriert wurde, um die Auswaschbarkeit der schwefligen Säure zu prüfen, zeigten, daß im Waschwasser keine schweflige Säure mehr vorhanden war. Quantitativ sind indessen die Zahlenergebnisse hierbei wegen der Verluste an schwefriger Säure, die beim Absaugen infolge der Flüchtigkeit der Säure entstehen, nicht zu verwerten.

Die Ligninsorten aus Eichenholz und aus der oben erwähnten japanischen Wurzel verhalten sich ungefähr ebenso wie das Buchenholzlignin. Die an das Lignin gebundene schweflige Säure läßt sich in dem gründlich ausgewaschenen Substrat nach dem Auflösen in warmer konzentrierter Salpetersäure durch Verdünnen mit Wasser und Ausfällen der gebildeten Schwefelsäure mit Bariumchloridlösung nachweisen.

Die graphische Darstellung des Verhaltens der schwefligen Säure gegen Lignin zeigt wiederum einen linearen Verlauf, wie aus Abb. 2 I zu ersehen ist.

Bei Erhöhung der Menge des Substrates oder der Konzentration der Lösung oder Vermehrung des Flüssigkeitsvolumens bei gleicher Konzentration stieg auch der Verbrauch an schwefriger Säure. Ein Unterschied der aus verschiedenen Pflanzen gewonnenen Lignine im Verhalten gegenüber schwefriger Säure ist nicht vorhanden.

Auch Kalium bisulfat wird ziemlich stark sorbiert. Auf die Wiedergabe von quantitativen Angaben müssen wir aber verzichten, da die einzelnen Versuchsreihen — aus nicht aufgeklärten Gründen —

¹⁵⁾ Buchenholzlignin aus gereinigtem Sägemehl.

unter sich erhebliche Abweichungen zeigten. Die qualitativ festgestellte Tatsache ist aber von Interesse wegen der Beziehung zum Sulfit-Zellstoffprozeß. Es sei hier daran erinnert, daß genuines Lignin schweflige

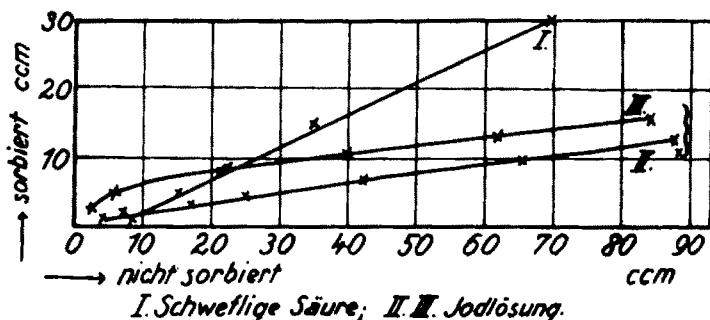


Abb. 2.

Säure zu addieren vermag, und daß das sogenannte Primärlignin ein Additionsprodukt mit Natriumbisulfat gibt usw. (vgl. W. Fuchs, a. a. O., S. 65).

4. Versuche mit Lignin und Jodlösung.

Diese Versuchsreihe zeigt äußerlich einen ähnlichen Verlauf wie die oben geschilderten Versuche mit Salzsäure, Kalilauge bzw. Ammoniak und schwefriger Säure insofern, als auch bei Verwendung von Jod in Jodkaliumlösung Abhängigkeit der sorbierten Menge von der Konzentration des Sorbendums, der Menge des Substrates und der Versuchsdauer besteht.

I. Versuch von 5 Minuten Einwirkungsdauer.

Tabelle 7.

Substrat: 2 g = 0,330 g Trockensubstanz.
Zugesetzte Lösung: 100 ccm.

Zugesetzte ccm	ccm Jodlösung		
Jodlösung	H ₂ O	unverbraucht	verbraucht
5	95	4,02	0,98
10	90	7,63	2,37
20	80	16,84	3,16
30	70	25,16	4,84
50	50	42,69	7,32
75	25	65,26	9,74
100	—	88,37	11,24

II. 2-Tage-Versuche.

Tabelle 8.

