

Bild 5

Verlauf der Werte Δn^* bei Verdünnungsreihen 1,5-molarer CuCl_2 , KCl , NaCl , HCl und NH_4Cl -Lösungen als Funktion des auf die Ausgangskonzentration bezogenen relativen Gehaltes.

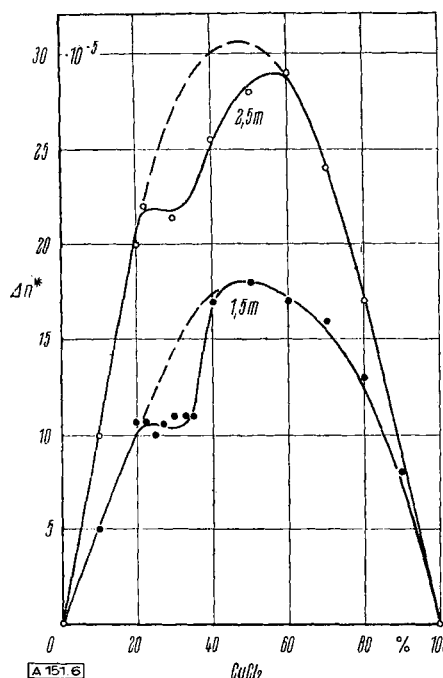


Bild 6

Verlauf der Werte Δn^* als Funktion der Molprozent CuCl_2 bei CuCl_2 - KCl -Mischlösungen verschiedener Konzentration bei 20° C.

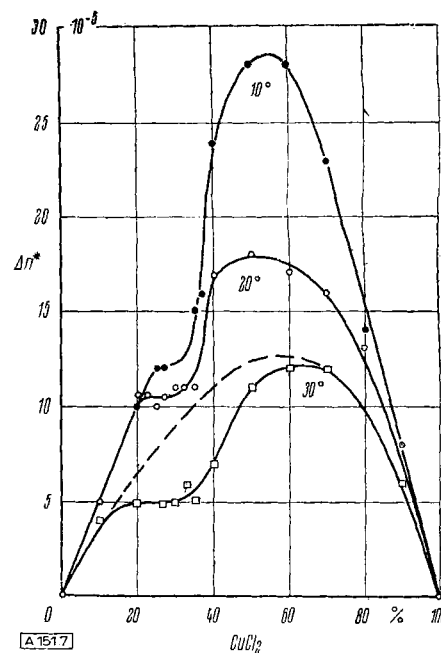


Bild 7

Verlauf der Werte Δn^* als Funktion der Molprozent CuCl_2 bei 1,5-molaren CuCl_2 - KCl -Mischlösungen bei verschiedener Temperatur.

Gesamtkonzentration zunimmt; bei Erhöhung der Temperatur nehmen die sekundären Einbuchtungen an Größe ab (Bild 7). Wir nehmen an, daß letzteres ein qualitativer Hinweis darauf ist, daß die Beständigkeit des CuCl_4^{2-} -Komplexes bei tiefen Temperaturen größer ist als bei höheren.

Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden noch während des Krieges ausgeführt und sollten mit erhöhter Meßgenauigkeit unter Zuhilfenahme eines Interferometers wiederholt werden. Zeitbedingte Umstände verhinderten die geplanten Messungen.

Zusammenfassung

Es werden im Anschluß an Arbeiten von Spacu, Popper und Murgulescu refraktometrische Untersuchungen an wässrigen Mischlösungen von CuCl_2 mit KCl , NaCl , NH_4Cl und HCl durchgeführt. Aus dem Verlauf des Brechungsindex als Funktion des Mischungsverhältnisses werden Schlüsse auf die Existenz von CuCl_3^- und CuCl_4^{2-} in der Lösung gezogen.

Eingeg. am 27. September 1948. [A 151]

Die chemische Zusammensetzung der Holzsubstanz

Von Prof. Dr. F. REIFF und Dr. H. HAAS

Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstoff-Fabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof

1. Entwicklung der heutigen Anschauungen
2. Chemisches Verhalten des Holzes
 - a) Verzuckerung
 - b) Oxydation
 - c) Lösungsreaktionen
 - d) Umsetzungsreaktionen
 - e) Nachweis aromatischer Bestandteile im Holz

3. Holz-Morphologie
4. Die Holzkomponenten
 - a) Holzcellulose, Holzpolyosen
 - b) Lignin
 - c) Beziehungen dieser Komponenten untereinander

Über die chemische Konstitution des Holzes herrscht heute noch keine klare einheitliche Ansicht, sie ist vielmehr bis in die jüngste Zeit Gegenstand eingehender Diskussionen, bei denen Standpunkte vertreten werden, die zunächst unvereinbar erscheinen. Diese Tatsache ist — im Hinblick auf die zahlreichen wissenschaftlichen und technischen Untersuchungen — nur dadurch zu erklären, daß das Holz keine einfache chemische Verbindung ist, sondern ein organisiertes, kompliziert aufgebautes Gebilde. Wie bei jeder lebenden Substanz bedient sich die Natur auch hier im wesentlichen makromolekularer Körper, bei denen geringste Änderungen in der Konstitution weitreichende Wirkungen haben können⁶¹). Die Erforschung ist nur möglich, wenn der Kompliziertheit dadurch Rechnung getragen wird, daß man mit den verschiedensten Methoden und von den verschiedensten Standpunkten aus an das Problem herangeht. Leider ist aber bei der Bearbeitung der Holzchemie manchmal eine gewisse Einseitigkeit festzustellen, und die Diskussionen bringen oft nur Erläuterungen des eigenen Standpunktes ohne Eingehen auf die Argumente des Gegners. Es erscheint deshalb gerechtfertigt, einmal das experimentelle Material, das diesen Diskussionen zu Grunde liegt, zusammenfassend darzustellen und den Versuch zu machen, daraus die Tatsachen abzuleiten, die heute als gesichert gelten können. Diejenigen Fragenkomplexe, bei denen eine solche Entscheidung nicht möglich ist, bezeichnen zugleich die Punkte, an denen die weitere Forschung einsetzen muß.

1. Entwicklung der heutigen Anschauungen

Die ursprüngliche Auffassung des Holzes als einheitliche Substanz wurde nach Beginn der näheren Erforschung der Zusammensetzung pflanzlicher Zellwände durch Payen¹⁾ zunächst verlassen. Es waren vor allem die Kohlenhydrate, die die Aufmerksamkeit auf sich zogen, sei es, daß sie, wie zuerst von Bracconot 1819 beschrieben, mit starken Säuren aus dem Holz herausgelöst, sei es, daß sie nach Entfernung der „inkrustierenden Substanz“ als unlösliche Rückstände gewonnen wurden (A. Payen 1838). Auf Grund übereinstimmender Elementar-Analysen war man zunächst der Ansicht, daß der Kohlenhydrat-Anteil der pflanzlichen Zellwände bei den einzelnen Pflanzen identisch und in sich einheitlich sei. Spätere Untersuchungen zeigten aber, daß außer der Cellulose eine Gruppe von Kohlenhydraten darin enthalten ist, die leichter löslich und rascher hydrolysierbar sind als diese und bei der Hydrolyse zu anderen Zuckern führen. Der für sie zunächst gewählte Name „Hemicellulosen“, der sie als Vorstufen der Cellulose-Bildung charakterisieren sollte, entspricht nicht mehr dem heutigen Stand unserer Kenntnisse, was schon lange empfunden wurde¹⁾. Wir bedienen uns deshalb des neuerdings vorgeschlagenen Ausdrucks „Holzpolyosen“⁶²⁾. Eine genauere Untersuchung der „inkrustierenden Substanz“ in den verholzten Pflanzen setzte erst später ein, nachdem sie bei den ersten Arbeiten, die der Freilegung der Cellulose dienten, unter weitgehender Zerstörung entfernt worden war. Doch wurde

schon frühzeitig bemerkt, daß dieser Anteil sich von den Kohlenhydraten durch einen höheren Kohlenstoff-Gehalt unterscheidet. Die „inkrustierende Substanz“ enthielt stets auch Anteile, die zu den Holzpolyosen gehören. Erst allmählich wurde dieser Begriff schärfer definiert, wobei dann die Nicht-Kohlenhydrat-Bestandteile des Holzes mit „Lignin“ bezeichnet wurden.

Waren so bereits in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts Cellulose, Holzpolyosen und Lignin als Komponenten des Holzes erkannt, — wozu als akzessorische Bestandteile Harz, Fette, Wachse und Asche kommen — so war andererseits über die Beziehungen dieser Bestandteile untereinander schon im Anschluß an die ersten Arbeiten von *Payen* eine Diskussion in Gang gekommen, die bis heute fort dauert und das eigentliche Zentralproblem der Holzchemie darstellt. Daß die einzelnen Bestandteile nicht nur in Mischung ohne gegenseitige Beeinflussung im Holz vorliegen können, ergibt sich daraus, daß zahlreiche Reaktionen der isolierten Bestandteile vom Holz nicht gegeben werden. Die Erklärung dieses Phänomens wurde in verschiedener Weise versucht. Die eine Richtung, die von *Payen* selbst ausgeht, nahm an, daß die Cellulose von den anderen Substanzen umhüllt — „inkrustiert“ — und so rein mechanisch daran gehindert sei, im Holz so zu reagieren wie im isolierten Zustand. Demgegenüber trat schon sehr bald eine andere Richtung hervor, deren erste Vertreter *Fremy* und *Erdmann* waren, die chemische Bindungen zwischen den einzelnen Komponenten annahm und im Extremfall das Holz als eine chemisch einheitliche Verbindung betrachtete. Die Ansichten, welche Richtung zu bevorzugen sei, haben öfters gewechselt. Seit der industriellen Verwertung des Holzaufschlusses zur Zellstoffgewinnung — dem Ende des letzten Jahrhunderts — herrschte die Inkrustationstheorie von *Payen* vor. Die Fortschritte der Cellulose- und Lignin-Chemie in den letzten 30 Jahren haben dann zahlreiche Ergebnisse gebracht, die ohne die Annahme von chemischen Bindungen zwischen den einzelnen Komponenten schwer zu deuten waren, ohne daß aber deswegen das Vorkommen der Komponenten im Holz bestritten worden wäre. Seit 15 Jahren wurde von einigen Seiten auch wieder die Auffassung des Holzes als chemischer Verbindung vertreten, die bei bestimmten chemischen Eingriffen Cellulose und Lignin als Reaktionsprodukte liefert. Den heutigen Stand unserer Kenntnisse werden wir versuchen in Abschnitt 4c darzulegen.

Sieht man von dem Problem der chemischen Bindungen zwischen den Holzkomponenten zunächst ab und nimmt diese selbst als vorhanden an, so läßt sich das Bild, das sich aus der geschilderten Entwicklung über die Zusammensetzung des Holzes ergeben hat, nach der folgenden Tabelle 1 darstellen.

