

# über Ionenaustauscher auf Lignin-Basis\*)

Von Doz. Dr. W. LAUTSCH, Aus dem Institut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die Versuche, das Lignin wegen seines lockeren Gefüges und der permutoiden Eigenschaften zum Aufbau von Adsorbentien zu verwenden, haben vor mehr als 10 Jahren begonnen. Damals wurde zu diesem Zweck mit V. Schwindt das Benzylignin bereitet<sup>1)</sup>. Die Substanz hat als Adsorbens den Erwartungen allerdings nicht entsprochen. Als später die Hydrierung der Sulfitablaue bearbeitet wurde, trat das Bedürfnis auf, mit Hilfe eines Austauschers die Ligninsulfonsäure abzusondern und zu konzentrieren. Da die Austauscher des Handels versagten, wurden Versuche zur Vereinigung von Lignin mit Polyäthylenimin angestellt. Es entstand zwar eine Verbindung, aber sie hatte nicht die nötigen Eigenschaften (Unlöslichkeit, beschränkte Quellbarkeit) für einen Austauscher. Erst durch die Anwendung von vernetzenden Mitteln, wie Formaldehyd (W. Lautsch) konnte eine innige Vernetzung zwischen Lignin- und Basen-Anteil herbeigeführt werden. Damit waren die Voraussetzungen für Anionenaustauscher geschaffen (Alkali- und Säure-resistenz). Später hat sich dann das von E. Planckenhorn verwendete Di-(chloräthyl)-methyl-amin als Vernetzungsmittel als besonders geeignet erwiesen. Nunmehr wurde die ursprüngliche Aufgabe, Isolierung und Konzentrierung der Ligninsulfonsäure, von W. Lautsch aufgenommen. Die Untersuchung dehnte sich alsbald auf das ganze Gebiet der Ionenaustauscher auf Lignin-Basis aus, so daß heute neben basischen auch saure Austauscher zur Verfügung stehen und zu hoffen ist, daß in absehbarer Zeit nennenswerte Mengen Lignin, Schwarzlaue und Sulfitablaue für die Gewinnung von Austauschern verarbeitet werden können.

K. Freudenberg.

Den anorganischen, ionenaustauschenden Mitteln sind in neuerer Zeit organische Kunstharze an die Seite getreten, die saure und basische Gruppen als wirksame Bestandteile enthalten<sup>2)</sup>. Im wesentlichen unterscheidet man saure oder Kationenaustauscher und basische oder Anionenaustauscher.

Die wirksamen Gruppen in Kationenaustauschern sind Phenolhydroxyl-, Carboxyl- und Sulfonsäure-Gruppen. Zuzufolge der geringen Acidität ihrer Wirkungsgruppe führen die mit Phenolhydroxyl-Gruppen ausgestatteten Kunstharze nur zum Neutralaustausch, während die Carboxyl- und Sulfonsäure-Gruppen enthaltenden Harze auch den Wasserstoff ihrer Wirkungsgruppen gegen die Kationen der Salze auszutauschen vermögen.

Die basischen oder Anionenaustauscher enthalten als wirksame Gruppen stickstoff-tragende Reste in Gestalt von primärem, sekundärem und tertiärem Stickstoff. Ammonium-Verbindungen neigen i. allg. zufolge der Empfindlichkeit ihrer Hydroxyde leicht zum Zerfall. Es scheinen nur die Ammonium-Verbindungen von cyclischen tertiären Aminen auch in Gestalt der freien Base resistent zu sein (s. Abschn. II). Eine Differenzierung in der Wirkung kann durch Aufbau von Kunstharzen mit aliphatisch oder aromatisch gebundenem Stickstoff sowie durch eine Variation in der Stickstoff-Dichte herbeigeführt werden. Anionen- wie Kationenaustauscher sind zu einfachen und doppelten Umsetzungen befähigt.

Über die Verfahren zur Gewinnung sowie über die Anwendungsmöglichkeiten von ionenaustauschenden Kunstharzen hat R. Griebach<sup>3)</sup> ausführlich berichtet. Es sei deshalb nur auf die Herstellung und Eigenschaften solcher Adsorbentien auf Lignin-Basis eingegangen.

Die Feststellung, daß gewissen Lignin-Derivaten, insbes. der Ligninsulfonsäure, kationenaustauschende Fähigkeit zukommt, geht auf Untersuchungen von C. Kullgren<sup>4)</sup> zurück, der beobachtet hat, daß die in Sulfitzellstoffen enthaltenen, durch übliche Waschprozesse nicht entfernbaren Metallreste an die im Zellstoff noch enthaltenen Spuren von fester, wasserunlöslicher Ligninsulfonsäure gebunden sind. Später zeigte Hägglund<sup>5)</sup>, daß der festen Ligninsulfonsäure, die durch Behandlung von wasserlöslichen Präparaten mit starken Mineralsäuren erhalten wurde, permutoiden Eigenschaften zukommen, da sie weitestgehend in Ionen gespalten ist und annähernd die Acidität einer Mineralsäure besitzt. Die kationenaustauschende Fähigkeit wurde von C. Kullgren

u. C. Du Riets<sup>6)</sup> in zahlreichen Untersuchungen studiert. Technische Vorschläge zur Herstellung und Verwendung solcher Präparate wurden zuerst von der Norsk Hydro gemacht, die wasserunlösliche Präparate durch thermische Polymerisation<sup>7)</sup> erhielt und zum Austausch der Calcium-Ionen in der Sulfitablaue gegen Alkali-, Ammonium- oder Wasserstoff-Ionen vorschlug<sup>7)</sup>. Diese Austauscher besitzen jedoch nur ein geringes Aufnahmevermögen, was auf die Abspaltung der Sulfo-Gruppe während der Kondensation zurückzuführen ist. Wirksamer, gegen Wasser und Alkali stabilere Präparate werden nach den Patenten der I.G.<sup>8)</sup> durch Kondensation von Ligninsulfonsäure mit Aldehyden, Ketonen und Phenolen oder Phenolalkoholen, amid-artigen Verbindungen, wie Harnstoff, Thioharnstoff, Biuret usw., erhalten. Auch diese Präparate stehen an Wirksamkeit den aus Phenolsulfonsäure erhältlichen Kondensationsprodukten, z. B. dem Wofatit K der I.G., nach, weil für den Ionenaustausch inaktive Vernetzungsmittel, z. T. mit hohem Molekulargewicht verwendet werden.

## Eigene Versuche zur Herstellung von Ionenaustauschern.

### I. Kationenaustauscher.

#### 1. Mit SO<sub>3</sub>H-Gruppen ausgerüstete Austauscher.

##### a) Durch Kondensation mit Formaldehyd.

Die Untersuchungen haben ergeben, daß man zu Kationenaustauschern gelangt, die den aus Phenolsulfosäuren erhältlichen vergleichbar sind, wenn die Kondensation mit Formaldehyd in 2 Stufen durchgeführt wird, wobei man unter sehr schonenden Bedingungen in der ersten Kondensationsstufe hochquellfähige Harzgele erzeugt (unter Vermeidung von SO<sub>2</sub>-Abspaltung), welchen in getrocknetem Zustand in der zweiten Kondensationsstufe durch Behandlung mit gasförmigem Formaldehyd die für Kationenaustauscher wesentliche, geringe Quellfähigkeit und Resistenz gegen Alkali und Säuren verliehen wird.