Zugesetzte ccm	ccm Jodlösung		
Jodlösung	H ₂ O	unverbraucht	verbraucht
1. 5	95	2,55	2,45
2. 10	90	5,87	4,13
3. 30	70	22,10	7,89
4. 50	50	39,63	10,87
5. 75	25	61,95	13,05

Beim Auswaschen des Substrates gehen nur minimale Mengen Jod in das Waschwasser.

Eine weitere Probe wurde unter den schon angegebenen Bedingungen (Versuch 4) während 22 Stunden geschüttelt. Sorbiert waren 10,53 ccm. Der gleiche Versuch — sechs Tage durchgeführt — ergab einen Verbrauch von 16,32 ccm Jodlösung = 0,1904 g J₂. Auf trockenes Substrat berechnet kommt man auf 57,69% Jod.

Bei 60° getrocknetes Lignin verbrauchte in 15 Minuten 12,37 ccm Jodlösung bei gleicher Konzentration der Jodlösung.

Schütteln des Substrates mit dem Sorbendum, Verlängerung der Zeit, in der der Vorgang verläuft, und vorheriges Trocknen des Substrates bewirken demnach erhöhte Aufnahme von Jod aus der Lösung.

Nachweis des Jods im Substrat.

1. Das gut ausgewaschene Substrat wurde mit starker Salzsäure schwach erwärmt und das Filtrat mit Chloroform ausgeschüttelt: Rotfärbung.

2. Eine andere Probe wurde mit etwa 8 ccm n/10 Na₂S₂O₃-Lösung versetzt, geschüttelt und filtriert. Dann wurde zu einem Teil des Filtrates Chlorwasser und Stärkelösung zugesetzt: Blaufärbung. Ein anderer Teil wurde mit Chlorwasser versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Chloroform ausgeschüttelt. Versuche mit wässriger Jodlösung ließen ebenfalls einen beträchtlichen Verbrauch von Jod erkennen.

Im Diagramm ergeben die Versuche mit Jodlösungen auf Grund der Tabellen Nr. 7 und 8 das Bild der Abb. 2 II und III.

Bemerkenswert ist, daß sich nur ein Teil des gebundenen Jodes aus dem Substrat durch Thiosulfat entfernen läßt. Die Flüssigkeit zeigt auch bei langerer Versuchsdauer keine saure Reaktion, so daß also Substitution von Wasserstoffatomen durch Jod nicht in Frage kommen kann. Für den fest gebundenen Anteil kann man sich nur Absättigung von Doppelbindungen im Ligninmolekül vorstellen; hierüber werden erst besondere Versuche präparativer Natur Klarheit erbringen können (vgl. hierzu die Bemerkungen von W. Fuchs, a. a. O., S. 65).

5. Sorption von Farbstoffen an Lignin.

Bei der Aufnahme von Farbstoffen durch organische Substrate hat man es — neben einigen Fällen einer chemischen Verbindung — meist mit einer Sorption zu tun.

L. Pelet-Jolivet¹⁶⁾ hat die Bindung von organischen Farbstoffen an Wolle, Baumwolle und Seide verfolgt und dabei teilweise Resultate erhalten, für welche die Adsorptionsisotherme Gültigkeit hat (was allerdings für die Theorie der Erscheinung kaum etwas besagt). Die folgenden Versuche sollten dazu dienen, einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, ob beim Lignin ähnliche Verhältnisse vorliegen oder nicht.

Vorversuche zur Feststellung des sauren bzw. basischen Charakters des Lignins.

Aus der Bindung der basischen bzw. sauren Farbstoffe durch anorganische oder organische Substrate läßt sich die Ladung des betreffenden Sorbens feststellen, da man allgemein annimmt, daß ein saurer Farbstoff negative und ein basischer positive elektrische Ladung besitzt¹⁷⁾). Daraus ergibt sich dann der basische bzw. saure Charakter des Substrates.