Dieses Bild stützt sich im wesentlichen auf das Verhalten des Holzes bei der Verzuckerung und den üblichen Holzaufschlußverfahren sowie gegen spezifische Oxydationsmittel. Im ersten Fall hinterbleiben das Lignin, in den anderen die Kohlenhydrate (Cellulose und Holzpolyosen) als unlösliche Rückstände. Die Mengen der beiden Substanzgruppen sind im ersten und letzten Fall die gleichen, wenn bestimmte Bedingungen eingehalten werden³³). Beide Substanzgruppen unterscheiden sich ferner aufs deutlichste in der Elementarzusammensetzung. Die am Holz bestimmten C- und H-Werte decken sich mit den aus den Komponenten errechneten¹²). Trotz dieses scheinbar in sich geschlossenen Bildes bieten sich der Kritik zahlreiche Angriffs-

punkte. Die mengenmäßige Bestimmung der einzelnen Komponenten fußt teilweise auf Konventionsmethoden, die je nach der Ausführungsform auch zu anderen Werten führen können. Gegen die Lignin-Bestimmungsmethoden wurde außerdem vorgebracht, daß sie zur Bildung lignin-ähnlicher Körper aus Stoffen führen können, deren Vorkommen im Holz erwiesen oder möglich ist, so daß das Lignin ganz oder teilweise ein Kunstprodukt darstellen kann²⁴). Auch wurden in letzter Zeit einige Reaktionen bekannt, bei denen die Zusammensetzung des Holzes aus den drei Komponenten nicht ohne weiteres zu erkennen ist. Will man das Für und Wider der entgegengesetzten Ansichten abwägen, so ist es am zweckmäßigsten, zunächst die wichtigsten chemischen Holzreaktionen daraufhin zu untersuchen, inwieweit sie für die eine oder die andere Anschauung sprechen.

2. Das chemische Verhalten des Holzes

a) Verzuckerung

Einer der wichtigsten Gründe für die Konzeption der in Tabelle 1 dargestellten Ansicht war die Entstehung von reduzierenden Kohlenhydrat-Lösungen unter Hinterlassung eines Lignin-Niederschlags bei der Einwirkung konzentrierter Säuren. Fast alle konventionellen Ligninbestimmungs-Methoden beruhen auf dieser Reaktion. Säurekonzentration und Arbeitsweise sind dabei jeweils genau festgelegt. Bei Abweichungen in der Ausführung werden andere Resultate erhalten. Der Wert dieser Methoden für eine wissenschaftlich exakte Feststellung des tatsächlichen Lignin-Gehaltes wurde deshalb immer wieder bezweifelt. Vor allem wurde auf die Bildung lignin-ähnlicher, säureunlöslicher Kondensationsprodukte aus bestimmten Zuckern hingewiesen, die einen Lignin-Gehalt vortäuschen können. Tabelle 2 bringt eine Zusammenstellung von Lignin-Werten einzelner Hölzer, die mit verschiedenen Säuren gewonnen wurden, ferner die Ausbeuten an einigen unter den gleichen Bedingungen hergestellten Zuckerhuminen.

Ausgangsmaterial	H ₂ SO ₄			HCl	HF
	62–66 Proz.	66,5–70,5 Proz.	72–75 Proz.	42 Proz.	100 Proz.
Fichtenholz	30,1	26,3	26,2	27,4	27,0
Kiefernholz			27,9	28,2	27,8
Buchenholz	23	22	25,3	25,5	24,9
Glucose			0,94	0,46	
Xylose	4,7		36,6	21,6	0,0
Fructose ...			25,0	16,0	0,0

Tabelle 2
Ausbeuten an Lignin bzw. Zuckerhuminen mit verschied. Säuren.
(Werte aus den unter 10, 24, 35, 43, 64, zitierten Arbeiten)

Bei verschiedenen Schwefelsäure-Konzentrationen ergeben sich demnach merkliche Differenzen in den Lignin-Ausbeuten bei Fichte und Buche. Diese Frage wurde von *Freudenberg* und *Ploetz* näher untersucht¹⁰), die den Vorschlag machten, denjenigen Wert als den richtigen anzusehen, der das Lignin mit dem höchsten Methoxyl-Gehalt ergibt. Dieser Wert liegt sowohl bei Fichte wie bei Buche niedriger als die mit 42proz. Salzsäure und wasserfreier Flußsäure erhaltenen Zahlen, die ihrerseits gut übereinstimmen mit den Werten, die mit der höchst konzentrierten Schwefelsäure erhalten werden. Auch die Temperatur ist zu berücksichtigen. Bei Erniedrigung der Temperatur erhielt *Hilpert* mit konzentrierten Säuren aus Buche wesentlich weniger und

Substanz	Mengen-Anteil %		Verhalten gegen		Elementar-Zusammensetzung			Summenformel
	F	B	Säurehydrolyse	spez. Oxydationsmittel	C %	H %	OCH ₃ %	
Cellulose	41	42	schwer verzuckerbar	nicht angreifbar	44,44	6,17	—	(C ₆ H ₁₀ O ₅) ca. 1500
Holzpolyosen	30	34	leicht verzuckerbar	nicht angreifbar	44,44 45,47 40,90	6,17 6,06 4,55	— — —	(C ₆ H ₁₀ O ₅) ca. 150 Hexosane (C ₅ H ₈ O ₄) ca. 150 Pentosane (C ₆ H ₈ O ₆) ca. 150 Polyuronide
Lignin	27	22	nicht verzuckerbar	leicht angreifbar	F 66 B 63	5,4–6	F 16 B 21	(C ₁₀ H ₁₁ O ₃) _n
Asche, Harz usw. .	2	2						
Holz	100	100	teilweise verzuckerbar	teilweise angreifbar	49–50	6	F 5 B 6	

Tabelle 1
Aufbau von Fichten (F)- und Buchen (B)-Holz

aus Stroh fast gar kein Lignin^{25,26}). Der Lignin-Gehalt der Hölzer ist also in seiner Höhe unsicher um zwar mindestens um einige Prozent.

Ungleich größer sind aber die Schwankungen in der Huminbildung aus Xylose und Fruktose bei Anwendung verschiedener Säuren oder verschiedener Konzentrationen bei Schwefelsäure. Im wesentlichen ist die Huminbildung auf die höheren Konzentrationsstufen der Schwefelsäure und die überkonzentrierte Salzsäure beschränkt. Erniedrigung der Temperatur wirkt ebenfalls der Huminbildung entgegen²⁵), ebenso Verkürzung der Einwirkungszeit der konzentrierten Säuren²¹). Ferner muß hervor gehoben werden, daß von den im Holz in größeren Mengen vorkommenden Zuckerarten nur die Xylose Huminbildung zeigt, während die Hexo-Aldosen, darunter vor allem die Glucose, bemerkenswert stabil sind. Huminbildung aus Zuckern findet also nur in einem sehr engen Bezirk innerhalb der Reaktionsbedingungen, wie sie bei Lignin-Bestimmungen auftreten können, statt. Eine Verunreinigung des Lignins mit derartigen Produkten ist leicht zu erkennen, weil die Zuckerhumine zwar einen ähnlichen C- und H-Gehalt wie die Lignine haben, aber kein Methoxyl enthalten. Stoffe, die nicht nur in ihrem Aussehen und chemischen Verhalten, sondern auch in der Analyse einschließlich des Methoxyl-Gehalts dem Lignin gleichen, werden nur erhalten, wenn reaktionsfähige Zucker mit methylierten Phenolen kondensiert werden, was nach den Untersuchungen von Schütz unter den Bedingungen der Lignin-Bestimmung geschehen kann^{52,53}). Eine Neubildung von echtem Lignin bei der Verzuckerung ist also an die Anwesenheit kondensationsfähiger Zucker und methylierter Phenole gebunden. Jede dieser Komponenten für sich ergibt eine Erhöhung des Lignin-Gehaltes, wenn sie bei der Lignin-Bestimmung zugesetzt werden⁵¹). Möglicherweise gibt es noch andere Kohlenhydrate, deren Kondensationsprodukte chemisch und analytisch dem Lignin entsprechen. Diese Vermutung wurde hinsichtlich methylierter Zucker von Hilpert geäußert²⁴). Auch an ungesättigte Zucker kann wohl gedacht werden. Experimentelle Unterlagen für diese Annahmen sind nicht vorhanden. Dagegen wurde festgestellt, daß gewisse Oxycellulosen unter den Bedingungen der Lignin-Bestimmung in lignin-ähnliche Produkte übergehen können³). Die Übereinstimmung der Lignin-Werte, wie sie sich ergeben kann, auch wenn verschiedene Säuren verwendet werden, ist demnach kein Beweis dafür, daß diese Ziffern absolut richtig sind.

Auch bei den Kohlenhydraten ist die Bestimmung der bei Verzuckerung entstehenden Mengen mit befriedigender Genauigkeit nicht möglich. Es liegen in allen Fällen Gemische verschiedener Zucker vor. Meist wird ihre Gesamtmenge als „reduzierende Substanz“ bestimmt. Auch dabei handelt es sich um eine Konventionsmethode, da diese Reaktion nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen verläuft. Die Resultate werden vielmehr aus Tabellen entnommen, die für alle bekannten Zucker empirisch festgelegt wurden. Daraus ergibt sich bereits die Schwierigkeit, bei Zuckergemischen einwandfreie Werte zu erhalten. Beim Vorliegen unbekannter Zuckerarten wird dies völlig unmöglich. Erhöhte Reduktionswirkung haben ungesättigte Zucker, deren Vorkommen in Holz-Hydrolysaten nachgewiesen ist^{17,57}). Werden die dabei erhaltenen Reduktionswerte mit den üblichen Tabellen umgerechnet, so ergeben sich zu hohe Zuckermengen. Zu niedrige Zuckergehalte werden gefunden, wenn die Hydrolyse nicht vollständig war oder aber auch, wenn bei zu weit getriebener Hydrolyse Zucker-Zersetzungen oder -Kondensationen eintreten. Es können zwar die Hydrolyse-Bedingungen so gewählt werden, daß die erhaltene Menge an monomeren Zuckern dem Holzanteil 100-% Lignin entspricht²¹). Es ist aber keine Gewähr vorhanden, daß die so erhaltenen Ausbeuten die tatsächlich richtigen sind, ganz abgesehen von dem durch die Unsicherheit der Lignin-Bestimmung gegebenen Spielraum des Wertes 100-% Lignin. Durch die Erniedrigung der Temperatur bei der Säure-Einwirkung gelang es — wie schon erwähnt — Hilpert, Stroh fast ohne Rückstand und Buchenholz bis auf 12% in Lösung zu bringen^{25,26}). In diesem Fall wird also die Zuckerhuminbildung auf alle Fälle unterdrückt. Mit Fichtenholz liegen leider keine Versuche vor. Der bei Buchenholz verbleibende Rückstand und die aus den Lösungen durch Verdünnen ausgefällten Niederschläge ergaben bei der

Lignin-Bestimmung Lignine normaler Zusammensetzung. Die von Hilpert aus diesen Versuchen gezogene Schlußfolgerung, daß das Buchen- und Stroh-Lignin sich bei der Lignin-Bestimmung selbst aus methylierten wasserarmen Kohlenhydraten bildet, erscheint aber nicht zwingend. Die Lösungen wurden nicht näher untersucht. Mit der Möglichkeit, daß sie Lignin-Kohlenhydrat-Verbindungen oder Lignin-Vorstufen niederen Kondensationsgrades enthalten, ist zu rechnen. So wurde von anderer Seite festgestellt⁶³), daß das sog. ungeformte Buchenlignin in konz. Schwefelsäure löslich ist.