Über die Herstellung und Eigenschaften unterrichtet die folgende Tab. 1.

Herstellungsweise	Härtung mit Formaldehyd-Gas bei 70°	Quellfähigkeit in Gramm Wasser je 100 g trockenem Austauscher	Bindungsvermögen in Grammäquivalenten/1000 g Austauscher bestimmt an	
			Alkalichlorid	Alkaliacetat
Konzentrat aus vorgereiner Sulfitablaue (50 bis 60% Trockensubstanz) + 15% der Trockensubstanz an wasserfreier HCl + 8% CH <sub>2</sub> O	an dem in Gestalt d. freien Säure vorliegenden Kondensationsprodukt	385	1,7	1,97
	an dem in Gestalt des Natriumsalzes vorliegenden Kondensationsprodukt	1100	1,9	2,17

Tabelle 1.

Die Härtung mit gasförmigem Formaldehyd führt nur an den getrockneten Präparaten der freien Säure zu wenig quellfähigen Harzgele, wobei darauf hingewiesen sei, daß die wiedergegebenen Werte nicht die maximale Quellung darstellen, welche sich oft erst nach mehreren Wochen einstellt. Der Vergleich des Bindungsvermögens für Alkalichlorid und -acetat läßt eine größere Aufnahme der Kationen aus dem Acetat erkennen. Dies ist auf das gleichzeitige Vorkommen von Carboxyl-Gruppen im Austauscher zurückzuführen, die in der Regel nur aus Salzen schwacher Säuren die Kationen auszutauschen vermögen.

##### b) Durch Oxydation mit Chromsäure.

Das D. R. P. 461 833 schützt die Behandlung von Sulfitablaue mit Chromsäure zur Herstellung von Leim- und Füllstoffen. Die Untersuchung hat ergeben, daß die Ligninsulfonsäure dabei in ein wasser- und alkalionlösliches Harzgel mit

\*) Vorgetragen vor der Chemischen Gesellschaft Heidelberg am 2. Dezember 1943, auszugswise vorgetragen vor der „Deutschen Gesellschaft für Holzforschung“ in Wien am 20. Januar 1944; 60. Mitt. über Lignin von K. Freudenberg u. Mitarb., s. insbes. 58. und 59. Mitt. W. Lautsch u. G. Piasolo, Cellulosechemie, 22, 48, 97 [1944].

\*) Vgl. K. Freudenberg, M. Meister u. E. Flickinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 510 [1937].

\*) R. Griebach, Beiheft Nr. 31 zur Ztschr. des VDCh. Im Auszug veröffentlicht diese Ztschr. 63, 215 [1939].

\*) Svensk kem. Tidskr. 43, 99 [1931].

\*) E. Hägglund u. T. Johnson, Biochem. Z. 250, 221 [1932].

\*) Svensk kem. Tidskr. 42, 179 [1930]; 44, 15 [1932]; 45, 185 [1933]; 46, 186 [1934]; 48, 52 [1937].

\*) Brit. Pat. 519 848; Norw. Pat. 59 970 und Zusatz 62 807; Norw. Pat. 62 146 und Zusatz 63 053.

\*) Dan. Pat. 5284; Holl. Pat. 51 589.

\*) Schwed. Pat. 100 554; Brit. Pat. 524 695

permutoiden Eigenschaften verwandelt wird, welches durch eine Nachbehandlung mit Formaldehyd einen brauchbaren Kationenaustauscher ergibt. Bei der Chromsäure-Oxydation wird ein Teil der Sulfo-Gruppen oxydativ eliminiert, und es werden Carboxyl-Gruppen hinzugebildet (Tab. 2).

Herstellungsweise	Härtung	Bindungsvermögen in Grammäquivalenten/1000 g trockenem Austauscher für	
		Alkalichlorid	Alkaliacetat
Konzentrat von ligninsulfonsaurem Na (80% Trockensubstanz) + 80% der Trockensubstanz an Chromsäure	CH <sub>3</sub> O-Gas bei 70°	1,17	1,77

Tabelle 2.

Das Adsorptionsvermögen von Kationenaustauschern aus Ligninsulfonsäure kann schließlich weiter erhöht werden, wenn man bei der Kondensation entweder von vornherein von besonders hoch sulfonierten Ligninsulfonsäuren bzw. solchen Fraktionen ausgeht oder solche durch Nachsulfonierung, z. B. durch mehrfache Nachbehandlung mit sulfitionenreichen Bisulfit-Lösungen erzeugt. Da die Polymerisation der löslichen Ligninsulfonsäure zu alkali- und säurefesten Kondensationsprodukten recht energische Bedingungen erfordert (Temperatur, Acidität) — wobei es zur Abspaltung von Sulfo-Gruppen kommt —, haben wir mit Erfolg Polymerisationsbeschleuniger, wie Selen, Tellur und Schwefel, verwendet<sup>9)</sup>, die die Kondensation bei niedrigen Temperaturen gestatten. Schließlich konnte eine Erhöhung des Aufnahmevermögens durch Kondensation mit Naphthol- und Naphthylamin-Polysulfonsäuren sowie durch nachträgliche Einführung von Sulfo-Gruppen mit Halogen-Nitro-Arylsulfonsäuren herbeigeführt werden.

## 2. Mit Carboxyl-Gruppen ausgerüstete Kunstharze.

Auch auf Basis isolierten Lignins können Kationenaustauscher erhalten werden, insbesondere mit Carboxyl-Gruppen ausgerüstete. Die Einführung von Carboxyl-Gruppen kann durch Kondensation oder durch Oxydation erfolgen.

Als kondensationsfähig mit dem Lignin haben sich  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Dicarbonsäureanhydride, insbes. Maleinsäureanhydrid, ergeben (substituierende Addition). Die bei 190° verlaufende Kondensation wird zweckmäßig in Gegenwart von p-Kresol-dialkohol oder Hexamethylentetramin als Vernetzungsmittel vollzogen. So hergestellte Präparate tauschen aus Alkaliacetat-Lösungen bis zu 3 Grammäquivalente Kationen je 1000 g trockenem Austauscher aus.

Von technischem Interesse ist, daß sich durch Oxydation von Lignin-Präparaten, vorwiegend in Gegenwart von Alkali, und nachfolgende Kondensation mit Formaldehyd Kationenaustauscher erhalten lassen, die bis zu 2 Grammäquivalente Kationen je 1000 g Austauscher auszutauschen vermögen (Tab. 3). Die Oxydation kann mit Sauerstoff, am zweckmäßigsten unter Druck, und gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt werden. Überoxydationen müssen vermieden werden — bis zur Aufnahme von etwa

Lignin- präparat	Oxydationsmittel	Oxydations- milieu	Kondensa- tion mit Formalde- hyd bei pH	Härtung	Bindungs- vermögen in Grammäqui- valenten/ 1000 g trock. Austauscher
Salzsäure- lignin	O <sub>2</sub> + Co(III)-hydr- oxyd als Kataly- sator bei 100°	alkalisch	8—9	CH <sub>3</sub> O-Gas bei 70°	1
Salzsäure- lignin	Druckoxydation b. 80° (bis zur Aufnahme von 1 O je Lignin- einheit)	alkalisch	8—9	CH <sub>3</sub> O-Gas	1,7
Salzsäure- lignin	Druckoxydation b. 80° (bis zur Aufnahme von 2 O je Lignin- einheit)	alkalisch	stark sauer bei 140°	—	2
Alkali- lignin	80% ig. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 10% d. Menge des Lignins	alkalisch	3	—	0,9
Alkali- lignin	80% ig. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 50% d. Menge des Lignins	alkalisch	3	—	1,2
Salzsäure- lignin	80% ig. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 100% d. Menge des Lignins	stark sauer	alkalisch	—	0,6

Tabelle 3.

