

Holzaufschluß mit Peressigsäure

Von Dipl.-Chem. A. POLJAK

Vorläufige Mitteilung aus dem Institut für Chemische Holztechnologie der Universität Berlin

Die Frage der Konstitution des nativen Fichtenlignins war im Verlauf der letzten Jahrzehnte Gegenstand einer sehr großen Anzahl von Forschungsarbeiten, ohne daß bis heute die grundlegenden Probleme gelöst werden konnten. Im wesentlichen beschränkt sich der gegenwärtige Fragenkomplex auf zwei Grundansichten. Es sind dies die von K. Freudenberg und seiner Schule¹⁾ vertretene Theorie des in der Holzfaser vorgebildeten aromatischen Lignins und die vor einigen Jahren von R. S. Hilpert²⁾ entwickelten Anschauungen, wonach das Lignin kein einheitlicher Holzbestandteil, sondern ein unter Wasserabspaltung gebildetes Reaktionsprodukt des Kohlenhydratanteils des Holzes ist.

Die bisher bekanntgewordenen Reaktionen und Darstellungsmethoden des Lignins lassen vorerst noch beide Möglichkeiten offen, obwohl die Theorie der aromatischen Struktur nach Freudenberg immer mehr Anhänger gefunden hat. Einer der Hauptstützpfiler dieser Theorie ist die verhältnismäßig leichte Oxydierbarkeit des Lignins zu Vanillin, das in 40%iger Ausbeute auch unmittelbar aus Holz mit Nitrobenzol und Alkali bei 160° erhalten werden kann³⁾, woraus geschlossen werden darf, daß die C₆-C Gruppe schon im Holz vorgebildet ist. Trotz des umfangreichen Materials, das auf eine aromatische Struktur schließen läßt, erhoben sich aber immer wieder Stimmen, die für den Aufbau des Lignins aus Kohlenhydrat-Bausteinen Stellung nehmen.

Unabhängig von diesen gegensätzlichen Auffassungen kann jedoch mit Sicherheit angenommen werden, daß die nach den bisher bekannten Methoden aus der Holzsubstanz isolierten Lignin-Präparate mit dem nativen Lignin nicht identisch sind, sondern mehr oder weniger starke Veränderungen erlitten haben.

Es war daher mein Bestreben, eine Methode zu finden, die es gestattet, das Holz unter möglichst milden Bedingungen aufzuschließen, um Lignin-Präparate zu erhalten, die der nativen Form näher stehen, als es bei der Behandlung mit starken Mineralsäuren, starkem Alkali, hohem Druck und hoher Temperatur der Fall ist.

In der Peressigsäure fand ich ein Reagens, das es gestattet, Fichtenholz bei Temperaturen unter 100° in einer Stufe restlos aufzuschließen, ohne daß der Kohlenhydrat-Anteil des Holzes nennenswert angegriffen wird.

Die Darstellung einer hochprozentigen Peressigsäure erfolgte zunächst nach der Vorschrift von D'Ans und Frey⁴⁾ aus Essigsäureanhydrid und hochprozentigem Wasserstoffperoxyd. Nachdem jedoch festgestellt wurde, daß der Aufschluß auch schon mit wesentlich geringeren Peressigsäure-Konzentrationen vollständig verläuft, wurde die für die weiteren Versuche verwendete Persäure durch Vakuumdestillation eines mit Schwefelsäure angesäuerten Gemisches von 20%igem Wasserstoffperoxyd und 80%iger Essigsäure bei möglichst tiefer Badtemperatur hergestellt. Auf diese Weise konnte eine ca. 20%ige Peressigsäure gewonnen werden, die frei von Mineralsäure war und nur noch geringe Mengen Wasserstoffperoxyd enthielt. Der Aufschluß des Fichtenholzes erfolgte in einfacher Weise dadurch, daß Holzmehl bzw. kleine Hackschnitzel mit ungefähr der 10fachen Menge 10–15%iger Peressigsäure übergossen und unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbad im offenen Gefäß auf 60–80° erhitzt wurde. Die Reaktion setzte schon nach kurzer Zeit unter starker Sauerstoff-Entwicklung ein. Das Lignin ging je nach den Versuchsbedingungen im Verlauf von 2–4 h restlos in Lösung und es hinterblieb eine stark gebleichte Cellulose. Die Peressigsäure unterlag während der Reaktion starker Selbstersetzung, wobei in erster Linie molekularer Sauerstoff unter Rückbildung von Essigsäure entstand.