Insgesamt ergibt sich aus dem vorhandenen experimentellen Material, daß eine klare Trennung der Kohlenhydrate vom Lignin durch Verzuckerung nicht möglich ist. Andererseits kann aus der Tatsache, daß große Teile des Buchenholzes mit konzentrierten Säuren unter bestimmten Bedingungen in Lösung gehen, nicht ohne weiteres auf eine einheitliche Holzsubstanz geschlossen werden.

b) Oxydation

Ebenso wie sich mannigfache Schwierigkeiten ergeben, wenn man den Gehalt an Kohlenhydraten und Lignin aus den Ergebnissen der Hydrolyse feststellen will, so ist dies auch bei der Behandlung mit spezifischen Oxydationsmitteln der Fall. Hier ist zunächst das von E. Schmidt in die Holzchemie eingeführte Chlordioxyd zu nennen, das unter Lösung des Lignins die Gewinnung der Skeletsubstanz ermöglicht^{48,49}). Diese enthält aber nur den sogenannten Glucose-Anteil der Holz-Kohlenhydrate, nämlich die Polymerisationsprodukte der Glucose und der ihr sterisch verwandten Verbindungen Glucuronsäure, Xylose und Mannose, während der „Galaktose-Anteil“ — in der Hauptsache wohl Galakturonsäure — mit dem Lignin in Lösung geht⁴⁷). Bei der Holocellulose von v. Beckum und Ritter ist dagegen der Galaktose-Anteil besser erhalten⁴). Außer der verhältnismäßig geringen Galaktan-Menge scheinen aber in dem durch Chlordioxyd oxydierbaren Anteil noch weitere Kohlenhydrate enthalten zu sein. Dafür sprechen die Befunde an schwach oxydierten Hölzern. Für Buche sind einige Werte in Tabelle 3 zusammengestellt.

	% bezogen auf Ausgangsholz	
	A	B
Ausgangsholz	100	100
Lignin	22,6	21,6–23,7
reduz. Subst. nach Hydrol.	66,4	67,5–68,3
nach Behandlung mit NaClO ₂	92,0	87,8–93,5
Lignin	6,5	1,5– 7,2
löst. in 2,5% NH ₃	25,0	—
löst. in n NaOH	45,0	—
reduz. Substanz n. Hydrolyse	73,5	74,4–75,7

Tabelle 3
Einfluß nicht erschöpfender Oxydation auf Buchenholz
A Werte von Sohn und Reiff⁵⁸) B Werte von Müller³⁷)

Wenn 8% der Holzsubstanz entfernt sind, so verschwindet bereits die für Lignin charakteristische Farbreaktion mit Phloroglucin. Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, ist bei einem so behandelten Holz die Summe aus dem Gewichtsverlust bei der Oxydation und dem Lignin-Gehalt im Restholz bedeutend geringer als die Lignin-Menge im Ausgangsholz. Für die Erklärung gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder geben die entstehenden Lignin-Oxydations-Produkte nicht mehr die erwähnte Farbreaktion und sind bei der Lignin-Bestimmung löslich, oder das Lignin besteht aus zwei Komponenten, von denen die eine zuerst zerstört wird, wodurch die andere Komponente, die im Holz mit dem Lignin verbunden ist und bei der Lignin-Bestimmung mit ihm erfaßt wird, freigelegt wird. Dabei kann es sich um Kohlenhydrate handeln. Die Löslichkeit in Alkalien, die über die Höhe des Lignin- oder des Holzpolyosen-Gehaltes hinausgeht, ermöglicht keine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten. Die Ergebnisse der Hydrolyse des nicht erschöpfend oxydierten Holzes lassen aber die zweite Möglichkeit wahrscheinlich erscheinen. Es werden so rund 7% bez. auf Ausgangsholz mehr an reduzierender Substanz erfaßt, als aus dem unbehandelten Holz. Diese Befunde sind allerdings durch die im vorigen Abschnitt dargelegten Unsicherheiten der Zuckerbestimmung belastet. Jayme ist es aber

gelungen in den bei der Behandlung von Fichtenholz mit Natriumchlorit entstehenden Lösungen 5,4% Kohlenhydrate als reduzierende Substanz nachzuweisen, von denen 2,9% bez. auf Holz als Glucosazon gefaßt werden konnten³³). Auf weitere Hinweise für das Vorkommen von Kohlenhydraten im Lignin-Anteil gehen wir in Abschnitt 4b ein.

Während sich hiernach in dem mit Chlordioxyd oder Natriumchlorit entfernbaren Lignin-Anteil Kohlenhydrat-Substanzen befinden, sind andererseits in dem eigentlichen Kohlenhydrat-Anteil Substanzen enthalten, die für Chlordioxyd bzw. Natriumchlorit angreifbar sind, also Lignin-Charakter haben. Dies geht daraus hervor, daß die Ausbeuten an Skelettsubstanz bei Buche meist nur 71–73% betragen, während der Lignin-Anteil nach der Bestimmung mit anderen Methoden ca. 22% beträgt. Es gibt also auch hier ein Zwischen-Gebiet, bei dem die Zuordnung zum Kohlenhydrat- oder Lignin-Anteil unsicher ist. Davon abgesehen zeigt aber der Lignin-Anteil bei der Behandlung mit diesen Oxydationsmitteln eine Instabilität, die ihn deutlich von der Hauptmenge der Kohlenhydrate, insbesondere der Cellulose selbst, unterscheidet.

Merkwürdigerweise ist eine solche Unterscheidung der beiden Anteile bei anderen Oxydationsreaktionen nicht festzustellen. Hier ist vor allem auf die Lösung des Holzes durch abwechselnde Behandlung mit Wasserstoffperoxyd und strömendem Wasserdampf hinzuweisen, die von Schütz beschrieben wurde^{52,53}). Auf diese Weise konnten bei Fichtenholz 92%, bei Buche und Birke 95% bzw. 98% in Lösung gebracht werden. In der Lösung waren aromatische Abbau-Produkte nicht nachweisbar. Es fand auch kein bevorzugter Angriff am Lignin statt. Jedenfalls änderte der Holzrückstand während der Dauer der Behandlung seinen Lignin-Gehalt nicht. Es muß also die gesamte Holzsubstanz von Anfang an gleichmäßig angegriffen worden sein. Isolierte Cellulose in Form von Edzellstoff war dagegen auf diese Weise praktisch unangreifbar. Schütz schließt hieraus, daß auch die Cellulose nicht im Holz vorgebildet, sondern nur ein Reaktionsprodukt sei. Zweifellos ist es unerwartet, daß in diesem Fall die sonst so oxydationsbeständigen Kohlenhydrate ebenso leicht angegriffen werden wie das Lignin. Bei dem unterschiedlichen Verhalten der isolierten Cellulose im Vergleich zu der im Holzverband vorliegenden, ist aber der große Einfluß des Zustands der inneren Oberfläche auf ihre Reaktionsfähigkeit zu berücksichtigen^{13,60}). Das isolierte Säure-Lignin ist gegen Chlordioxyd ebenfalls beständiger als das Lignin im Holz. Wenn man also auch diesen Versuch als nicht ausreichend ansehen mag, die von Schütz daraus abgeleitete Vorstellung zu beweisen, so zeigt er doch deutlich, wie vorsichtig man mit Rückschlüssen aus den Reaktionen der isolierten Holzbestandteile auf ihr Verhalten im Holz selbst sein muß.

c) Lösungsreaktionen

Der schlüssigste Beweis für den Aufbau des Holzes aus verschiedenen Komponenten wäre deren Herauslösung in unveränderter Form. Dies ist bei den einzelnen Komponenten bis jetzt nur teilweise gelungen. So konnte Brauns mit Alkohol bei Zimmertemperatur 2–3% natives Lignin aus Schwarzfichte herauslösen³). Auch vom Kohlenhydrat-Anteil können mit Schweizers-Reagens unmittelbar nur wenige Prozent gelöst werden. Eine vollständige Herauslösung der Kohlenhydrate erhält man nur, wenn abwechselnd mit der Einwirkung von Kupferoxydammoniak-Lösung verdünnte Säure bei Siedehitze einwirkt. Auf diese Weise wird als Rückstand das „Cuproxam-Lignin“ von Freudenberg⁷) gewonnen. Dabei ist weitgehende Zerkleinerung des Holzes Vorbedingung, die – wie aus Versuchen von Staudinger

hervorgeht⁵⁸) – allein schon genügt, um 30–50% des Holzes löslich zu machen. Da die gelöste Cellulose abgebaut ist, scheinen dabei nicht nur mechanische Lösungshemmungen überwunden zu werden. Für den auch dann noch unlöslichen Rest bestehen entweder noch weitere derartige, durch Vermahlung nicht überwindbare mechanische Hindernisse, oder es liegen chemische Bindungen an Komplexe vor, die in Kupferoxydammoniak-Lösung unlöslich sind. Außerdem konnte gezeigt werden, daß die gelösten Anteile keine reinen Kohlenhydrate sind. Von Hilpert liegen Versuche vor über die Behandlung von Fichten- und Buchenholz, sowie von Stroh mit Kupferäthylendiamin²⁹). Die gelösten Mengen betrugen 18% bei Fichte, 42% bei Buche und bis zu 86% bei Stroh. Die ungelösten Rückstände zeigten nur bei Fichte ein Ansteigen des C-Gehaltes gegenüber dem Ausgangsholz, wie es bei einer Lignin-Anreicherung zu erwarten ist. Bei Buche hatte der Rückstand, der 58% des Holzes ausmachte und 25,1% Lignin ergab, nur 49,86% C, d. h. ebensoviel wie das Ausgangsholz, während aus dem gelösten Anteil eine Fällung mit 3,9% OCH₃ erhalten werden konnte, was auf die Anwesenheit von Lignin hindeutet⁵⁹). Die weitgehenden Schlüsse, die teilweise aus der Übereinstimmung der Elementar-Analyse auf die Identität der einzelnen Fraktionen gezogen wurden, sind allerdings nicht haltbar. Die Zusammensetzung kann trotzdem eine recht verschiedene sein, wie sich z. B. aus den Untersuchungen von Ploetz ergibt, aus denen andererseits zu entnehmen ist, daß die Behandlung mit Kupferäthylendiamin durchaus nicht nur die Herauslösung der Kohlenhydrate bewirkt¹¹).