<sup>9)</sup> Selen wurde von den *Norsk Hydro* als Polymerisationsbeschleuniger zur Herstellung von Preßmassen aus Ligninsulfonsäure empfohlen (Norw. Pat. 64 268).

2 Grammatomen O je Lignin-Einheit (178 g) —, da sonst zu stark abgebaute Lignin-Präparate erhalten werden, die sich nicht mehr kondensieren lassen.

## II. Anionenaustauscher.

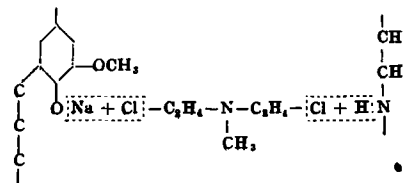
Vorschläge zur Gewinnung von Anionenaustauschern auf Lignin-Basis wurden bisher nicht gemacht, obwohl isoliertes Lignin in Gestalt der Holzverzuckerungsrückstände in großen Mengen in Deutschland zur Verfügung steht, ganz abgesehen von dem mengenmäßig bedeutenden Anfall an Alkalilignin, dem Hauptinhaltsstoff der Natron- und Sulfat-Zellstoffablaugen.

Da die Einführung basischer Gruppen in die Lignin-Molekel nach den klassischen Methoden der organischen Chemie, z. B. durch Nitrierung und Reduktion, nur mangelhaft gelingt, wurde versucht, dieses Ziel durch Kondensation zu erreichen. So wird Lignin in Lösung, Suspension oder in fester Form mit der basischen Komponente mit Hilfe eines Vernetzungsmittels verknüpft<sup>10)</sup>. Als basische Komponente kommen in Frage: Mono-, Di- und Polyamine und -imine mit beweglichem Wasserstoff, als Vernetzungsmittel Aldehyde, Ketone und solche abspaltende Mittel, halogenierte Kohlenwasserstoffe, halogenierte Aldehyde und Ketone, chlorierte Amine, insbes. die halogen-substituierten Äthanolamine, schließlich Isocyanate und Isothiocyanate. Als Lignin und lignin-haltige Ausgangsstoffe können verwendet werden: Säurelignine der Holzverzuckerungsverfahren, Alkalilignine, z. B. in Gestalt der Natronzellstoffablaugen, sog. Organosolv-lignine, d. h. Lignin-Präparate, die durch Einwirkung organischer Lösungsmittel auf Holz oder isolierte Lignine erhalten werden.

Den Vorzügen der isolierten Lignine mit ihrer ausgeprägten Zellstruktur steht die glattere Kondensation der löslichen Lignin-Präparate (z. B. Alkalilignine) gegenüber. Diese verhalten sich bei der Kondensation wie hochmolekulare, sehr reaktionsfähige Phenole mit periodisch wiederkehrenden, funktionellen Gruppen und Verknüpfungsstellen, die bei Anwendung von Aldehyden, Ketonen usw. als Vernetzungsmitteln wohl im wesentlichen in den Benzol-Kernen bestehen, bei den genannten bifunktionellen Vernetzungsmitteln in den aliphatischen und phenolischen Hydroxyl-Gruppen. Dadurch erfolgt auch bei den während der Kondensation gelösten Lignin-Präparaten — obwohl diese ihre Zellstruktur eingebüßt haben — eine vorteilhafte Verteilung der den Ionenaustausch bewirkenden basischen Gruppen über die gesamte Molekel. Darauf ist auch der hohe Wirkungsgrad dieser Adsorbentien zurückzuführen (s. u.).

Die Aufgabe bei der Kondensation besteht nicht nur in einer innigen Verknüpfung zwischen Amin und Lignin, sondern auch in einer Abdeckung der hydrophilen Gruppen im Lignin, vor allem der sauren phenolischen Hydroxyl-Gruppen, die Alkali binden und damit das Neutralwaschen des Austauschers verzögern würden. Während diese Abdeckung der Phenol-Gruppen bei Formaldehyd-Kondensaten durch Verätherung nachträglich geschehen muß, erfolgt sie mit den schon erwähnten halogen-substituierten Äthanolaminen im Zuge des Kondensationsvorganges.

Die wirksamsten Anionenaustauscher wurden durch Kondensation von Alkalilignin und Polyäthylenimin mit Di-(chloräthyl)-methylamin als Vernetzungsmittel erhalten, entsprechend dem folgenden Reaktionschema:



Die ursprünglich homogene, wäbrig-alkalische Lösung der drei Komponenten wird beim Erhitzen auf etwa 50° spontan hochviscos und erstarrt. Nach Aktivierung mit Alkali und Neutralwaschen ist der Anionenaustauscher gebrauchsfertig.

Auch aus Derivaten des Lignins, insbes. halogen-substituierten Ligninen, können Anionenaustauscher erhalten

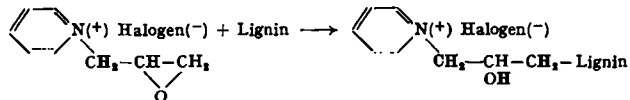
<sup>10)</sup> Bekannt ist die Kondensation von Lignin mit aromatischen Aminen und Formaldehyd zur Herstellung von Preßmassen. Die Kondensation mit aliphatischen Aminen für gleiche Zwecke ist nur in Gegenwart von Phenolen bekannt (Amer. Pat. 2 227 819). Die besondere Eignung von Lignin-Amin-Kondensationsprodukten als Anionenaustauschern wurde bisher nicht beobachtet. Dagegen hat man Holzmehl als porösen Adsorptionsstoff für basische Harzele vorgeschlagen (Franz. Pat. 852 272).

werden, da sich ergeben hat, daß insbes. in Polyhalogen-Ligninen die Halogen-Atome trotz ihrer im wesentlichen aromatischen Bindungsweise bereits unter milden Bedingungen bei der Umsetzung mit Polyaminen und -iminen substituiert werden (bearbeitet von A. Münch).

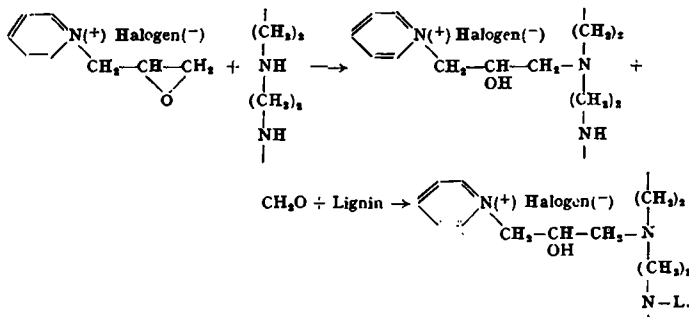
Die mehr oder minder hochquellfähigen Kondensationsprodukte besitzen ein hohes Aufnahmevermögen für Mineralsäuren, schwache und starke organische Säuren in einer Menge von 5—10 Gramm/Mol je 1000 g Austauschertrockengewicht. Für ihren stark basischen Charakter spricht ihr Neutralsalzsplittingsvermögen, denn sie vermögen selbst aus Salzen starker Säuren und Basen, z. B. Kochsalz, das Metallhydroxyd, z. B. Natronlauge, in Freiheit zu setzen.