An erster Stelle interessierte der Verbrauch des Holzes an Sauerstoff. Die Aufstellung einer genauen Sauerstoff-Bilanz

wurde durch den starken Zerfall der Peressigsäure während des Aufschlusses erschwert. Es mußte daher so vorgegangen werden, daß der Gehalt an aktivem Sauerstoff in der Oxydations-Lösung vor und nach dem Aufschluß durch Bestimmung der Peressigsäure und des Wasserstoffperoxyds festgestellt, der während der Oxydation gebildete molekulare Sauerstoff über Wasser aufgefangen und bestimmt wurde und aus der Differenz der so erhaltenen Werte der tatsächliche Sauerstoff-Verbrauch des Holzes berechnet wurde. Ein zur Überprüfung der Genauigkeit dieser Methode durchgeführter Blindversuch ohne Holz ergab befriedigende Übereinstimmung. Auf diese Weise wurde ermittelt, daß das Holz 14% seines Gewichtes an Sauerstoff aufgenommen hatte.

Die Ausbeute an Cellulose betrug im Mittel 60% des ursprünglichen Holzes. Sie war schneeweiß gebleicht, der Lignin-Gehalt lag meist unter 0,1% und die α-Cellulose-Bestimmungen ergaben im Mittel Werte um 80–85% bei einem Gehalt an Hemicellulosen um 15–20%. Diese Ergebnisse berechtigen zu der Annahme, daß durch diese Reaktion eine außerordentlich schnelle und einfache Cellulosebestimmungsmethode entwickelt werden kann.

Es sollte ferner festgestellt werden, inwieweit der Kohlenhydrat-Anteil des Holzes beim Aufschluß angegriffen wurde. Hierfür wurde eine genaue Bilanz der gesamtreduzierenden Substanzen (RS) aufgestellt. Das ursprüngliche Holz wurde total hydrolysiert und gemäß der Methode von Bertrand die RS bestimmt. Nach dem Aufschluß wurde sowohl die Cellulose wie auch die Oxydations-Lösung gesondert hydrolysiert und die Summe der so gefundenen RS bestimmt. Beide Werte stimmten innerhalb der Fehlergrenze überein, eine oxydative Zerstörung von Zucker hatte demnach nicht stattgefunden.

Zur Isolierung der Ligninoxydationsprodukte wurde die Oxydationslösung nach dem Abfiltrieren der Cellulose zur Zerstörung des restlichen Wasserstoffperoxyds und der Peressigsäure mit einigen Tropfen kolloidaler Platin-Lösung versetzt und im Vakuum bei möglichst tiefer Badtemperatur zur Trockne eingedampft. Es hinterblieb eine braune, harzige Masse, die durch Behandlung mit Aceton in zwei Fraktionen getrennt werden konnte. Erstens eine unlösliche, weiße, amorphe Substanz mit 14% Ausbeute, bezogen auf das ursprüngliche Holz, sehr leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton, Äther, Benzol (Substanz A). Zweitens eine aceton-lösliche, harzige, braune Substanz mit 29% Ausbeute, sehr leicht löslich in Wasser, Aceton, Alkohol, Äther, unlöslich in Benzol (Substanz B). Die Substanz A stammte mit großer Wahrscheinlichkeit aus dem Kohlehydratanteil des Holzes, da sie sich mit 2,5%iger Schwefelsäure zu 60% in reduzierende Zucker hydrolysierten ließ und 10,3% Pentosane enthielt, während die Substanz B nicht zu reduzierenden Zuckern hydrolysiert werden konnte und dem Lignin-Anteil des Holzes entspricht. Methoxyl-Bestimmungen bei beiden Präparaten ergaben auffallend geringe Werte. Sie lagen mit 1,55% und 1,9% weit unter den entsprechenden Werten auf anderem Wege gewonnener Lignin-Präparate.