Seine Ergebnisse an Lindenholz, die in Tabelle 4 dargestellt sind, lassen erkennen, daß vorwiegend – zu 80% – die Pentosane gelöst wurden. Daneben gingen ca. 19% der Cellulose in Lösung, aber auch 30% des ursprünglich vorhandenen Lignins. Trotz weitgehend verschiedener Zusammensetzung hatten das Ausgangsholz und der ungelöste Rückstand die gleichen C- und H-Werte, wie auch schon rein rechnerisch festgestellt werden kann. Das native Lignin muß nach diesen Befunden Löslichkeitseigenschaften haben, die sich wesentlich von denen der isolierten Lignine unterscheiden. Dies ergibt sich übrigens auch aus dem Gang der Holzerlegung bei Herstellung des Cuproxam-Lignins nach Freudenberg.

Lösungsmittel	gelöste Substanz	gelöste Menge ^o , bez. auf Ausgangsholz	
		Fichte	Buche
5% NaOH Ameisensäure Cuxam bei wiederholter Einwirkung Cuxam nach Kochen mit 1% H ₂ SO ₄	Polysaccharide	8	24
	ungeformtes Lignin	2	10
	Polysaccharide	51	47,5
	geformtes Lignin	9	–
	Polysaccharide	15	6,5
	ungelöster Rückstand geformtes Lignin	15	12
		100	100

Tabelle 5
Gang der Holzerlegung bei der Herstellung des Cuproxam-Lignins⁷)

Beim Fichtenholz verbleibt ein Rückstand von 30% bez. auf das Holz, der zu gleichen Teilen aus Kohlenhydraten und Lignin besteht. Die darin enthaltenen Kohlenhydrate können erst nach einer Behandlung mit siedender 1%iger Schwefelsäure in Cuproxam gelöst werden. Da der Gesamtlignin-Gehalt des Fichtenholzes 26% beträgt und darin nur 2% „ungeformtes“ enthalten

⁵⁹) Heute wird allerdings von allen Seiten anerkannt, daß ein Teil des im Holz vorhandenen Methoxyls an Kohlenhydrate gebunden ist. Die früher vorherrschende Auffassung, daß nur das Lignin Methoxyl-Gruppen enthält, ist verlassen.

Holz bzw. Holzfraktion	% bez. auf Gesamt-holz	% Cellulose, bez. auf Holz bzw. Holzfraktion		% Pentosan, bez. auf Holz bzw. Holzfraktion		% Lignin, bez. auf Holz bzw. Holzfraktion		Elementar-Analyse		
		Gesamt-Cellulose		Gesamt-Pentosan		Gesamt-Lignin		% C	% H	% OCH ₃
Ausgangsholz	100	45,5	100,0	26,1	100,0	18,0	100,0	49,56	6,37	6,51
ungelöster Rückstand	61	60,5	81,1	8,7	20,3	20,6	70,0	49,62	6,55	7,20
gelöster Anteil	39	–	18,9	–	79,7	–	30,0			

Tabelle 4
Behandlung von Lindenholz mit Äthylendiaminkupfer-Lösung (Werte von Th. Ploetz¹¹)

sind, so müssen auch 9% des „geformten“ Lignins in Lösung gegangen sein. Die Buche enthält 10% „ungeformtes“ Lignin, das außer in Cuproxam auch in konz. Schwefelsäure löslich ist und erst beim Verdünnen wieder ausfällt⁶³). Die typischen Lösungsmittel für Kohlenhydrate geben demnach in keinem Fall eine klare Trennung dieser Anteile vom Lignin. Es muß allerdings besonders im Fall des Kupferoxydammoniaks darauf hingewiesen werden, daß es auf das Holz nicht nur als reines Lösungsmittel einwirkt, sondern daß dabei auch chemische Reaktionen vor sich gehen, wie aus der Tatsache hervorgeht, daß der ungelöst zurückbleibende Rückstand – das Cuproxam-Lignin – Stickstoff aufgenommen hat²⁹).

Auch das Wasser, das ebenfalls beträchtliche Anteile aus dem Holz herauszulösen vermag, wirkt nicht als reines Lösungsmittel. Die wenigst aggressive Einwirkungsform stellt die Behandlung mit strömendem Wasserdampf bei 100° nach *Schütz* dar³¹). Damit gelang es ihm, aus Buche und Birke 27%–28%, aus Fichte 17% zu lösen. Wenn es sich dabei um Holzpolyosen handeln würde, deren Lösung angesichts der hydrolytischen Wirkung der hierbei freiwerdenden organischen Säuren am ehesten zu erwarten wäre, so müßte im Rückstand eine Anreicherung von Lignin und damit eine Erhöhung des Kohlenstoff-Gehalts eintreten. Dies war aber nach den Untersuchungen von *Schütz* und auch nach den Ergebnissen einer Arbeit von *Reich* in unserem Laboratorium⁴⁴) nicht der Fall. Die Elementar-Analyse einschließlich des Methoxyl-Gehalts ist für Rückstand und Lösung nahezu dieselbe. Aus beiden Teilen können unter den Bedingungen der Lignin-Bestimmung Niederschläge in der für Lignin charakteristischen Elementar-Zusammensetzung mit dem entsprechenden Methoxyl-Gehalt gewonnen werden, die mengenmäßig das ursprüngliche Lignin um 20–40% übertreffen. Es müssen demnach bei dieser Behandlung Lignin-Vorprodukte in Lösung gehen, die aus dem Holz-Verband herausgelöst, mehr Lignin zu bilden vermögen, als im unbehandelten Holz gefunden wird. Die Lösungen lassen sich in mehrere Fraktionen zerlegen, wobei eine gewisse Aufteilung nach dem C-Gehalt stattfindet^{13,44}). Eine Trennung in Lignin und Kohlenhydrate ist aber nicht möglich. Erst nach Säure-Einwirkung können als Sekundärprodukte Stoffe gewonnen werden, die im C-Gehalt dem Lignin entsprechen. Auch das Restholz muß nach der Analyse noch Kohlenhydrate und Lignin enthalten, unterscheidet sich aber trotz wenig geänderter Elementar-Zusammensetzung wesentlich von dem unbehandelten Ausgangsholz, z. B. ist es nach dem Sulfidverfahren nicht mehr aufschließbar⁴⁰). Es kann sich also nicht um die teilweise Lösung einer chemisch einheitlichen Verbindung handeln. Sowohl der Rückstand wie die gelösten Anteile dürften uneinheitlich und aus mehreren Fraktionen zusammengesetzt sein. Ihre nähere Untersuchung läßt wesentliche und interessante Ergebnisse erwarten.

Die Aufteilung der Holzsubstanz durch Herauslösung der Komponenten ist demnach vor allem deswegen nicht möglich, weil einwandfrei indifferente Lösungsmittel nicht zur Verfügung stehen. Daneben deuten die bei diesen Versuchen erhaltenen Ergebnisse aber auf das Vorliegen chemischer Bindungen zwischen den einzelnen Komponenten hin.

d) Umsetzungsreaktionen

Auch das Verhalten des Holzes bei Verätherungs- und Veresterungsreaktionen hat zahlreiche Argumente in der Diskussion um seine Konstitution geliefert. Von *Hilpert* wurde Fichtenholz benzyliert²⁸) und festgestellt, daß das Reaktionsprodukt sich anders verhielt als Benzylcellulose. Weitergehende Schlüsse sind kaum möglich, weil die angegebenen Ausbeuten erkennen lassen, daß keine quantitative Umsetzung erreicht wurde. Auch für die Einheitlichkeit des erhaltenen Produkts besteht keine Gewähr. Ähnliches gilt auch für die Acetylierung, die von *Hilpert* am Stroh bearbeitet wurde²⁷). Dazu wurden diesem zunächst mit Alkali in der Kälte 20–30% der Substanz entzogen, wodurch sich sowohl der Pentosan- wie der Methoxyl-Gehalt nur wenig verminderte. Aus dem Rest konnte in 83% Ausbeute ein Triacetat gewonnen werden. Im ganzen wurden also nur ca. 60% des Materials umgesetzt und nicht die gesamte Strohschubstanz⁵³). Das erhaltene Acetat war sicher nicht mit Celluloseacetat iden-

tisch, wie daraus hervorgeht, daß es noch das gesamte Pentosan und Methoxyl des verwendeten Stroh enthielt. Auch konnten daraus mit 72proz. Schwefelsäure lignin-ähnliche Substanzen erhalten werden. Es ist also sicher keine Trennung in Kohlenhydrate und Lignin eingetreten. Zweifellos war aber auch das erhaltene Produkt nicht einheitlich. Nachgewiesen ist eine solche Uneinheitlichkeit bei den Schwefelsäureestern, die von *Freudenberg* aus Fichtenholz mit Pyridin-Schwefeltrioxyd hergestellt wurden⁸). Aus Ausbeute und Zusammensetzung dieser Substanzen wurde dabei geschlossen, daß jede Polysaccharid-Einheit drei und jede Lignin-Einheit eine Ester-Gruppe aufgenommen hatten. Die entstandenen Ester ließen sich fraktionieren, wobei eine Polysaccharid-Fraktion erhalten wurde, die methoxyl-frei war, und Lignin-Fraktionen, die zuckerfrei und identisch mit aus Cuproxam-Lignin hergestellten Produkten waren, daneben aber auch Mischfraktionen. Auch hier ist also nur eine teilweise Aufteilung in Kohlenhydrate und Lignin eingetreten. Besser gelang dies offenbar bei der Sulfoacetylierung nach *Friese*, der Fichtenholz und Stroh mit Eisessig-Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure umsetzte¹⁵). Die Polysaccharide wurden acetyliert und das Lignin sulfoniert. Bei der Fichte konnten 65% des Holzes als Kohlenhydrate isoliert werden. Auch in diesem Fall reagierte das Lignin in situ anders als das isolierte, das sich zwar sulfonieren läßt, aber nicht löslich wird. Die Veresterung des Lignins findet an der Hydroxyl-Gruppe der Seitenkette statt, wie dies auch bei der Nitrierung offenbar der Fall ist. Daß bei der Nitrierung des Holzes der Stickstoff weit überwiegend als Ester-Stickstoff gebunden wird und keine Nitro-Gruppen nachzuweisen sind, hat ebenfalls vielfach zu der Deutung geführt, daß im Holz kein aromatisches Lignin enthalten sei und dieses als einheitliche Verbindung reagiere. Leider sind über die Holznitrierung, die in den letzten Jahren des Krieges in großem Umfang technisch durchgeführt wurde, noch keine experimentellen Unterlagen veröffentlicht worden. Die dabei erhaltenen Ausbeuten, die mit 135 bis 145% angegeben werden⁵³), während *Friese* bei der Nitrierung von Kiefernholz mit Salpetersäure-Phosphorsäure bzw. Salpetersäure-Essigsäureanhydrid 152% erreichte¹⁶), sind an sich mit der Annahme des Aufbaus des Holzes aus Kohlenhydraten und Lignin vereinbar. Bei vollständiger Veresterung sind folgende Ausbeuten zu erwarten: Hexosan-trinitrat 183%, Pentosan-dinitrat 168%, Lignin-mononitrat 125%. Rechnet man bei Fichte 10% Pentosan und 27% Lignin, bei Buche 21% bzw. 23% und den Rest jeweils als Hexosan, so ergibt sich in beiden Fällen rechnerisch 166% Ausbeute. Dies ist mehr als tatsächlich erreicht wurde, selbst wenn, wie es bei der Nitrierung der Cellulose der Fall ist, die theoretisch mögliche Menge an Nitrat-Gruppen nicht aufgenommen würde. Beim Holz übertrifft aber im Gegensatz dazu der tatsächliche Stickstoff-Gehalt den theoretisch errechneten. Unter Zugrundelegung obiger Zahlen dürften nur bis 12,4% Stickstoff aufgenommen werden, während nach *Schütz* die Holznitrate maximal 12,7–13,0% Stickstoff enthalten. Die gesamten Vorgänge bei der Nitrierung scheinen uns aber noch zu wenig geklärt zu sein, um aus diesem Befund weitgehende Schlüsse zu ziehen. So darf aus der Tatsache, daß kein Nitrostickstoff gefunden wird, noch nicht geschlossen werden, daß nur Nitratstickstoff vorliegt, wie aus den Versuchen von *Hilpert*³⁰) hervorgeht. Die Reaktionsmöglichkeiten zwischen der Salpetersäure und dem Holz mit seinen zahlreichen reaktionsfähigen Gruppen sind zu vielfältig, als daß man aus der Brutto-Umsetzung schon volle Klarheit gewinnen könnte. Bekanntlich reagiert auch bei der Cellulose z. B. die konz. Salpetersäure allein anders als in Mischung mit Schwefelsäure. Beim Holz wirkt die verdünnte Salpetersäure im Gegensatz zur konzentrierten oder zur Nitriersäure nur oxydierend auf das Lignin unter Hinterlassung eines Kohlenhydrat-Rückstandes. Diese Reaktion wird zur Zellstoff-Gewinnung benutzt⁴⁶). Es ist jedenfalls ein sehr wichtiges Ergebnis, daß bei der Nitrierung keine aromatische Nitro-Verbindung entsteht, wie sie nach der *Freudenberg*schen Lignin-Formel zu erwarten wäre und von diesem auch aus der Acetyl-Verbindung des Lignins bei –20° mit N₂O₅ in Chloroform-Lösung dargestellt wurde¹²). Wenn also die bisher über die Holznitrierung bekannt gewordenen Tatsachen auch nicht gegen den Aufbau des Holzes aus den drei Komponenten sprechen, so sind sie doch eines der