Je 2 g Lignin wurden mit einer 0,02%igen Farbstofflösung versetzt. Nach einer Stunde wurde filtriert und ausgewaschen, anfangs mit kaltem, darauf mit heißem Wasser.

Tabelle 9.

Farbstoff ¹⁸⁾	Elektrische Ladung	Aufnahme oder nicht	Waschwasser
1 Nilblau	+	aufgenommen	farblos
2 Neutralblau	+	"	gefärbt
3 Wasserblau	-	nicht aufgenommen	"
4 Kongorot	-	"	"

Bei Versuch 1 und 2 ließ sich der Farbstoff weder durch kaltes noch durch heißes Wasser auswaschen, wohl aber durch Alkohol (sogar schon bei Zimmertemperatur). Bei Versuch 3 und 4 genügte bereits

¹⁶⁾ Vgl. Pelet-Jolivet, Die Theorie des Färbe-
prozesses, Dresden 1910.

¹⁷⁾ Vgl. H. Rheinboldt u. E. Wedekind, Über die Bindung organischer Farbstoffe durch anorganische Substrate. Kolloidchem. Beih. 17, 115 ff. [1923].

¹⁸⁾ Es wurden für den vorliegenden Zweck sorgfältig gereinigte Farbstoffe verwendet.

kaltes Wasser, um den Farbstoff wieder vollständig zu entfernen. Das Substrat war bei Versuch 1 und 2 deutlich gefärbt.

Danach hat das Lignin, da es basische Farbstoffe bindet, negative Ladung und besitzt somit sauren Charakter.

Sorptionsmessungen mit basischen Farbstoffen.

Die Ausgangslösungen der Farbstoffe waren 0,02%ige. Wegen der Konstruktion des verwendeten Kolorimeters (von der Firma Hellige in Freiburg) konnten keine größeren Konzentrationen verwendet werden.

Da durch Papierfilter oder Glaswolle filtrierte Lösungen wegen des störenden Einflusses der Filtermaterialien zur Beobachtung ungeeignet waren, haben wir nur Versuche ohne Filtration anstellen können.

Die Menge des Substrates betrug, wo nichts anderes bemerkte, 1 g, die Gesamtlösung 100 ccm und die Zeit 1 Tag. Zu Anfang wurde öfter umgeschüttelt, dann das Substrat zum Sedimentieren gebracht und durch Beobachten der überstehenden klaren Flüssigkeit im Kolorimeter der Verbrauch an Farbstoff bestimmt. In nachstehender Tabelle bedeutet:

- I die Ablesung bei Verwendung der Ausgangslösung des Farbstoffes;
- II ist die Ablesung nach Beendigung des Versuches.

Tabelle 10.

ccm 1. Neutralrot.

Farbstofflösung	H ₂ O	I	II	Unterschied (Verbrauch)
100	—	0	6	6
75	25	25	36	11
50	50	49	60	11
30	70	68	78½	10½
20	80	78	88	10

Vorheriges Trocknen des Substrates hat keinen Einfluß auf die Aufnahme des Farbstoffes.

ccm 2. Nilblau.

Farbstofflösung	H ₂ O	I	II	Verbrauch
100	—	2	7	5
85	85	19½	24	4½
75	25	31	36	5
50	50	54	60	6½
30	70	74	80	6½

Versuch mit der doppelten Menge Substrat. ccm

Farbstofflösung	H ₂ O	I	II	Verbrauch
100	—	2	9	7
85	15	19½	27½	8
75	25	31	38½	7½
50	50	54	62	8
30	70	74	82	8

Der Verbrauch von Farbstoff ist ein wenig gestiegen.

Versuch mit Eichenlignin als Substrat. ccm

Farbstofflösung	H ₂ O	I	II	Verbrauch
100	—	2	15	12
85	15	19½	35½	15
75	25	31	45	14
50	50	54	68	14
30	70	74	96	16

Die Aufnahme von Farbstoff ist hier verstärkt.

ccm 3. Fuchsins.