Die Fähigkeit zur Neutralsalzsplaltung kann durch Einführung von Ammonium-Gruppen in die Molekel wesentlich erhöht werden. Dies kann auf folgende Weise geschehen:

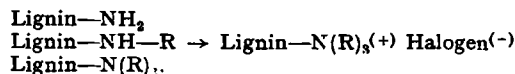
1. durch unmittelbare Kondensation des Lignins oder lignin-haltigen Stoffes mit einer kondensationsfähigen Ammonium-Verbindung, z. B. aus Pyridin und Epichlorhydrin:



2. durch primäre Kondensation einer reaktionsfähigen Ammonium-Verbindung mit einem kondensationsfähigen Di- oder Poly-Amin oder -Imin und anschließende Kondensation des erhaltenen Komplexes mit dem Lignin oder lignin-haltigen Stoff in Gegenwart eines Vernetzungsmittels:



3. durch Einführung von Alkyl-, Aralkyl- oder Aryl-Gruppen (R) in Lignin-Amin-Kondensate:



Die durch den Gehalt an Ammonium-Gruppen deutlich erhöhte Fähigkeit zur Spaltung von Neutralsalzen möge an einem nach der Reaktionsweise 2 durch Kondensation des Pyridinium-Epichlorhydrin-Polyäthylenimin-Komplexes mit Alkalilignin und Formaldehyd als Vernetzungsmittel gewonnenen Kondensationsprodukt gezeigt werden (Tab. 4). Zum Vergleich sei das schon genannte Kondensationsprodukt aus Alkalilignin und Polyäthylenimin (Kondensationsverhältnis 1 : 1, vgl. Tab. 6) angeführt:

Austauscher	Spaltungsvermögen für NaCl Grammäquivalente NaOH je 1000 g Austauscher
Lignin-Polyäthylenimin-Kondensationsprodukt	0,015
Pyridinium-Epichlorhydrin-Polyäthylenimin-Lignin-Kondensationsprodukt	1,4

Tabelle 4.

Auch in lignin-freien Kunstharzen ist der Einfluß der Ammonium-Gruppen auf die Neutralsalzsplaltung deutlich erkennbar (Tab. 5):

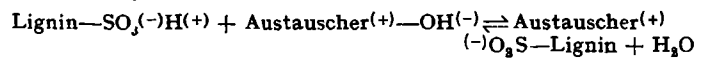
Austauscher	Vernetzungsmittel	Spaltungsvermögen für NaCl Grammäquivalente NaOH je 1000 g Austauscher
Polyäthylenimin-Kondensationsprodukt (nach Tab. 6)	Di-(chloräthyl)-methylamin	0,8
Pyridinium-Epichlorhydrin-Polyäthylenimin-Kondensationsprodukt	Epichlorhydrin Formaldehyd	3,7 3,3

Tabelle 5.

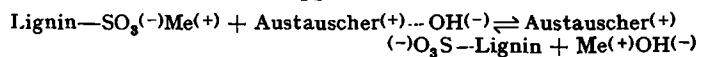
Es sei noch darauf hingewiesen, daß ein Gehalt an Ammonium-Gruppen sich nicht nur in der erhöhten Fähigkeit zur Spaltung von Neutralsalzen, sondern auch in der Haftfestigkeit der adsorbierten Anionen sowie in der „Durchbruchskapazität“ für die zu adsorbierende Säure äußert.

### Adsorption von hochpolymeren Säuren.

Den lignin-haltigen Austauschern kann im Gegensatz zu handelsüblichen Anionenaustauschern ein ausgeprägtes Bindungsvermögen für hochpolymere Stoffe, z. B. Ligninsulfonsäure, verliehen werden. Diese Adsorption kann aus Lösungen der freien Säure oder ihrer Salze erfolgen. Während jedoch die Adsorption der freien Säure durch stete Verschiebung des Gleichgewichts auf die rechte Seite, entsprechend



schließlich zur quantitativen Adsorption der Säure führt, gelingt dies nicht bei der doppelten Umsetzung:



Hier bleibt das Gleichgewicht je nach der Basizität des entstandenen Metallhydroxyds mehr oder weniger weit auf die linke Seite, die Seite der gelösten Salzkombination hin, verschoben. Die Lage des Gleichgewichts bei der doppelten Umsetzung ist ein Maß für die Basizität des Austauschers.

Die Elution der adsorbierten Ligninsulfonsäure erfolgt am zweckmäßigsten mit Alkalilauge oder mit Ammoniak, wobei der Austauscher erneut in den Arbeitszustand versetzt wird.

Im einzelnen wurde dieses den eigentlichen Ausgangspunkt der Untersuchung bildende Problem der Adsorption der Ligninsulfonsäure durch Variation des Kondensationsverhältnisses zwischen Lignin und Basenanteil sowie durch richtige Wahl der Konzentration der Reaktionspartner bei der Herstellung der Austauscher gelöst. Die ursprüngliche Annahme, zur Bindung der Ligninsulfonsäure sei eine besonders hohe Stickstoff-Dichte im Austauscher erforderlich, erwies sich als irrig. Das höchste Aufnahmevermögen für Ligninsulfonsäure in einer Menge bis zu dem 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-fachen Betrage des Eigengewichts des Austauschers wurde mit stickstoffarmen Präparaten erzielt. Darüber unterrichtet Tab. 6.

Kondensationsverhältnis: Alkalilignin zu Polyäthylenimin. Vernetzungsmittel: Di-(chloräthyl)-methylamin.	0	10	80	50	70	90	100
	100	90	70	50	30	10	0
Kondensationsprodukt enthält:							
% N	24,8	22	19,4	13,3	8,9	5,3	3,2
% OCH <sub>3</sub>	0	2,1	4,4	7,0	9,1	11,2	12,5
% Lignin	0	14,4	29,6	47,4	61,6	76,2	84,5
Aufnahmevermögen (in % des Austauscher-Trockengewichts)							
für Ligninsulfonsäure	14,2	75,9	61,5	66,3	84,5	100,5	82,3
für Schwefelsäure	72,3	68,7	45,3	30,7	17,4	9,8	5,1

Tabelle 6. Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens für Ligninsulfonsäure und Schwefelsäure vom Kondensationsverhältnis.

Die Tabelle enthält den Stickstoff- und Methoxyl-Gehalt des Austauschers und den aus dem letzteren Wert sich errechnenden Lignin-Anteil und schließlich das Adsorptionsvermögen für Ligninsulfonsäure und Schwefelsäure.

Während das lignin-freie Kondensationsprodukt aus Polyäthylenimin und Di-(chloräthyl)-methylamin nur 14% seines Trockengewichts an Ligninsulfonsäure<sup>11)</sup> aufnimmt, bewirkt ein geringer Gehalt an Lignin im Kondensationsprodukt (15%) eine Steigerung des Aufnahmevermögens auf das 5—6fache. Bei höheren Lignin-Gehalten sinkt zunächst die Kapazität ab, das Maximum an Adsorptionsvermögen wird schließlich mit einem Austauscher erzielt, der zu drei Vierteln aus Lignin besteht (Kondensationsverhältnis 9 : 1). Für niedermolekulare Säuren, wie Schwefelsäure, wirkt der lignin-haltige Grundkörper dagegen nur als Trägersubstanz: Es besteht in diesem Falle eine lineare Abhängigkeit zwischen Stickstoff-Gehalt und Aufnahmevermögen. Dies möge noch durch ein Kurvenbild verdeutlicht werden.