wesentlichsten Argumente, das gegen die aromatische Struktur des nativen Lignins vorgebracht wird.

e) Nachweis aromatischer Bestandteile im Holz

In ausführlichen Arbeiten haben *Freudenberg*, *Hibbert* und andere nachgewiesen, daß das isolierte Lignin eine aromatische Substanz und aus Phenylpropan-Bausteinen aufgebaut ist. Die Richtigkeit dieser Auffassung ist von *Freudenberg* vor allem an dem Cuproxam-Lignin bewiesen worden, sie gilt aber wohl auch für alle anderen isolierten Lignine, obwohl diese sich in ihrer chemischen Zusammensetzung und in der Ausbeute erheblich voneinander unterscheiden.

Während somit der aromatische Aufbau des isolierten Lignins allgemein anerkannt wird, wird — wie schon ausgeführt — von verschiedenen Seiten bestritten, daß das native, im Holz vorhandene Lignin auch schon aus aromatischen Bausteinen aufgebaut ist. Nun sind sich zwar alle Bearbeiter des Lignin-Problems darin einig, daß bei den verschiedenen Methoden der Lignin-Isolierung sekundäre Umwandlungsreaktionen nicht ausgeschlossen werden können. Über das Maß dieser Veränderungen bestehen jedoch sehr stark voneinander abweichende Auffassungen. Auf der anderen Seite wird allerdings auch von keiner Seite ernsthaft bestritten, daß das Holz aromatische Substanzen enthalten und auch ein Teil des nativen Lignins aromatisch sein kann.

Der aromatische Aufbau des nativen Lignins könnte einwandfrei bewiesen werden, wenn es gelänge, das Lignin aus dem Holz durch ein indifferentes Lösungsmittel zu extrahieren und den aromatischen Charakter der extrahierten Substanz zu beweisen. Unseres Wissens ist nur einmal ein Lignin beschrieben worden, das diesen Ansprüchen genügt. *Brauns*⁵⁾ ist es gelungen, aus amerikanischer Schwarzfichte (*black spruce*) durch Behandlung mit Alkohol bei Zimmertemperatur 2–3% des Holzes zu extrahieren und nachzuweisen, daß die extrahierte Substanz aromatisch war und in ihrer Zusammensetzung auf andere Weise gewonnenen Lignin-Präparaten entsprach. Hier liegt zweifellos ein natives, aus aromatischen Bausteinen aufgebautes Lignin vor. Die extrahierte Menge beträgt allerdings nur 8–10% des methodisch ermittelten Lignin-Wertes. Leider hat *Brauns* andere Hölzer nicht in der gleichen Weise untersucht.

Die geringe Ausbeute ist möglicherweise dadurch zu erklären, daß man mit der Arbeitsweise von *Brauns* nur das freie Lignin erfaßt, das nicht mit den anderen Bestandteilen des Holzes durch chemische Bindungen verknüpft ist. Wenn durch weitgehende Zerkleinerung des Holzes, z. B. in einer Schwingmühle, eine größere Ausbeute an nativem Lignin erhalten worden wäre, wäre dadurch bewiesen, daß der Anteil des freien am Gesamt-Lignin größer wäre. Ein solcher Versuch ist bisher noch nicht gemacht worden. Aus anderen Gründen ist aber anzunehmen, daß ein erheblicher Teil des Lignins chemisch gebunden ist, wobei in neueren amerikanischen Arbeiten häufig die Ansicht vertreten wird, daß das Lignin durch eine glucosidische Bindung mit Polyuroniden verknüpft ist. Gebundenes Lignin kann man nur isolieren, wenn man die glucosidische Bindung hydrolytisch spaltet. Bei dieser Spaltung sind gewisse Umwandlungsreaktionen nicht zu vermeiden. Über ihr Ausmaß kann man bisher keine bestimmten Aussagen machen. Fest steht jedoch, daß die isolierten Lignine aus aromatischen Bausteinen aufgebaut sind. Das ist vor allem bewiesen durch die Abbaureaktionen, durch die Bildung von Vanillin bei der alkalischen Druckoxydation und durch die Ergebnisse der Druckhydrierung. Es erhebt sich die Frage, ob die bisherigen Untersuchungen zwingend beweisen, daß das gesamte Lignin aromatisch ist und schon im Holz in aromatischer Form vorliegt. Hierfür ist es natürlich wichtig, daß diese Untersuchungen nicht nur an isolierten Ligninen, sondern auch am Holz selbst durchgeführt werden.

Freudenberg hat gefunden, daß, wenn man Holz, Lignin oder Sulfitablauge mit 8proz. Natronlauge bei 160° mit Nitrobenzol oxydiert, etwa 36% des Lignins in Vanillin und vanillin-ähnliche Produkte umgewandelt werden⁹⁾. Die Ausbeute erhöht sich auf über 50%, wenn man die mit diesem Verfahren notwendigerweise verbundenen Verluste berücksichtigt. Bemerkenswert ist, daß das Lignin im Holz die gleiche Ausbeute ergibt wie das isolierte Lignin. Aus Isoeugenol erhält man allerdings eine Ausbeute von

80%. Nun hat aber *Schütz*⁵⁰⁾ gezeigt, daß aus dem Holz durch Wasserdampfextraktion kohlehydrat-artige Substanzen herausgelöst werden, die auch durch Basen in lignin-ähnliche Produkte umgewandelt werden, deren hoher Kohlenstoff-Gehalt auf eine aromatische Struktur hinweist. Ob aus solchen Produkten durch die von *Freudenberg* angewandte Behandlung Vanillin entstehen kann, ist allerdings bisher noch nicht bewiesen worden. Da die alkalische Druckkochung aber eine ziemlich robuste Methode ist, und die Holzsubstanz schon durch Wasserdampf bei 100° chemisch verändert wird, muß man bei der Vanillin-Herstellung mit einer Umwandlung rechnen, über deren Umfang man natürlich nichts aussagen kann.

Hibbert hat durch Hochdruckhydrierung von Fichte und Ahorn 25% des Lignins in Propyl-cyclohexan-Derivate überführen können²³⁾. Ähnliche Substanzen konnten aus Holo-cellulose nicht hergestellt werden. Bisher wurde nicht festgestellt, daß auch solche Substanzen, die durch Umwandlung kohlehydrat-artiger Verbindungen in lignin-ähnliche Produkte entstehen, zu Propyl-cyclohexan-Derivaten hydriert werden können. Daher halten wir es für möglich, daß bei den Versuchen von *Hibbert* etwa 25% des Lignins schon im Holz in aromatischer Form vorlagen. Allerdings darf man nicht übersehen, daß die Holzsubstanz auch durch die von *Hibbert* angewandten hohen Drücke und Temperaturen Veränderungen erleiden kann. So ist z. B. bekannt, daß sich gepreßtes Holz zwar noch nach dem Sulfat-, aber nicht mehr nach dem Sulfitverfahren aufschließen läßt.

Freudenberg sieht es als weiteren Beweis für den aromatischen Aufbau des im Holz vorhandenen Lignins an, daß der Brechungsexponent des isolierten Lignins und des Lignins im Holz gleich ist und etwa 1,61 beträgt^{6,12)}. Dieser Wert weicht nach unserer Auffassung so stark von den Werten ab, die man bei Eugenol, Isoeugenol und anderen aromatischen Substanzen findet, daß wir in Übereinstimmung mit *Schütz* die Beweiskraft dieser Zahlen gering einschätzen⁵¹⁾. Es muß dabei auch berücksichtigt werden, daß der Brechungsexponent eine recht komplexe Größe ist, so daß man aus der Höhe seines Wertes keine entscheidenden Schlüsse ziehen darf.

Neuerdings hat *Lange* Holzschliff von Fichtenholz im Ultraviolett-Spektrographen untersucht und dabei festgestellt, daß Holz ein UV-Spektrum gibt, das dem von Ligninsulfosäure und gewissen Lignin-Modells-substanzen sehr ähnlich ist³⁶⁾. Daß ein Teil des im Holz vorhandenen Lignins aromatisch sein kann, wird fast allgemein anerkannt. Der Schluß, daß das gesamte Lignin aromatisch ist, ist aber auch hier nicht zwingend, weil es durchaus möglich ist, daß im Holz u. U. vorhandene Vorstufen des Lignins ein ähnliches Spektrum geben. Gegen die quantitative Auswertung der Messungen von *Lange* haben wir aber auch deshalb Bedenken, weil die von ihm berechneten Gehalte an aromatischem Lignin zweifellos zu hoch sind. Erst neuerdings ist von *Zahn* und *Lautsch* darauf hingewiesen worden, daß auch ein schonend und in geringer Ausbeute gewonnenes Cuproxamlignin noch einige Prozent Cellulose enthält⁶⁵⁾. An anderer Stelle dieser Arbeit bringen wir weiteres Material dafür, daß im Lignin Kohlenhydrat-Anteile vorhanden sind. Hier soll nur noch auf eine schon von *E. Hägglund* erwähnte Tatsache hingewiesen werden, daß zwar die UV-Spektren von Alkohol-Lignin und Ligninsulfosäure aus Fichte eine sehr charakteristische selektive Absorption zeigen, daß aber das UV-Spektrum von Alkali-Lignin davon ganz verschieden ist²⁰⁾.