Farbstofflösung	H ₂ O	I	II	Verbrauch
100	—	0	6	6
85	15	20	24	4
75	25	28	33	5
50	50	53	58	5
30	70	71	77	6

Farbstofflösung	H ₂ O	4. Brillantgrün.		Verbrauch
		I	II	
100	—	10	12	2
85	15	17	19	2
75	25	28	30	2
50	50	46	48	2

Die einzelnen Farbstoffe werden verschieden stark aufgenommen, am schwächsten Brillantgrün.

Quantitative Versuche mit sauren Farbstoffen, die nach dem Gesagten auch überflüssig erschienen, ließen sich nicht durchführen, da die Lösungen auch nach Tagen und Wochen noch trübe waren.

Lignin wird also durch basische Farbstoffe in ganz ähnlicher Weise angefärbt wie die negativ geladenen anorganischen Gele nach Rheinboldt und Wedekind (l. c.). Wegen der starken Eigenfärbung des Lignins erhält man durchweg unansehnliche Mischfarben.

Ein Vergleich mit dem Verhalten der zweiten Holzkomponente, der Cellulose, gegen Farbstoffe ergibt einen wesentlichen Unterschied, denn die Baumwolle nimmt unter den Textilfasern dadurch eine Sonderstellung ein, daß — abgesehen von den sogenannten substantiven Farbstoffen — weder saure noch basische Farbstoffe waschecht fixiert werden. Cellulose ist gewissermaßen ein elektrisch ungenügend geladenes Substrat, im Gegensatz zu dem ausgesprochen negativ geladenen Lignin, das positive Sorbenden wie die basischen Farbstoffe waschecht fixiert. Für die immer noch vielumstrittene Theorie des Färbevorganges ergibt sich vielleicht hieraus eine Stütze für die Ansicht, daß dem primären Sorptionsprozeß, der entgegengesetzte elektrische Ladungen von Substrat und Sorbendum zur Voraussetzung hat¹⁰), sehr schnell ein irreversibler chemischer Vorgang folgt¹⁰), der aber nicht in einer Salzbildung (entsprechend den älteren Ansichten von Knecht und von Nietzki) zu bestehen braucht, sondern durchweg in der Bildung von Molekülverbindungen¹¹), deren von Fall zu Fall wechselnde Beständigkeit die Haltbarkeit der Anfärbung (ohne Echtheits-eigenschaften) ausmacht. Mit der Annahme von Molekülverbindungen im Sinne von Pfeiffer ist auch die Tatsache, daß der gegen Wasser irreversibel gebundene Farbstoff durch organische Lösungsmittel (Alkohol) herausgelöst werden kann (s. o.), viel besser vereinbar als mit der Annahme von Salzen oder salzartigen Verbindungen, denn es ist nicht einzusehen, warum ein Salz gerade durch Alkohol zerlegt werden soll, während Molekülverbindungen gegen verschiedene Lösungsmittel — namentlich in der Wärme — häufig wechselnde Beständigkeit¹²) zeigen, denn hier konkurrieren die Anziehungskräfte der Lösungsmittelmoleküle mit denjenigen der Komponenten der Molekülverbindungen.

¹⁰) Sog. „elektroaffine Sorption“ nach Rheinboldt u. Wedekind, Kolloidchem. Beih. 11, 80 ff. [1923].

¹¹) Die primäre Sorption wäre also im Sinne von Wedekind u. Wilke (Kolloid-Ztschr. 35, 23 ff. [1924]) die Vorstufe zu einer chemischen Verbindung, in diesem Falle einer Molekülverbindung; im Grenzfall können natürlich auch echte chemische Verbindungen resultieren.

¹²) Vgl. u. a. P. Pfeiffer u. O. Angern, Ztschr. angew. Chem. 39, 253 ff. [1926] u. H. Rheinboldt, ebenda, S. 568.