Die Adsorptionskurve der Ligninsulfonsäure zeigt zwei Maxima bei einem lignin-armen und lignin-reichen

<sup>11)</sup> Die Bestimmung erfolgte mit einem zucker- und mineralsäurefreien, jedoch alle S-Fractionen umfassenden Ligninsulfonsäure-Gemisch (vgl. Fußnote 12). Eine gewisse Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens wurde auch von der Art der Kochung der Sulfitablauge beobachtet (Fußnote 13).

Kondensat (15 und 75%), während sie für Schwefelsäure, als Beispiel einer Mineralsäure, eine Gerade darstellt. Zur Deutung der Anomalie bei der Ligninsulfonsäure-Adsorption wird man wohl die Dimensionen der inneren Hohl-

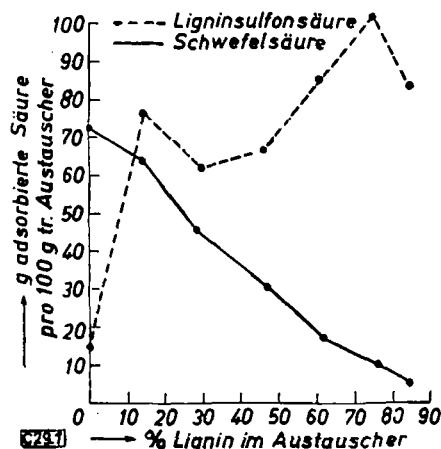


Abb. 1. Abhängigkeit zwischen Stickstoff-Gehalt und Aufnahmevermögen der Trägersubstanz.

räume des Austauschers heranziehen müssen: Diese müssen groß genug sein, um den dicken Molekelknäueln der Ligninsulfonsäure Platz zur Aufnahme zu bieten. Diese Voraussetzungen brauchen nicht bei jedem Kondensationsverhältnis erfüllt zu sein. Gestützt wird diese Auffassung durch die Beobachtung, daß Präparate, die durch vorsichtigen Wasserentzug und nachträgliche Quellung — ein Vorgang, der nur teilweise reversibel ist — gewonnen sind, einen beträchtlichen Teil ihres Ligninsulfonsäure-Bindungsvermögens eingebüßt haben.

In diese Deutung fügt sich zwanglos die Beobachtung ein, daß das Aufnahmevermögen für Ligninsulfonsäure bei demselben Kondensationsverhältnis in hohem Maße abhängig ist von der maximalen Quellfähigkeit des Austauschers. Diese kann durch Wahl der Konzentration der Reaktionspartner bei der Herstellung des Austauschers sowie durch eine Nachbehandlung der Präparate mit vernetzenden Mitteln beeinflusst werden, worüber unten berichtet wird. Trägt man die maximale Quellung (ausgedrückt in Gramm adsorbiertes Wasser je 100g trockenem Austauscher) in Abhängigkeit vom Adsorptionsvermögen auf, so ergibt sich folgendes Diagramm (Abb. 2):

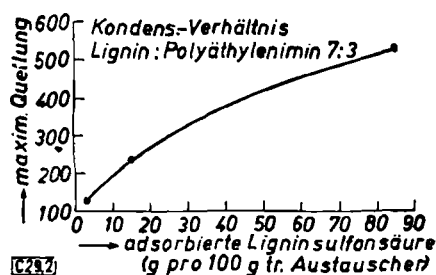


Abb. 2. Maximale Quellung des Austauschers in Abhängigkeit vom Adsorptionsvermögen.

Das Aufnahmevermögen wird nahezu Null, wenn die maximal aufnehmbare Quellungsmittelmenge etwa den Wert des Austauschertrockengewichts erreicht.

Die von den verschiedenen oben genannten Austauschern mit wechselndem Kondensationsverhältnis aus volumen-

gleichen, Ligninsulfonsäure im Überschuß enthaltenden Lösungen adsorbierten Lignin-Anteile sind durch ihren S-Gehalt unterschieden: Es erfolgt eine Zerlegung des Ligninsulfonsäure-Gemischs in verschiedene Fraktionen. Darüber unterrichtet das folgende Diagramm (Abb. 3). Das lignin-freie Polyäthylenimin-Kondensationsprodukt adsorbiert den Lignin-Anteil mit höchstem S-Wert, der lignin-reichste Austauscher die schwefel-ärmste Fraktion.

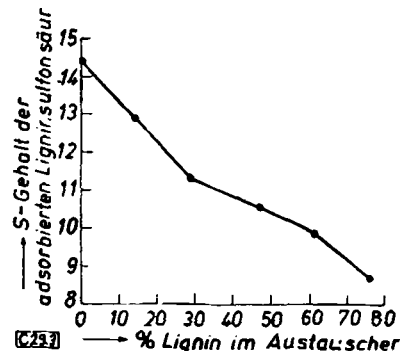


Abb. 3. Zerlegung des Ligninsulfonsäure-Gemischs in verschiedene durch ihren S-Gehalt unterschiedene Fraktionen.

Die nach dem geschilderten Adsorptionsverfahren erhältlichen Ligninsulfonsäure-Präparate sind, obwohl sie aus unvergorenen Sulfitablaugen der Fichte gewonnen wurden, zuckerfrei und zeigen nahezu kein Reduktionsvermögen. Die aus dem Kohlenstoff-Gehalt der Ligninsulfonsäuren sich errechnenden C-Werte für das zugrunde liegende Lignin<sup>13)</sup> betragen 65—66%. Darüber wird an anderer Stelle berichtet werden<sup>13)</sup>.

Das vorliegende Adsorptionsverfahren ist von technischem Interesse, denn es bietet die Möglichkeit zur Anreicherung des Lignin-Anteils aus den stark verdünnten Sulfitablaugen und zur Trennung von den Zuckern.

Bei den Versuchen zur Anreicherung des Lignin-Anteils wurde eine technische, vergorene Sulfitablauge von ihren Metallkationen durch Behandlung mit einem Kationenaustauscher befreit und auf eine zur vollständigen Adsorption der in der Abblauge enthaltenen Ligninsulfonsäure ungenügende Menge Anionenaustauscher (Kondensationsverhältnis Lignin zu Polyäthylenimin = 9 : 1, vgl. Tab. 6) im Durchsatzrohr einwirken gelassen, bis der Austauscher maximal beladen war. Nach anhaltendem Waschen mit dest. Wasser — bis keine Substanz mehr abgelöst wurde — wurde der beladene, hochgequollene Austauscher zur Entfernung von Quellwasser abgepreßt und dann in 3 Teile geteilt. Das erste Drittel wurde mit konzentriertem Ammoniak eluiert. Während in einer Probe des Eluats der Trockenrückstand und der Gehalt an Ligninsulfonsäure durch Fällung mit Benzacridin und nachfolgende Zerlegung des Addukts mit Ammoniak bestimmt wurde<sup>14)</sup>, ließ man die Hauptmenge des Eluats nach Sättigung mit Ammoniak auf das zweite Drittel des Austauschers einwirken. Auch in dem zweiten Eluat wurde der Abdampfungsrückstand sowie der Gehalt an Ligninsulfonsäure ermittelt. Schließlich wurde das zweite Eluat nach Sättigung mit Ammoniak auf das letzte Drittel des beladenen Austauschers einwirken gelassen und in dem dritten Eluat wiederum der Abdampfungsrückstand sowie der Gehalt an Ligninsulfonsäure bestimmt. Über das Ergebnis unterrichtet die Tab. 7.