Die Versuche werden in Richtung auf die genauere Untersuchung der Ligninoxydationsprodukte fortgeführt.

Beschreibung der Versuche

Aufschluß des Fichtenholzes mit Peressigsäure:

100 g absolut trockenes Fichtenholzmehl wurden in einem 1,5 l Rundkolben mit 800 cm³ 10%iger Peressigsäure übergossen und unter häufigem Röhren 4 h im Wasserbad auf 70° erhitzt. Darauf wurde die erhaltene Cellulose abfiltriert, mit Wasser-säurefrei gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 56,6%, α-Cellulose: 80,1%, Hemicellulosen: 19,2%, Pentosan: 6,93%, Lignin: 0,1%.

Aufstellung einer Sauerstoffbilanz:

In einem 1 l Rundkolben wurden 45,30 g absolut trockenes Fichtenholzmehl mit 615 g wässriger Peressigsäure übergossen. 1 cm³ dieser Lösung verbrauchte:

$$38,1 \text{ cm}^3 / 1/10 \text{ n Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 13,7\% \text{ CH}_3\text{COOH} = 17,73 \text{ g O}_2 \text{ und } 7,8 \text{ cm}^3 / 1/10 \text{ n KMnO}_4 = 1,3\% \text{ H}_2\text{O}_2 = 3,76 \text{ g O}_2.$$

In der Oxydationslösung waren demnach 21,49 g aktiver Sauerstoff enthalten.

¹⁾ Zusammenfassender Bericht in: Fortschritte der Chemie org. Naturstoffe, II, 1939.

²⁾ R. S. Hilpert, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 380 [1935].

³⁾ K. Freudenberg, Lantsch u. Engler, ebenda 73, 167 [1940].

⁴⁾ D'Ans u. Frey, ebenda 45, 1848 [1912].

Auf den Rundkolben wurde ein Rückflußkühler aufgesetzt und der bei der Reaktion freiwerdende Sauerstoff abgeleitet, über Wasser in einer Mensur aufgefangen und gemessen. Der Aufschluß erfolgte auf dem siedenden Wasserbad während 2½ h. Das aufgefangene Volumen Sauerstoff betrug 4760 cm³ bei 20° und 752 mm Hg, entsprechend 4389 cm³ unter Normalbedingungen = 6,21 g O₂. Daraufhin wurde die Oxydationslösung auf einer Glasnutsche abgesaugt, auf 20° gekühlt und in 1 cm³ wiederum der Gehalt an Wasserstoffperoxyd und Peressigsäure bestimmt. Es wurden verbraucht:

$$2,7 \text{ cm}^3 \text{ 1/10 n Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,55\% \text{ CH}_3\text{COOOH} = 0,69 \text{ g O}_2 \\ 15,8 \text{ cm}^3 \text{ 1/10 n KMnO}_4 = 2,7 \% \text{ H}_2\text{O}_2 = 7,81 \text{ g O}_2.$$

Insgesamt wurden demnach 14,71 g O₂ bestimmt, die Differenz gegenüber der ursprünglich in der Lösung enthaltenen Menge betrug 6,78 g O₂ = 14,8%, bezogen auf das oxydierte Holz.

Blindversuch:

250 cm³ wässrige Peressigsäure-Lösung wurden den gleichen Bedingungen wie beim Holzaufschluß unterworfen. 1 cm³ verbrauchte vor dem Erhitzen

$$32,3 \text{ cm}^3 \text{ 1/10 n Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 12,25\% \text{ CH}_3\text{COOOH} = 6,45 \text{ g O}_2 \\ \text{und } 5,4 \text{ cm}^3 \text{ 1/10 n KMnO}_4 = 0,92\% \text{ H}_2\text{O}_2 = 1,08 \text{ g O}_2.$$

Der Gehalt an aktivem Sauerstoff betrug demnach 7,53 g.