¹³) Vgl. z. B. die Spaltungsversuche von Molekülverbindungen aus Aminosäuren und Benzolazophenolen durch verschiedene Lösungsmittel bei P. Pfeiffer u. O. Angern, a. a. O. S. 257.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Willstätter-Lignin ein negativ geladenes Gel darstellt, das basische Stoffe, wie Alkalilauge, Ammoniak und basische Farbstoffe mehr oder weniger stark irreversibel sorbiert; wahrscheinlich ist der irreversible Endzustand das Ergebnis einer der normalen Sorption (Gleichgewicht) überaus schnell folgenden sekundären Reaktion, welche zu stabilen Sorptionsverbindungen bzw. Molekülverbindungen zwischen Substrat und Sorbendum führt.

Daneben zeigt das Lignin die Fähigkeit, auch saure Stoffe, wie z. B. Salzsäure und schweflige Säure, zu fixieren, wenn auch z. T. schwächer; Salzsäure wird nur von feuchtem Lignin sorbiert. Diese Vorgänge

deuten wegen ihres linearen Laufes auf feste Lösungen; da sich aber hier ebenfalls keine Gleichgewichte ausbilden, so ist anzunehmen, daß auch bei der Einwirkung der sauren Agentien eine Überlagerung des primären Vorganges durch chemische Bindung erfolgt. Dasselbe gilt von dem Verhalten von Jodlösungen gegen Lignin; hier ist der starke Verbrauch an Jod (bis zu etwa 58%, berechnet auf das Trockengewicht des Substrates) auffällig.

Binäre Neutralsalze, wie Chlorkalium, Silbernitrat usw., werden von Lignin nicht sorbiert, wohl aber saure Salze, wie z. B. Kaliumbisulfat.

In einer demnächst a. a. O. erscheinenden Abhandlung wird auf die Kolloidnatur und das Sorptionsvermögen der Ligninsäure eingegangen werden. [A. 128.]

Zur Geschichte des Bunsenbrenners.

Von Prof. Dr. HEINRICH BILTZ, Breslau.

(Eingeg. 7. Dezember 1927.)

In der Zeitschrift „Chemische Apparatur“¹⁾ wurde von Feldhaus festgestellt, daß etwa gleichzeitig und unabhängig von Bunsen²⁾ der nach ihm benannte Gasbrenner auch von dem Gasingenieur R. W. Elsner (1851, 1854) gefunden sei; auch Elsner hat die Gasflamme durch Einführung von Luft entleuchtet und Rußbildung verhindert.

Der Vorschlag, eine Leuchtgasflamme durch Beimengung von Luft im Brenner von der Rußabscheidung zu befreien, ist viel älter. Ich finde ihn in der deutschen Übersetzung von M. Faraday, „Chemische Manipulation oder das eigentlich Praktische der sichern Ausführung chemischer Arbeiten und Experimente“, Weimar, im Verlage des Großh. S. priv. Landes-Industrie-Comptoirs 1828, wo auf Seite 128—130 ausführlich über Gaslampen gehandelt wird. Für gewöhnliche Brenner wird beschrieben und durch Abbildung erläutert, wie über das Brennerrohr ein Konus aus Messing- oder Kupferblech an drei bis vier Armen befestigt wird, so daß er auf- und abwärts geschoben werden kann; er hat etwa die Form der jetzt üblichen Schornsteine der Bunsenbrenner; nur ist das obere Loch viel enger, nämlich etwas größer als die Brennerrohrerndigung. Durch Niederschieben des Konus erhält man

¹⁾ Chem. Apparatur 14, 252 [1927].

²⁾ Veröffentlicht durch Vortrag in London im November 1856; beschrieben in Poggendorffs Annalen 100, 43 [1857].

eine leuchtende Flamme, durch Heben eine entleuchtete. Entsprechende Vorkehrungen sind beschrieben für das Entleuchten einer Argandbrenner-Flamme und für kreisförmige Flammen. Dieser Faraday'sche Brenner wurde auf meine Veranlassung im Deutschen Museum durch ein Modell wiedergegeben.