<sup>13)</sup> W. Lawitsch u. G. Piazolo, 8. Mitt. über den Sulfitprozeß, *Cellulosechemie* 23, 49 (1944).

<sup>14)</sup> W. Lawitsch u. G. Piazolo, 5. Mitt. über den Sulfitprozeß, *Cellulosechemie* 22, im Druck.

	Trockenrückstand je Liter	Ligningehalt <sup>1)</sup> je Liter	Elementarzusammensetzung der eluierten sulfonsauren NH <sub>4</sub> -Salze						Elementarzusammensetzung des zugrunde gelegten Lignins <sup>2)</sup>		
			C	H	OCH <sub>3</sub>	S	N	Rückstand	C	H	OCH <sub>3</sub>
Sulfitablauge, metallkationenfrei und frei von Mineralsäuren	70,6	59,0	50,80	5,63	9,88	7,90	8,43	1,70	—	—	—
1. Eluat	98,2	97,0	52,42	6,12	11,96	7,65	8,21	0,27	66,60	6,46	15,27
2. Eluat	126,3	125,6	52,08	5,79	12,05	7,44	8,60	0,21	66,44	5,92	15,28
3. Eluat	117,0	118,8	50,89	5,90	12,14	8,03	4,65	0,84	87,89	5,81	16,06

Tabelle 7. Elution des Adsorbats mit konz. Ammoniak.

<sup>1)</sup> Als ligninsulfonsaures NH<sub>4</sub> bestimmt.

<sup>2)</sup> Die Eliminierung erfolgte häufig als H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · NH<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub> · NH<sub>3</sub>.

Der in der metallkationen- und mineralsäurefreien Sulfita- blauge enthaltenen organischen Gesamtsubstanz (70,6 g) ent- sprechen 59 g ligninsulfonsaures Ammonium. Das erste Eluat enthielt 98,2 g je Liter Gesamtsubstanz, die aus reinem lignin- sulfonsauren Ammonium bestand, denn die Gehaltsbestimmung ergab 97,0 g. Im zweiten Eluat stieg der Gehalt auf 126,3 g je Liter, die Übereinstimmung mit der Ligninbestimmung (125,6 g) ist überraschend gut. Beim dritten Eluat wird ein ge- ringer Abfall beobachtet. Es ist demnach neben der Anreiche- rung auch eine glatte Trennung von den in der vergorenen Ab- lauge noch enthaltenen Zuckern gelungen. Dies wird auch durch die in der letzten Spalte der Tab. 7 aufgeführte Elementar- zusammensetzung des sulfogruppen-frei gedach- ten Lignins unterstrichen.

Mit Ammoniak scheint demnach eine wesentlich größere Konzentrierung nicht erreichbar zu sein, was auf die zu ge- ringe Basizität des Ammoniaks oder auf den zu stark basischen Charakter des Austauschers zurückzuführen ist, denn auch die Desorption stellt ein Gleichgewicht dar. Die deshalb mit Natronlauge als Elutionsmittel unternommenen, in der Tab. 8 wiedergegebenen Versuche bestätigten diese Annahme. Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die gleiche. Eine Bestimmung der in den Eluaten enthaltenen organischen Gesamtsubstanz konnte wegen der überschüssigen Natron- lauge nicht erfolgen, es wurde nur jeweils der Gehalt an Lignin- sulfonsäure, ausgedrückt als ligninsulfonsaures Ammonium, ermittelt. Der in der metallkationen- und mineralsäurefreien Sulfita- blauge enthaltenen Ligninmenge entsprechen 61,4 g ligninsulfonsaures Ammonium. Im ersten Eluat war eine zwei- fache, im zweiten und dritten Eluat eine etwa dreifache An- reicherung an Lignin gelungen.

	Ligningehalt je Liter (bestimmt als lignin- sulfonsaures NH <sub>4</sub> )
Sulfita- blauge, metall- kationen- und mine- ralsäurefrei	61,4
1. Eluat	131,2
2. Eluat	181,8
3. Eluat	190,4

Tabelle 8. Elution des Adsorbats mit 5 %iger Natronlauge.

Die geschilderten Ergebnisse weisen einen neuen Weg zur Anreicherung und damit schließlich zur chemischen Veredelung der Sulfitcelluloseabläugen.

Die Adsorption der Ligninsulfonsäure an Anionenaustauscher ist von O. Samuelson<sup>14)</sup> behauptet worden. Daß hier von einer gelungenen Adsorption der Ligninsulfonsäure keine Rede sein kann, geht aus der vom Autor selbst durchgeführten Untersuchung der an den Anionenaustauscher adsorbierten Anteile der Sulfita- blauge hervor, die keine Fällung mit hochmolekularen Aminen ergaben, wie dies für die Ligninsulfonsäure charakteristisch ist. Es handelt sich bei diesen Versuchen im wesentlichen nur um eine Adsorption der in Sulfita- blaugen stets enthaltenen anorganischen Sauerstoff-Säuren des Schwefels. Der Grund für die mißlungenen Bemühungen von Samuelson wurde von uns schon lange zuvor in der Tatsache erkannt, daß der von dem Autor ebenfalls verwendete handelsübliche Anionenaustauscher der I. G. (Wofatit) die Lignin- sulfonsäure nicht oder nur in Spuren zu adsorbieren vermag. Es sei auch bemerkt, daß das von uns gefundene Adsorptionsverfahren vor Erscheinen der schwedischen Arbeit zum Patent angemeldet wurde. Inzwischen hat Samuelson eine Richtigstellung erscheinen lassen<sup>15)</sup>, wonach die Ligninsulfonsäure nicht bzw. nur ihr nieder- molekularer Anteil an Anionenaustauscher adsorbiert wird. Die Beobachtung, daß „die Capillaren eines Anionenaustauschers zu eng sind“, so daß nur „Säuren mit niedrigem Molekulargewicht adsorbiert werden können“, ist auf Grund der berichteten Er- gebnisse nicht verallgemeinerungsfähig und erstreckt sich nur auf den Wofatit M der I. G.

#### Anionenaustauscher mit geringer Quellfähigkeit.

Während die hohe Quellfähigkeit der lignin-haltigen An- ionenaustauscher für die Adsorption der Ligninsulfonsäure Voraussetzung ist, ist sie für die Bindung bzw. für den Aus- tausch niedermolekularer anorganischer und organischer Säuren bzw. deren Salze nachteilig, da es für technische Zwecke sich als notwendig erweist, auf kleinstem Raum größtmögliche Mengen an Austauscher unterzubringen.

Präparate mit geringem Quellungsvermögen werden erhalten, wenn die Kondensation zwischen Lignin und Amin in möglichst hoher Konzentration, d. h. in Gegenwart

von wenig Lösungs- oder Dispergiermittel, durchgeführt und diese Präparate im trocknen oder lufttrocknen Zustand einer zusätzlichen Vernetzung unterworfen werden. Das durch diese Maßnahmen bewirkte Absinken der maximalen Quellung und der Schüttvolumina zeigt Tab. 9.