Nach 2½ h waren 4000 cm³ Sauerstoff bei 18° und 767 mm Hg aufgefangen, entsprechend 3787 cm³ bei Normalbedingungen = 5,36 g O₂. 1 cm³ der Lösung verbrauchte noch

$$6,0 \text{ cm}^3 \text{ 1/10 n Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2,3 \% \text{ CH}_3\text{COOOH} = 1,2 \text{ g O}_2 \\ \text{und } 6,5 \text{ cm}^3 \text{ 1/10 n KMnO}_4 = 1,02\% \text{ H}_2\text{O}_2 = 1,2 \text{ g O}_2.$$

Insgesamt wurden demnach 7,76 g O₂ bestimmt. Dieser Wert stimmt mit dem ursprünglichen Gehalt der Lösung an aktivem Sauerstoff mit genügender Genauigkeit überein.

Gesamtzuckerbilanz:

2,2685 g absolut trockenes Fichtenholzmehl wurden mit 50 cm³ 10%iger Peressigsäure 4 h im Wasserbad auf 70° erhitzt, die Cellulose in einem gewogenen Filteriegel gesammelt, säurefrei gewaschen, getrocknet und ausgewogen. Ausbeute: 1,4736 g. Die so erhaltene Cellulose wurde in üblicher Weise mit 72%iger Schwefelsäure hydrolysiert und der Zucker-Gehalt nach Bertrand bestimmt. Gefunden wurden 1,4528 g Glucose = 64,03% bezogen auf das ursprüngliche Holz.

Das Filtrat der Cellulose wurde mit 10 g Schwefelsäure versetzt, auf 500 cm³ aufgefüllt, 2 h am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und in dieser Lösung wiederum nach Bertrand der Zucker-Gehalt bestimmt. Gefunden wurden 0,1801 g Glucose = 7,05% bezogen auf das ursprüngliche Holz. Insgesamt demnach 71,08%.

Zum Vergleich wurden 2,2707 absolut trockenes Fichtenholz hydrolysiert, es wurden 1,6185 g Glucose gefunden = 71,3%.

Aufarbeitung der Oxydationslösung.

Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen der Cellulose vom oben beschriebenen Aufschluß wurde das Filtrat zur Isolierung der Ligninoxydationsprodukte mit 5 cm³ kolloidaler Platin-Lösung versetzt und im Vakuum bei einer Badtemperatur von ca. 40–45° zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde zur Entfernung der reetlichen Essigsäure dreimal mit Wasser aufgenommen und wiederum eingedampft. Es hinterblieb eine braune, harzige Masse, die beim Erkalten glashart erstarrte. Ausbeute: 41,5% bezogen auf das ursprüngliche Holz. Diese Substanz wurde darauf mit Aceton am Rückflußkühler mehrmals digeriert. Hierbei ging der größere Teil in Lösung. Der Rückstand, 14% des Holzes (Substanz A), stellte eine weiße, amorphe Substanz dar, sehr leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton, Äther und Benzol.

Methoxyl-Bestimmung: 0,1027 g Substanz gaben 0,0124 g AgJ = 1,6 mg OCH₃ = 1,55%.

Pentosan-Bestimmung: 2,9838 g Substanz gaben 0,3642 g Furolbarbitursäure = 0,3122 g Pentosan = 10,46%.

Gesamtzucker-Bestimmung nach Bertrand: 0,5000 g Substanz gaben 66,7 mg Cu = 34 mg Glucose = 7,0%.

Nach einstündiger Hydrolyse mit 2,5%iger Schwefelsäure: 50 mg Substanz gaben 59,8 mg Cu = 31 mg Glucose = 62,0%.

Das Acetonfiltrat der Substanz A wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft. Es blieb eine gelb-braune, sirupöse Masse zurück, die beim Erkalten fest wurde. Ausbeute: 29 g = 29% des Holzes, leicht löslich in Wasser, Aceton, Äther, unlöslich in Benzol. Methoxyl-Bestimmung: 0,2310 g Substanz gaben 0,0336 g AgJ = 4,4 mg OCH₃ = 1,9%.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß Fichtenholz mit einer 10%igen wässrigen Peressigsäure-Lösung bei Temperaturen von 60–80° in einer Stufe in kurzer Zeit aufgeschlossen werden kann. Hierbei geht das Lignin praktisch vollständig in Lösung. Der Kohlehydratanteil des Holzes wird nur wenig angegriffen. Die hydrolytische Wirkung der Oxydationslösung ist so gering, daß die in Lösung gegangenen Hemicellulosen erst durch nachfolgende Hydrolyse mit Mineralsäure in reduzierende Zucker gespalten werden.