Eine besondere Bedeutung in der Beweisführung für den aromatischen Charakter des nativen Lignins hat stets die Elementaranalyse des Holzes und seiner Bestandteile besessen. Da der Kohlenstoff-Gehalt des Holzes 49–50% und der der Skelettsubstanz, die bei der Fichte etwa 73% der Holzsubstanz ausmacht, 44,5% beträgt, läßt sich rein rechnerisch erwarten, daß die Restsubstanz des Holzes, nämlich das Lignin, etwa 63% C enthält. Bei der Elementaranalyse des isolierten Lignins wurden tatsächlich ähnliche C-Werte gefunden. Diese Übereinstimmung ist zweifellos überraschend, zumal der aromatische Charakter der isolierten Lignine, bei denen dieser Kohlenstoff-Gehalt gefunden wurde, erwiesen ist. Gleichwohl scheint uns diese Auswertung der Elementaranalyse des Holzes und seiner isolierten Bestandteile nicht unbedingt beweiskräftig. Unsere Kenntnisse von der chemischen Zusammensetzung des Holzes sind noch lückenhaft.

Wie schon ausgeführt wurde, können wir uns in manchen Fällen kein klares Bild davon machen, was bei den Reaktionen zur Isolierung der Holzbestandteile passiert. Zu berücksichtigen ist auch die bereits erwähnte Unsicherheit der Analysemethoden, die der rechnerischen Auswertung der Elementaranalyse zu Grunde liegen.

Man kommt so zu dem Schluß, daß nur für das native Lignin von *Brauns* der aromatische Aufbau einwandfrei bewiesen ist. Verschiedene chemische und physikalische Untersuchungen an Hölzern sind am einfachsten damit zu erklären, daß das native Lignin oder wenigstens ein Teil desselben aromatisch ist. Eine andere Deutung dieser Ergebnisse ist zwar möglich, wäre aber schwieriger. Vor allem kann man sich bisher noch gar kein Bild darüber machen, wie der dritte Bestandteil der Holzsubstanz dann aussehen müßte. Es liegt auf der Hand, daß in diesem Punkte unsere Erkenntnis durch neue Versuche gefördert werden muß. Leider erlaubten die von *Zahn* und *Lautsch* mitgeteilten Ergebnisse einer sehr sorgfältigen Röntgenstrukturuntersuchung auch keine weiteren Schlüsse über den Aufbau des Lignins⁶⁵).

Wenn bei den in den vorigen Abschnitten besprochenen Reaktionen, so z. B. bei der oxydativen Behandlung des Holzes, keine aromatischen Spaltprodukte gefunden werden konnten, beweist dies natürlich nicht, daß im Holz keine aromatischen Substanzen vorhanden waren. *H. Richtzenhain* hat bei vergleichenden Oxydationsversuchen, die er mit 20proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung bei 90° an Lignin und Vanillin ausgeführt hat, gefunden, daß auch bei diesen aromatischen Substanzen neben aromatischen Oxydationsprodukten in der Hauptsache einfache aliphatische Säuren entstehen⁴⁵). Bei den von *Schütz* an Hölzern ausgeführten Untersuchungen sind trotz milderer Bedingungen überhaupt keine aromatischen Oxydationsprodukte isoliert worden, und der geringe Sauerstoff-Verbrauch spricht dagegen, daß aromatische Substanzen bei dieser Arbeitsweise so weitgehend oxydiert worden sind.

Schwer erklärlich bleibt, weshalb das Holz bei verschiedenen Reaktionen, vor allem bei der Nitrierung, nicht so reagiert wie man es bei einem erheblichen Gehalt an aromatischer Substanz erwarten sollte.

3. Holz-Morphologie

Das Holz ist ein morphologisch sehr differenziertes Gebilde. Auf die Aufklärung seiner Struktur ist von botanischer Seite viel Mühe und Sorgfalt verwendet worden. Dabei stand neben dem Nachweis der einzelnen Bauelemente stets auch die Frage nach ihrer chemischen Zusammensetzung im Vordergrund. Das heutige Bild zeigt zwar noch manche Lücken, die prinzipiellen Linien sind aber klar zu erkennen. Insbesondere ist die Lokalisierung des Lignins an bestimmten Stellen des Holzgefüges eindeutig nachweisbar. Von botanischer Seite kam daher auch mit der stärksten Widerspruch gegen Anschauungen, die das Holz als einheitliche Verbindung ansehen¹⁴). Es kann hier nicht auf den gesamten Fragenkomplex eingegangen werden. Nur einige charakteristische Tatsachen seien hervorgehoben. Die Verholzung ist eng verknüpft mit der Bildung der sog. Mittellamelle, die aus den Primärwänden benachbarter Zellen und einer dazwischenliegenden Klebschicht entsteht. In dieser Mittellamelle ist ein großer Teil des Lignins enthalten, wie aus mehreren Untersuchungen hervorgeht^{6,62}). Nach *Bailey* besteht diese Membran zu 71% aus Lignin²). Die eigentlichen Holzfasern stellen dagegen die Sekundärwände der Zellen dar. Sie sind im wesentlichen aus Polysacchariden aufgebaut. Die Cellulose hat ihren Sitz in der Mittelschicht der sekundären Zellwand, die die Hauptmasse der Faser ausmacht. Diese Schicht enthält bei Nadelhölzern aber auch Lignin im Gegensatz zu den Laubhölzern, bei denen sie weitgehend lignin-frei ist^{31,62}). Die Innenschicht, die die Faser gegen das Lumen zu begrenzt, ist ebenfalls aus lignin-ähnlichen Stoffen aufgebaut¹⁹). Bei diesen handelt es sich aber wahrscheinlich um aus empfindlichen Zuckern oder Oxycellulosen entstandene Produkte. Denselben Ursprung hat möglicherweise das Lignin der Mittelschicht der sekundären Zellwand. Die Holzpolyosen sind in der Außenschicht enthalten¹⁹). Alle diese Ergebnisse sind nicht auf Anfärbungsversuchen mikroskopischer Präparate, die nie einen ganz eindeutigen Schluß zulassen, aufgebaut, sondern haben sich aus der mikroskopischen Verfolgung von Umsetzungs- und Lösungsreaktionen an Holzschnitten und

isolierten Holzfasern ergeben. Es geht daraus klar hervor, daß die einzelnen Holzkomponenten in verschiedenen Faserschichten angereichert sind.

Dieser Aufbau des Holzes gibt eine Erklärung für sein chemisches Verhalten. Man kann grundsätzlich zwei Arten von Reaktionen unterscheiden. Die einen sind die üblichen Holzaufschlußverfahren. Bei diesen erfolgt der Angriff vor allem an der Mittellamelle. Die verbleibenden Rückstände sind faserförmig und haben die Elementarzusammensetzung der Kohlenhydrate, d. h. ihr C-Gehalt ist niedriger als der des Ausgangsholzes. Eine C-reichere Substanz, nämlich das Lignin der Mittellamelle, ist demnach gelöst worden. Grundsätzlich anders verlaufen alle partiellen Holzlösungen, bei denen der Rückstand sich in seiner Elementarzusammensetzung gegenüber dem Holz nicht verändert. In diesen Fällen tritt niemals ein Zerfall des Holzes in Einzelfasern ein. Der Angriff erfolgt vielmehr in allen Schichten des Holzes gleichmäßig.

Die Befunde über den morphologischen Aufbau sind demnach mit der Auffassung des Holzes als einheitlicher chemischer Substanz nicht vereinbar. Gegen das Vorliegen chemischer Bindungen zwischen den einzelnen Holzkomponenten sprechen sie dagegen nicht. Wir möchten aber annehmen, daß Hauptvalenzbindungen nur dort vorliegen, wo die einzelnen Bestandteile in derselben Schicht vorkommen, wie z. B. Cellulose und Lignin in der Mittelschicht der sekundären Zellwand oder Lignin und Polyuronide in der Mittellamelle, daß dagegen die einzelnen Schichten untereinander höchstens durch zwischenmolekulare Kräfte verbunden sind.

4. Die Holzkomponenten

a) Holzcellulose, Holzpolyosen

Wenn man versucht, zusammenzufassen, was man auf Grund unserer heutigen Kenntnisse über die chemische Zusammensetzung des Holzes aussagen kann, darf man als feststehend voraussetzen, daß man aus Holz auf verschiedenen Wegen drei Substanzen bzw. Substanzgruppen isolieren kann: Cellulose, Holzpolyosen und Lignin. Cellulose und Holzpolyosen fallen bei gleicher Holzart auch bei verschiedener Art der Isolierung immer in etwa gleicher Menge und Zusammensetzung an, während beim Lignin Menge und Zusammensetzung nicht nur von der Holzart, sondern auch von der Herstellungsweise abhängen.

Von der Cellulose muß man annehmen, daß sie als solche im Holz vorhanden ist. *Herzog* und *Janke* haben röntgenographisch festgestellt, daß sich im Holz krystallisierte Cellulose befindet, die das gleiche Röntgendiagramm besitzt wie freie Cellulose²²). Die daraus gezogene Folgerung, daß zwischen Cellulose einerseits und den Holzpolyosen und dem Lignin andererseits keine chemischen Bindungen angenommen werden dürfen, weil Cellulose krystallin und die anderen Bestandteile des Holzes amorph sind, ist zweifellos schon deshalb unrichtig, weil auch im Holz nur ein Teil der Cellulose in krystallisierter Form vorliegt, während der größere Teil amorph ist. Diese Auffassung wurde auch früher bereits von *Freudenberg* vertreten¹¹). Es besteht also kein Grund, an der Existenz chemischer Bindungen zwischen der Cellulose und den anderen Bestandteilen zu zweifeln.

Ebensowenig wie die Baumwollcellulose stellt die Holzcellulose ein reines Glucan dar. Sie enthält vielmehr Xylose- und Glucuronsäure-Reste als Fremdgruppen in der Kette^{18,32}) und zwar in höherer Menge, als dies bei der Baumwollcellulose der Fall ist^{54,55}). Die einzelnen Hölzer unterscheiden sich in der Anzahl der Fremdgruppen, was für ihre Verarbeitung zu Zellstoffen wichtig ist, da deren Reinheit davon abhängt. Ob die Holzcellulose im Holz selbst von ähnlich einheitlicher Kettenlänge ist wie die Baumwollcellulose und ob sie ebenso wie diese ein periodisches Aufbauprinzip mit schneller spaltenden Bindungen in regelmäßigen Abständen aufweist, ist noch nicht bekannt⁵⁵).