Konzentration der Lösung an Lignin	Nachbehandlung des Kondensationsproduktes	Maximale Quellung 100 g Austauscher binden Gramm H <sub>2</sub> O	Schüttvolumen in cm <sup>3</sup> je 100 g Austauscher		Aufnahmevermögen in Prozent für	
			trocken	maxim. gequellt	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ligninsulfonsäure
Alkallilignin-Polyäthylenimin-Kondensationsprodukte (Kondensationsverhältnis Lignin : Polyäthylenimin = 7 : 3).						
11,5	keine	525	240	900	17,4	84,5
35	keine	233	168	664	23,2	15,2
85	CH <sub>3</sub> O-Gas	122	153	324	22,4	3,7
(Kondensationsverhältnis 1 : 1)						
11,5	keine				30,7	66,3
35	CH <sub>3</sub> O-Gas	180	167	405	35	5,2
Sulfitaugen-Polyäthylenimin-Kondensationsprodukt (Kondensationsverhältnis Ligninanteil : Polyäthylenimin = 7 : 3).						
4,9	keine				~20	140
4,9	CH <sub>3</sub> O-Gas	119	180	450	23,5	6,5
Technisches m-Phenylendiamin-Harz (älterer Fertigung).						
—	—	125	148	300	3,4	3,5

Tabelle 9. Maximale Quellung, Schüttvolumen und Adsorptions- vermögen verschiedener Anionenaustauscher.

Es ist bemerkenswert, daß trotz des Absinkens der Quell- barkeit das Adsorptionsvermögen für niedermolekulare Säuren nicht abnimmt, während es für Ligninsulfonsäure fast ganz verschwindet. Als Vergleiche sind die Daten eines m-Phenyl- endiamin-Harzes angeführt, welches, wie ersichtlich, die Lignin- sulfonsäure nur in Spuren zu adsorbieren vermag. Des weiteren sei noch auf die Eigenschaften der aus Sulfita- blaugen von Kiefern- holz gewonnenen Anionenaustauscher hingewiesen.

#### Adsorption verschiedener Anionen.

Schließlich wurde die Frage geprüft, wie die verschiedenen anorganischen und niedermolekularen organischen Säuren sich bei der Adsorption verhalten, d. h. ob die mehrbasischen als mono- oder polyvalente Ionen gebunden werden, und wieviel Prozent von dem im Austauscher enthaltenen Stickstoff bei der Adsorption wirksam werden (Wirkungsgrad). Ge- prüft wurden diese Fragen an dem in Tab. 1 angeführten lignin-freien, farblosen Polyäthylenimin-Kondensationsprodukt, dessen Gewinnungsverfahren jedoch im wesentlichen in ein Patent der I. G.<sup>16)</sup> einbezogen ist.

Säure	Bindungsvermögen in				Wirkungsgrad = (wirksames N = 100 vorhandenes N)
	Prozent des Austausch- er Trockengewichts		Gramm Mole je 100 g Austauscher		
	gef.	ber.	gef.	ber.	
Polyäthylenimin-Kondensat (N = 24,8%). Vernetzungsmittel: Di-(chloräthyl)-methylamin.					
Salzsäure .....	42,8	64,6	1,17	1,77	66,1
Schwefelsäure ..	72,3	174	0,74	1,77	41,8
Phosphorsäure ..	123,6	174	1,26	1,77	71,2
Oxalsäure .....	87,7	180	0,97	1,77	64,8
Essigsäure .....	54,1	106	0,90	1,77	50,8
Milchsäure .....	100,0	160	1,11	1,77	62,7
m-Phenylendiamin-Harz (N = 11,71)					
Schwefelsäure .	3,4	82,1	0,03	0,84	4,1

Tabelle 10. Adsorptionsvermögen und Wirkungsgrad für verschiedene Säuren.

Tab. 10 enthält das für verschiedene anorganische und organische Säuren ermittelte Adsorptionsvermögen, bezogen auf 100 g trockenen Austauscher, ausgedrückt in Gramm und Gramm-Molen für die betreffende wasserfrei ge- dachte Säure. Von 100 g des Austauschers wird durchschnitt- lich 1 g/Mol der Säure gebunden, die mehrbasischen werden demnach als monovalentes Ion adsorbiert, wie dies auch aus räumlichen Gründen zu erwarten ist. Eine bevorzugte Bindung bzw. größere Haftfestigkeit polyvalenter Ionen er- scheint jedoch erkennbar zu sein (Phosphorsäure). Von dem im Austauscher enthaltenen Stickstoff (24,8%) beteiligen sich demnach durchschnittlich 55—60 % am Adsorptionsvorgang (Wirkungsgrad). Ein m-Phenylendiamin-Harz, welches als Ver- gleich aufgeführt ist, bindet 4 % Schwefelsäure; von seinem Stickstoff (11,7%) sind nur 4 % wirksam. Es scheint demnach ein Teil der stickstoff-haltigen Gruppen räumlich so abgedeckt zu sein, daß er sich nicht am Ionenaustausch beteiligen kann.

<sup>14)</sup> Svensk Papperstidn. 45, 516 [1942].

<sup>15)</sup> Ebenda 46, 583 [1943].

<sup>16)</sup> D. R. P. (Zweigstelle Österreich) 160 132.

### Bestimmung des Aufnahmevermögens.

Die Bestimmung des Aufnahmevermögens erfolgte bei allen hier beschriebenen Austauschern in einem mit einer Glasfritte am unteren Teil ausgerüsteten Durchsatzrohr, in welchem der aktivierte, neutral-gewaschene Austauscher untergebracht war. Bei Kationenaustauschern ließ man durch die Fritte eine normale Natriumchlorid- bzw. -acetat-Lösung eintreten, bis in der oben abfließenden Lösung keine freie Säure mehr nachweisbar war. Die in Freiheit gesetzte Säure wurde durch Titration gegen Methylorange bzw. Phenolphthalein bestimmt. Bei Anionenaustauschern ließ man (ebenfalls im Durchsatzrohr) je nach der Kapazität des Austauschers eine abgemessene Menge an  $n$  oder  $n/10$ -Säure auf den aktivierten, neutral gewaschenen Austauscher im Überschuß einwirken und behandelte diesen dann so lange mit dest. Wasser, bis keine Säure mehr abgelöst wurde. Durch Abzug der nicht gebundenen, überschüssigen, einschließlich der beim Waschen abgelösten Säuremenge von der vorgelegten ergibt sich der vom Austauscher gebundene Säureanteil. Bei der Bestimmung des Neutralsalz-Spaltungsvermögens ließ man eine normale Kochsalz-Lösung im Durchsatzrohr so lange auf den Anionenaustauscher einwirken, bis die abfließende Lösung keine Natronlauge mehr enthielt. Diese wurde durch Titration in der Hitze gegen Phenolphthalein bestimmt.