Das Fichtenholz nimmt während des Aufschlusses 14% Sauerstoff auf. Auf den Gesamtzuckergehalt hat die Oxydation mit Peressigsäure keinen Einfluß.

Aus der Oxydationslösung wurden zwei amorphe Substanzen in Mengen von 14% und 29% des Holzes mit 1,55% und 1,9% Methoxyl isoliert, die sich durch ihre unterschiedliche Löslichkeit in Aceton trennen ließen.

Die Untersuchung dieser Oxydationsprodukte wird fortgesetzt.

Eingeg. am 28. Oktober 1947. [A 84].

Analytisch-technische Untersuchungen

Eignungsprüfung von Faserstoffen für die Herstellung von Celluloseacetat

II. Bestimmung der Reaktionsfähigkeit

Von Prof. Dr.-Ing. G. JAYME und Dr.-Ing. U. SCHENCK.

Mitteilung aus dem Institut für Cellulosechemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

In Ländern mit großen erschlossenen Energiequellen wie den Vereinigten Staaten von Nordamerika nimmt die Herstellung von Kunstfasern auf der Basis von Celluloseacetat einen sehr großen Raum ein, da ein Teil der Rohstoffe, wie Essigsäure und Aceton synthetisch gewonnen werden kann. Im Jahre 1941 betrug in USA. der Anteil der Celluloseacetat-Kunstfaser an der Gesamtkunstfaserproduktion 32%, ein Wert, der in Europa schätzungsweise noch nicht zur Hälfte erreicht wurde. Man denkt in den USA. jetzt daran, diesen Anteil noch wesentlich zu steigern. Trotzdem dort Baumwoll-Linters zur Verfügung stehen, bemüht man sich, hauptsächlich des weniger schwankenden Preises wegen, veredelte Holzzellstoffe zur Gewinnung von Celluloseacetat einzusetzen und dies, obgleich diese vorläufig noch den Linters als Ausgangsmaterial unterlegen sind.

Bekanntlich hängt die Eignung pflanzlicher Rohstoffe für die Umwandlung in Celluloseacetat neben dem Polymerisationsgrad vorwiegend von zwei Faktoren ab: der chemischen Reinheit und der Reaktionsfähigkeit. Erstere bestimmt den Trübunggrad der Lösung, letztere die Verwendbarkeit überhaupt. Bisher hatte man sich bei der Beurteilung von Rohstoffen für die

Celluloseacetat-Gewinnung mit einer qualitativen Beurteilung begnügt, die jetzt in Anbetracht der gesteigerten Bedeutung, die das Celluloseacetat gewinnt, nicht mehr befriedigen kann.

Vor einiger Zeit beschrieben wir eine quantitative Methode zur Eignungsprüfung von Faserstoffen für die Acetylierung¹⁾ bei der durch eine aktivierende Vorbehandlung sowohl die Reaktionsfähigkeit der Stoffe aneinander angeglichen wird als auch Beimengungen färbernder Art einschließlich Harzen, Wachsen u. dgl. entfernt werden, so daß die Prüfung in dieser Form hauptsächlich zur Erfassung des Einflusses von nichtcellullosischen Polysacchariden dient. Zu diesem Zwecke werden an der unter genormten Bedingungen erhaltenen primären Acetat-Lösung des Stoffes gemessen: auf optischem Wege ihr Anfangstrübwert sowie nach viermaligem Zentrifugieren der Endtrübwert, außerdem gravimetrisch die Menge des unge löst verbleibenden Rückstandes. Die Empfindlichkeit der Methode ist hoch und stellt die Eignungsprüfung von Ausgangsstoffen für die Acetat-Industrie auf eine absolute Basis.

Es hat sich nun als zweckmäßig erwiesen, neben dem

¹⁾ G. Jayme u. U. Schenck, Cellulosechemie 22, 54 [1944].