Die Holzpolyosen sind — ebenso wie die Cellulose — makromolekulare Polysaccharide. Als Bausteine kommen Xylose, Arabinose, Mannose, Galaktose, Fructose und die entsprechenden Uronsäuren in Betracht. Die Kettenlänge der Makromolekeln ist wesentlich geringer als die der Cellulose³¹). Damit hängt wahrscheinlich die bessere Löslichkeit zusammen. Ein Teil der Holzpolyosen liegt in freier, chemisch nicht gebundener Form vor. Darunter fällt jedenfalls das Arabogalaktan der Lärche, das man schon

mit kaltem Wasser extrahieren kann. Bei dieser Herstellung ist eine Veränderung der im nativen Zustand vorliegenden chemischen Zusammensetzung nicht zu erwarten. Da die anderen Holzpolyosen sehr ähnlich aufgebaut sind, ist anzunehmen, daß auch die mit Natronlauge – unter Umständen ist eine vorherige Behandlung mit Chlor, Chlordioxyd oder Natriumchlorit erforderlich – aus dem Holz herausgelösten Holzpolyosen ihre Zusammensetzung bei der Isolierung nicht geändert haben.

Norman vertritt die Auffassung, daß man zwei Gruppen von Holzpolyosen unterscheiden muß, die uronsäure-freie Gruppe der Cellulosane, die strukturell mit der Cellulose verbunden sind, und die Uronsäuren enthaltende Gruppe der Polyuronide, die mit dem Lignin durch glucosidische Bindungen verknüpft sind³⁹). Nach *Husemann* ist diese Einteilung allerdings noch nicht hinreichend gesichert³¹). Da die glucosidische Bindung schwer spaltbar ist, ist es möglich, daß bei der Lignin-Darstellung ein Teil dieser Polyuronide nicht abgespalten, sondern zusammen mit dem Lignin ausgefällt wird. Dafür sprechen verschiedene Gründe, die teils schon in Abschnitt 2b erwähnt wurden, teils im nächsten Abschnitt erörtert werden sollen.

Über die Rolle der Holzpolyosen in der Pflanzenzelle kann man noch keine gültigen Aussagen machen. Verschiedene Beobachtungen berechtigen aber zu der Annahme, daß auch diese Substanzen eine bestimmte Funktion ausüben. Nicht zu den Holzpolyosen dürfen die Xylose- und Uronsäure-Bausteine in den Holzcellulose-Molekeln gerechnet werden.

b) Lignin

Während Cellulose und Holzpolyosen sich chemisch sehr ähnlich sind, zeigt das Lignin bei den meisten Reaktionen ein ganz anderes chemisches Verhalten. Besonders charakteristisch ist für das Lignin, daß es gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich ist und bei der Gewinnung Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung erleidet. Infolgedessen erhält man aus der gleichen Holzart bei Anwendung verschiedener Herstellungsverfahren Lignine, die sich in der Ausbeute und der chemischen Zusammensetzung deutlich unterscheiden. Für die Lignin-Darstellung gibt es zwei Wege:

- 1.) Cellulose und Holzpolyosen werden entweder durch geeignete Lösungsmittel herausgelöst oder durch Hydrolyse in lösliche Zucker verwandelt.
- 2.) Lignin wird aus dem Holzverband durch bestimmte Lösungsmittel herausgelöst und aus dieser Lösung wieder ausgefällt.

Im allgemeinen werden in beiden Fällen recht drastische Versuchsbedingungen gewählt. Für die Unterschiede in der Ausbeute und in der Zusammensetzung sind mehrere Erklärungen möglich. Entweder entsteht das Lignin erst bei der Isolierung, und es hängt von den gewählten Versuchsbedingungen ab, welche nativen Bestandteile des Holzes bei dem angewandten Verfahren umgewandelt werden, oder es werden je nach den angewandten Versuchsbedingungen außer dem eigentlichen Lignin noch mehr oder weniger große Mengen anderer Substanzen erfaßt. Das angewandte Verfahren kann natürlich nicht nur auf die Höhe der Ausbeute, sondern auch auf die Art der Umwandlung bestimmend einwirken.

Das isolierte Lignin ist aus aromatischen Bausteinen aufgebaut, ohne daß man bisher über die Molekelgröße und gewisse Feinheiten des Aufbaues eine gültige Aussage machen kann. Zu beachten ist aber, daß das isolierte Lignin stets Substanzen anderer chemischer Zusammensetzung enthält.

Ein natives Lignin ist schwer zugänglich. Als solches kann nur das von *Brauns* gewonnene angesehen werden, auf das wir in Abschnitt 2e ausführlich eingegangen sind. Für dieses ist die aromatische Struktur bewiesen, aber es macht nur 8–10% des gesamten Lignins aus.

Für etwa 30% des analytisch festgestellten Lignins ist die aromatische Struktur durch die Ergebnisse der oxydativen Bildung von Vanillin und der Druckhydrierung wahrscheinlich gemacht. Gegen diese Versuche kann jedoch angeführt werden, daß die Reaktionsbedingungen, unter denen sie vor sich gehen, auch unkontrollierbare Umsetzungen der Holzsubstanz hervorrufen können, denn es ist bekannt, daß schon wesentlich mildere Behandlungen, wie die Einwirkung von Wasser bei der sog. Vorhydrolyse und die mechanische Pressung des Holzes bei gewöhnlicher Temperatur, eine so tiefgehende Veränderung des Holzes

bewirken, daß es nach dem Sulfitverfahren nicht mehr aufschließbar ist.

Gegen die aromatische Struktur des Lignins wird vor allem das Verhalten des Holzes bei der Nitrierung vorgebracht, wobei keine aromatischen Nitro-Verbindungen entstehen. Diese Reaktion ist aber noch nicht soweit durchgearbeitet, daß daraus ein Bild der Holzkonstitution abgeleitet werden könnte. Dasselbe gilt für die Hypothese, daß das Lignin sekundär bei seiner Gewinnung durch Kondensation von Kohlenhydraten entsteht. Bisher sind nämlich noch keine Kondensationsprodukte beschrieben worden, die dem Lignin analytisch vollkommen gleichen und ohne Zugabe aromatischer Substanzen hergestellt wurden. Aus Reaktionsprodukten des Holzes mit Wasserdampf können dagegen solche Produkte gewonnen werden. Zusammen mit dem Lignin des Restholzes machen sie sogar 120–140% des ursprünglichen Lignins aus. Ob solche Produkte durch Oxydation ebenfalls in Vanillin übergeführt werden können, ist allerdings ebenfalls noch nicht festgestellt worden.

Während demnach die Gründe für die Annahme einer aromatischen Struktur eines gewissen Teils des Lignins überwiegen, scheint es andererseits sicher zu sein, daß nicht das gesamte analytisch erfaßte Lignin die Konstitution eines Phenylpropan-Derivats hat. Wir haben bereits eine Anzahl Gründe angeführt, (Abschnitt 2b), die auf die Anwesenheit von Verbindungen von Kohlenhydrat-Charakter im Lignin hinweisen. Einige weitere neuere Arbeiten sprechen ebenfalls dafür. So hat *O. Müller*³⁸) gefunden, daß nicht nur Säurelignine, sondern auch das von ihm unter milderen Bedingungen hergestellte Cuproxamlignin, noch 7–10% einer Substanz enthalten, die sich bei der Behandlung mit starker Mineralsäure unter Bildung reduzierender Substanzen löst und gegen Chlordioxyd resistent ist, also Kohlenhydrat-Charakter hat. Dieser Befund stimmt überein mit einer ebenfalls in neuester Zeit erschienenen Veröffentlichung von *Zahn* und *Lautsch*⁶⁵). Daß das Lignin mit gewissen Uronsäuren sehr eng verknüpft ist, ergibt sich bereits aus den in Abschnitt 2b zitierten Arbeiten von *E. Schmidt*⁴⁷). Auch *Norman* vertritt diese Auffassung³⁹). Weiter stimmt damit der Befund von *Sohn* in unserem Laboratorium überein⁵⁷), daß in den Hydrolysaten von Buchenholz Reduktinsäure enthalten ist. Die Ausbeuten aus Holz sind 20% höher als aus Skelettsubstanz. Die Uronsäuren, aus denen sich die Reduktinsäure gebildet hat, müssen also teilweise aus dem Lignin-Anteil stammen. Alle diese Ergebnisse zusammengenommen geben unserer Ansicht nach ein großes Maß an Gewißheit dafür, daß Substanzen von Kohlenhydrat-Charakter im Lignin-Anteil vorkommen.

Viele der angeführten Befunde lassen sich am leichtesten damit erklären, daß das native Lignin aus zwei Komponenten besteht, von denen die eine aromatisch und leicht oxydabel ist, während die andere Kohlenhydrat-Charakter hat. Diese kondensieren zu der Verbindung, die in den isolierten Ligninen vorliegt. Die Kondensation kann schon im Holz vollendet sein oder erst beim Aufschluß bzw. der Lignin-Gewinnung vor sich gehen. Die Verteilung auf diese beiden Möglichkeiten wird vom Alter des Holzes abhängen, vor allem aber auch von der Holz-Art. Es ist möglich, daß sie bei den Nadelhölzern schon im Holz weitgehend vollendet ist, bei den Laubhölzern aber und noch viel mehr beim Stroh zum Teil erst bei den verschiedenen Umsetzungen erfolgt. Es muß hier besonders darauf hingewiesen werden, daß die Erforschung des Lignins vom Fichtenholz ihren Ausgang genommen hat, während viele der Ergebnisse, die gegen seine aromatische Struktur oder gegen seine Existenz überhaupt vorgebracht wurden, an Laubhölzern oder dem Stroh gewonnen wurden. Manche Unklarheiten sind dadurch in die Holzchemie gekommen, daß Befunde von einer Holzart auf das Holz im allgemeinen übertragen wurden.

Die Kohlenhydrate im Lignin-Anteil unterscheiden sich von den übrigen Holz-Polyosen chemisch oder auch nur durch ihre räumliche Lage im Holz (in der Mittellamelle). Hinsichtlich der Nomenklatur erhebt sich daher die Frage, ob man künftig das gesamte analytisch bestimmte Lignin als solches bezeichnen soll oder nur den Teil, der die typischen Lignin-Reaktionen zeigt. Wir halten es für richtig, die Bezeichnung „Lignin“ im alten Sinn beizubehalten wie es auch in vorliegender Arbeit geschehen ist,

bis durch weitere Untersuchungen eine größere Klarheit geschaffen ist. Auch halten wir es für verfrüht, etwa aus den tatsächlich erhaltenen Ausbeuten an aromatischen Substanzen Schlüsse auf das zahlenmäßige Verhältnis der beiden Komponenten zu ziehen.