Nach Bestimmung des Ionenumsatzes wurden die Austauscher erneut aktiviert, neutral gewaschen und bei  $110^{\circ}$  im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

### Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß sich auf Lignin-Basis Ionenaustauscher mit ausgesprochen selektiven Eigenschaften aufbauen lassen. Als Ausgangsstoff für Kationenaustauscher kommt in erster Linie die Ligninsulfonsäure in Betracht, jedoch lassen sich auch aus isoliertem Lignin Kationenaustauscher, von welchen die mit Carboxyl-Gruppen ausgerüsteten

besonderes Interesse verdienen, herstellen. Es wurde weiter gezeigt, daß man durch Einführung basischer Gruppen ins Lignin zu sehr wirksamen Anionenaustauschern gelangt, welchen ein spezifisches Adsorptionsvermögen für hochpolymere Stoffe, z. B. Ligninsulfonsäure, verliehen werden kann. Die Adsorption der Ligninsulfonsäure ist wegen ihrer Anreicherung und Abtrennung von den Zuckern aus den verd. Sulfitaugen von technischem Interesse. Durch Einführung von Ammonium-Gruppen, vorwiegend mit Hilfe von Addukten aus Epichlorhydrin und cyclischen tertiären Aminen, werden erstmalig Anionenaustauscher mit einem ausgeprägten Vermögen zur Neutralsalzsplaltung erhalten. Durch eine geeignete Nachbehandlung der hochquellfähigen Anionenaustauscher mit vernetzenden Mitteln kann die maximale Quellbarkeit so beeinflusst werden, daß das Adsorptionsvermögen für hochpolymere Säuren ganz verschwindet, für niedermolekulare anorganische oder organische Säuren jedoch in vollem Umfang erhalten bleibt. Der Wirkungsgrad, worunter der Teil des Stickstoffs verstanden wird, der am Ionenaustausch beteiligt ist, ist bedeutend höher als bei Ionenaustauschern auf Phenylendiamin-Harz-Basis. Die Bestimmung des Adsorptionsvermögens von mono- und polyvalenten anorganischen und organischen Säureanionen hat ergeben, daß diese durchweg als monovalente Ionen gebunden werden. Eine bevorzugte Bindung bzw. größere Haftfestigkeit polyvalenter Ionen, wie der dreiwertigen Phosphat-Ionen, scheint jedoch erkennbar zu sein.

Auf Grund der bisherigen Befunde scheint das Lignin eine geeignete und volkswirtschaftlich bedeutende Quelle zur Herstellung ionenaustauschender Mittel zu sein.

Herrn O. Schilling bin ich für die geschickte Ausführung der Versuche zu Dank verpflichtet.

Eingeg. 13. März 1944. [A. 29.]

## Der gegenwärtige Stand der Klassifikation und objektiven Bewertung von Geschmacks- und Geruchsempfindungen (Auszug)\*

Von Professor Dr. R. PLANK

Mitteilung aus der Reichsforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe

### 1. Geschmacksempfindung.

Während das Wesen des Schalles und des Lichtes und die Reize, die auf das Ohr und das Auge einwirken, physikalisch weitgehend geklärt sind, ist der Mechanismus der die Geschmacks- und Geruchsempfindungen hervorruhenden Reize noch keineswegs geklärt. Die physiologische und psychologische Forschung auf diesen Gebieten ist den physikalischen Erkenntnissen vorausgeeilt, so daß ein Gebäude errichtet wurde, das auf schwachen Fundamenten steht.

Geschmack und Geruch werden heute ausschließlich subjektiv bewertet; es besteht aber ein Bedürfnis, die subjektiven Eindrücke durch objektive Methoden zu ergänzen und zu kontrollieren. Im folgenden soll ein knapper kritischer Überblick gegeben werden über die bisher vorliegenden Versuche, objektive Methoden zu schaffen.

Der Genußwert oder die Schmackhaftigkeit der Lebensmittel setzt sich aus dem Geschmack und dem Geruch zusammen, stellt also einen komplexen Eindruck dar, dessen Analyse nur möglich ist, wenn man ihn zunächst in seine Bestandteile — Geschmack und Geruch — zerlegt. Es ist dann möglich, beim Geschmack mit 4 einfachen Qualitäten auszukommen: salzig, sauer, bitter und süß.

Es gibt nur wenige Stoffe, die nur eine der vier Grundqualitäten besitzen und die man daher als Normalstoffe einführen kann. Ihre Schwellenwerte  $x_s$  (etwa in mMol/l  $H_2O$ ) bilden dann die Reizeinheiten der Grundqualitäten. Die Schwellenwerte sind, wie bei den anderen Sinnen, für verschiedene Versuchspersonen nicht gleich. Man muß diese daher sorgfältig auswählen und sie nur nach entsprechender Übung urteilen lassen. Normalstoff für den salzigen Geschmack ist NaCl ( $x_s = 30$  mMol/l), für den sauren Geschmack werden vorzugsweise Salzsäure ( $x_s = 2,5$ ) und Weinsteinsäure ( $x_s = 1,25$ ) vorgeschlagen; für den süßen Geschmack, der mit dem bitteren chemisch und physiologisch eng verwandt ist, wird Rohrzucker

( $x_s = 20$ ), für den bitteren Geschmack Chininhydrochlorid ( $x_s = 0,04$ ) oder Coffein ( $x_s = 0,2$ ) als Normalstoff gewählt.

Um den zusammengesetzten Geschmack einer Substanz zahlenmäßig auszudrücken, wird ein Gemisch der Normalstoffe hergestellt, dessen Geschmack dem der untersuchten Substanz möglichst nahekommt. Ist die Anzahl der Schwellenwerte für den salzigen Normalstoff  $X_1$ , für den sauren  $X_2$ , den bitteren  $X_3$ , den süßen  $X_4$ , dann kann der prozentuale Reizanteil  $p_i$  einer beliebigen Geschmacksqualität definiert werden als

$$p_i = 100 \frac{X_i}{\sum X}$$

Zur geometrischen Interpretation zusammengesetzter Geschmacksempfindungen schlug bereits H. Henning<sup>1)</sup> das Geschmackstetraeder vor (die Ausdeutung von Henning müssen wir allerdings ablehnen), an dessen vier Spitzen die reinen Prinzipalqualitäten stehen. Jeder Punkt in dem Volumen des Tetraeders entspricht dann einer bestimmten Zusammensetzung (z. B. 20% salzig, 30% sauer, 10% bitter, 10% süß).

Um den Grad des salzigen (sauen, bitteren, süßen) Charakters festzulegen, stellte E. v. Skramlik<sup>2)</sup> Mischungsgleichungen auf, in denen in molaren Konzentrationen gerechnet wird. Dabei machen sich individuelle Unterschiede bei den Versuchspersonen stark bemerkbar. Es scheint uns zweckmäßiger, Mischungsgleichungen in Anzahlen von Schwellenwerten der Normalstoffe aufzustellen und bei jeder Versuchsperson vorher die Schwellenwerte des Geschmacks für die Normalstoffe zu bestimmen.

Die Frage, ob sich Geruch und Geschmack überhaupt objektivieren lassen, hat zweifellos grundsätzliche Bedeutung. Die individuellen Unterschiede sind so groß, daß man z. B. mitunter von „Geschmacksblindheit“ (analog Farbenblindheit) sprechen kann; so werden z. B. von manchen Personen bitter schmeckende Stoffe (wie Phenylthiocarbamid) nicht als solche empfunden.

\*) Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beiheft zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 52“ und hat einen Umfang von 20 Seiten, einschl. 16 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 1. Februar 1945 Sonderpreis von RM. 3,15 statt RM. 4,20. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W35, Kurfürstenstraße 51.

<sup>1)</sup> Physiologie u. Psychologie des Geschmacks. Ergebn. Physiol. biol. Chem. exp. Pharmacol. 19. 1 [1921]. Verl. J. F. Bergmann, München. Vgl. auch Die Qualitätenreihe des Geschmacks. Z. Physiol. Abt. 1, 74, 208 [1916].

<sup>2)</sup> Mischungsgleichungen im Gebiete des Geschmackssinnes. Z. Sinnesphysiol. 58, 36, 219 [1921].