Hieraus ergibt sich, daß das Prinzip, eine Gasflamme durch Beimengung von Luft zu entleuchten, auf Faraday zurückgeht; Bunsen gehört die allgemein eingeführte Ausführungsform. Bunsen beansprucht auch nicht mehr; er zieht seine Konstruktion den „Drahtnetzlampe“ des Heidelberger Laboratoriums und „anderen Vorrichtungen zur Hervorbringung regelmäßiger Flammen von verschiedener Leuchtkraft“ vor. Wie ich aus der Veröffentlichung von Feldhaus entnehme, ist die Elsner'sche Ausführungsformel nicht näher beschrieben worden. Er benutzt in irgendeiner Weise das Faraday-Prinzip zu einer Brennerkonstruktion, die ersichtlich für die Konstruktion des Bunsenbrenners nicht maßgebend ist.

Bemerkt sei, daß der ursprüngliche Bunsenbrenner unten in einem Vierkantstück vier runde Löcher für den Eintritt der Primärluft besaß, die zur Erzeugung einer leuchtenden Flamme einzeln verstopft werden mußten. Die bequeme Möglichkeit der Regulierung durch ein drehbares Röhrchen ist erst später eingeführt worden.

[A. 149.]

Berichtigung.

In dem Vortrag von P. Jaeger, Stuttgart, „Fortschritte in der Anstrichtechnik“, Ztschr. angew. Chem. 40, 1516 [1927], ist auf der zweiten Spalte, Zeile 13 und 14 von oben, das Wort „nicht“ ausgelassen, es muß also heißen: „Man hat darauf, daß Leinöl erhärtete pflanzliche Öle nicht angreift, keine Rücksicht genommen“ usw.

Versammlungsberichte.

Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften.

Berlin, 18. Januar 1928.

Prof. Dr. Max Bergmann, Dresden: „Einige Probleme aus der Chemie der Eiweißstoffe.“

Würden wir aus der Elementaranalyse auf das Molekulargewicht von Eiweißstoffen schließen, so kämen wir beim Salmin auf den Umfang 2450, beim Hämoglobin auf 17 000, beim Leim hat man in kolloidaler, wässriger Lösung Teilchen vom Umfang 30 000 gefunden. In der Erklärung dieser großen Zahlen liegt das allgemeinste Problem der Eiweißchemie. Bedeuten solche Atomhaufen, daß die ganze große Anzahl der

in unseren Formeln aufgeführten Atome zu einem einzigen Molekül vereinigt sind, oder hat man die komplizierte Zusammensetzung und die umfangreichen Kolloideinheiten der Eiweißstoffe ganz anders zu verstehen? Sind es vielleicht nur Anhäufungen, Aggregationen viel kleinerer Moleküle, die durch Aneinanderreihung von kleinen Atomgruppen entstehen, so daß sie nach irgendeinem Prinzip im Raum angeordnet sind, aber doch deutlich voneinander unterschieden? Herzog und seine Schüler haben bei manchen Proteinen nach dem Röntgenverfahren Kristallinterferenzen erhalten und aus deren Lage auf recht kleine Moleküle geschlossen. Man könnte auch zugunsten der kleinen Moleküle die im Laboratorium des Vortr. durchgeführten Versuche anführen wollen, wonach es gelungen ist, aus einfach gebauten Stoffen durch einfache chemische Eingriffe Präparate vom typischen kolloidchemischen Verhalten der Eiweißstoffe zu gewinnen. Kein Befund hat bisher aber so viel Beweiskraft, daß die Frage der Molekülgröße der Proteine eindeutig entschieden werden könnte. Wir haben das Gefühl, vor einer Alternative zu stehen, deren Entscheidung weder in dem einen noch in dem anderen Sinne befriedigen kann. Entscheiden wir uns für die kleinen Moleküle, so wissen wir nicht, wie wir die verwickelte Zusammensetzung der Proteine und ihr chemisches Verhalten erklären können; nehmen wir große Moleküle an, dann sind die Eigenschaften