Ungelöst bleibt die Frage, aus welchen Vorstufen sich die aromatische Lignin-Komponente bildet, falls sie nicht schon im Holz als aromatische Verbindung vorliegt. Auch über die Art der Umwandlung kann man sich keine präzisen Vorstellungen machen. Alle Versuche zur Aufklärung dieser Frage werden dadurch erschwert, daß die nativen Bausteine sehr reaktionsfähig sein müssen und daher sekundäre Umwandlungen erleiden, sobald sie in Freiheit gesetzt sind.

c) Beziehungen der Holzkomponenten untereinander

Besondere Bedeutung besitzt die Frage, ob und inwieweit im Holz Cellulose, Holzpolyosen und Lignin bzw. die Vorstufen des Lignins chemisch miteinander verknüpft sind. Wie bereits erwähnt, sprechen verschiedene Beobachtungen dafür, daß die Bestandteile des Holzes teilweise in freier, teilweise aber auch in gebundener Form vorliegen. Frei liegen wahrscheinlich die kristallisierte Cellulose, das Arabogalakatan in der Lärche und das Braunssche Lignin in der Schwarzfichte vor. Einen gewissen Anhalt bieten für die Entscheidung dieser Frage Löslichkeitsversuche mit geeigneten Lösungsmitteln. Aus ihnen ergibt sich, daß man mit Alkohol bei Zimmertemperatur nur einen geringen Teil des Gesamtignins der Schwarzfichte, mit Kupferoxyd-ammoniak- bzw. mit Kupferoxyd-äthylendiamin-Lösung nur einen geringen Teil der Cellulose und mit verdünnter Natronlauge nur einen Teil der Holzpolyosen aus dem Holz herauslösen kann. Bei Cellulose hat Staudinger⁵⁸⁾ gefunden, daß man durch feinere Vermahlung des Holzes mit den gleichen Lösungsmitteln mehr Cellulose herauslösen kann, daß aber auch dann noch ein erheblicher Teil der Cellulose nicht gelöst wird. Beim Lignin und bei den Holzpolyosen fehlen entsprechende Versuche, durch die der Einfluß physikalischer Eigenschaften in der Struktur der Holzzellen herabgesetzt werden könnte.

Es ist wahrscheinlich, daß die in Lösung gehenden Anteile in freier Form vorliegen. Allerdings muß man berücksichtigen, daß die hier verwendeten Kupfer-Lösungen keine indifferenten Lösungsmittel sind, wie bereits Hilpert²⁹⁾ festgestellt hat. Neuerdings weist ebenfalls Wise⁶⁶⁾ ausdrücklich darauf hin, daß diese Lösungsmittel zwar ein gewisses selektives Lösungsvermögen für Cellulose besitzen, daß aber außerdem geringe Mengen von Lignin und Pentosanen in Lösung gehen (s. Abschnitt 2c).

Auch chemische Reaktionen des Holzes führen zu der Annahme, daß die Bestandteile der Holzsubstanz chemisch miteinander verknüpft sind. Man findet häufig, daß die isolierten Bestandteile des Holzes chemisch anders reagieren als die gleichen Bestandteile im Holzverband. Da Cellulose und Holzpolyosen bei schonender Isolierung keine chemische Veränderung erleiden, wird das unterschiedliche Verhalten darauf beruhen, daß diese Substanzen im Holz teilweise gebunden vorliegen. Daß daneben auch physikalische Gründe eine Rolle spielen, wurde bereits in Abschnitt 2b erwähnt. Die enzymatischen Spaltungsversuche von Ploetz⁴²⁾ lassen ebenfalls auf chemische Bindungen zwischen den Holzkomponenten schließen.

Die bisher vorliegenden Arbeiten berechtigen nach unserer Ansicht jedoch nicht zum Schluß, daß die drei Bestandteile des Holzes untereinander Verbindungen nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen bilden. Solche Verbindungen können zwar im Einzelfall vorliegen, aber dann wahrscheinlich nur innerhalb der einzelnen Schichten der Zellwand. Im übrigen nehmen wir an, daß eine chemische Bindung zwischen den einzelnen Bestandteilen nur innerhalb einer Faserschicht vorliegt, während die einzelnen Schichten höchstens durch zwischenmolekulare Kräfte miteinander verbunden sind. Über die Art der chemischen Bindungen kann gleichfalls noch nichts gesagt werden.

Bei allen diesbezüglichen Betrachtungen darf man nicht außer Acht lassen, daß die Holzsubstanz morphologisch heterogen aufgebaut ist und daß Unterschiede im morphologischen Aufbau Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung entsprechen. Bei der mikroskopischen Verfolgung chemischer Reaktionen an

Hölzern ist wiederholt festgestellt worden, daß sich einzelne Schichten der Zellwand chemisch verschieden verhalten. Diese Unterschiede können nur darauf beruhen, daß die einzelnen Schichten eine verschiedene chemische Zusammensetzung haben. Wenn man auch quantitative Aussagen in dieser Richtung kritisch beurteilen muß, so sind doch qualitativ erhebliche Unterschiede unbestreitbar vorhanden, aus denen sich ein heterogener Aufbau des Holzes auch in chemischer Beziehung ergibt.

Schwer erklärbar bleibt, weshalb sich Holz bei einigen Reaktionen nicht so verhält, als ob es aus Cellulose, Holzpolyosen und Lignin besteht. In diesen Fällen sieht es so aus, als ob die Holzsubstanz als Ganzes reagiert. Typisch ist aber, daß -- worauf bereits hingewiesen wurde -- bei diesen Reaktionen kein Zerfall des Holzes in Einzelfasern stattfindet.

Das entworfen Bild zeigt, daß man heute über wichtige Fragen der Holzchemie noch keine zuverlässige Aussage machen kann. Die Auswertung des überaus umfangreichen Versuchsmaterials wird dadurch erschwert, daß man Ergebnisse an Nadelhölzern nur bedingt mit solchen an Laubhölzern oder Gräsern vergleichen kann. Außerdem ist nur schwer abzuschätzen, welchen Einfluß Änderungen in den Versuchsbedingungen ausüben. Die vorliegenden Arbeiten bedürfen daher noch in vielen Punkten einer Ergänzung. Bei der Beurteilung des Versuchsmaterials darf ferner nicht übersehen werden, daß die Erforschung in der Natur vorkommender Substanzen auch deshalb außerordentliche Schwierigkeiten macht, weil ihre Zusammensetzung durch äußere Einflüsse weitgehend verändert werden kann.

Eingeg. am 9. Oktober 1948.

[A 157]

Literatur:

- 1) S. Darstellung der historischen Entwicklung bei E. Hägglund, Holzchemie 2. Auflage, Leipzig 1939, S. 37ff. und bei K. Hess, Chemie der Cellulose, Leipzig 1928, S. 24ff.
- 2) A. J. Bailey, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. 8, 52 [1936].
- 3) E. Battenberg, unveröffentlichte Versuche in unserem Laboratorium.
- 4) W. G. van Beckum u. G. H. Ritter, Paper Trade J. 105, Nr. 18, 127 [1937].
- 5) F. E. Brauns, J. Amer. Chem. Soc. 61, 2120 [1939].
- 6) K. Freudenberg, H. Zocher u. W. Dürr, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 1814 [1929].
- 7) K. Freudenberg, A. Janson, E. Knopf u. A. Haag, ebenda 69, 1416 [1936].
- 8) K. Freudenberg u. R. Keller, ebenda 72, 331 [1939].
- 9) K. Freudenberg, W. Lautsch u. K. Engler, ebenda 73, 167 [1940].
- 10) K. Freudenberg u. Th. Ploetz, ebenda 73, 754 [1940].
- 11) K. Freudenberg u. Th. Ploetz, Cellulosechemie 19, 131 [1941].
- 12) K. Freudenberg, W. Lautsch u. G. Piazolo, ebenda 21, 95 [1943].
- 13) K. Freudenberg, diese Ztschr. 60, 125 [1948].
- 14) A. Frey-Wyssling, Holzforsch. 2, 37 [1948].
- 15) H. Friese, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1059 [1937].
- 16) H. Friese u. H. Fürst, ebenda 70, 1463 [1937].
- 17) W. Fuchs, ebenda 60, 776 [1927].
- 18) H. Haas, J. prakt. Chem. N. F. 161, 113 [1942] und Makromol. Chem. 2, Heft 3 [1948].
- 19) H. Haas, diese Ztschr. 60, 251 [1948], demnächst in Makromol. Chem.
- 20) E. Hägglund, Holzchemie 2. Auflage, Leipzig 1939, S. 203.
- 21) E. Hägglund, ebenda, S. 225 Anm. 1.
- 22) R. O. Herzog u. W. Janke, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 2162 [1920].
- 23) H. Hibbert, J. Amer. Chem. Soc. 63, 3061 [1941].
- 24) R. S. Hilpert u. E. Littmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1551 [1934].
- 25) Dieselben, ebenda 68, 16 [1935].
- 26) R. S. Hilpert u. H. Hellwege, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 380 [1935].
- 27) R. S. Hilpert u. O. Peters, ebenda 68, 1575 [1935].
- 28) Dieselben, ebenda 70, 108 [1937].
- 29) R. S. Hilpert u. J. Pfützenreuther, ebenda 72, 607 [1939].
- 30) R. S. Hilpert, W. Krüger u. G. Hechler, ebenda 72, 1075 [1939].
- 31) E. Husemann, J. prakt. Chem. N. F. 155, 13 [1940].
- 32) E. Husemann u. O. H. Weber, ebenda 159, 334 [1942].
- 33) G. Jayme u. G. Hanke, Cellulosechemie 21, 127 [1943].
- 34) G. Jayme u. M. Harders-Steinhäuser, Holzforsch. 1, 33 [1947].
- 35) P. Klason, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 676 [1936].
- 36) P. W. Lange, Svensk Papperstidning 47, 262 [1944].
- 37) O. Müller, Liebigs Ann. Chem. 558, 164 [1947].
- 38) O. Müller, Chem. Ber. 81, 97 [1948].
- 39) A. G. Norman: The Biochemistry of Cellulose, the Polyuronides etc. Oxford 1937.
- 40) W. Overbeck u. H. F. Müller, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 547 [1942].
- 41) Th. Ploetz, ebenda 72, 1885 [1939].
- 42) Th. Ploetz, ebenda 73, 57 [1940].
- 43) Th. Ploetz, Cellulosechemie 18, 49 [1940].
- 44) J. Reich, Diss. Marburg 1945.
- 45) H. Richtzenhain, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 269 [1942].
- 46) A. Schaarschmidt u. P. Nowak, Cellulosechemie 13, 143 [1932].
- 47) E. Schmidt, M. Atterer u. H. Schnegg, ebenda 10, 126 [1929].
- 48) E. Schmidt u. Mitarb., ebenda 12, 206 [1931].
- 49) E. Schmidt u. Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2353 [1937].
- 50) F. Schütz u. P. Sarten, Cellulosechemie 21, 35 [1943].
- 51) Dieselben, ebenda 22, 1 [1944].
- 52) F. Schütz, P. Sarten u. H. Meyer, Holzforsch. 1, 2 [1947].
- 53) Dieselben, diese Ztschr. 60, 115 [1948].
- 54) G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physikal. Chem. B 52, 41 [1942].
- 55) G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. Naturforsch. 1, 268 [1946].
- 56) A. W. Sohn, unveröffentlichte Versuche s. F. Reiff, diese Ztschr. 60, 63 [1948].
- 57) A. W. Sohn, Vortrag T.H. Darmstadt 17. 6. 1948, noch unveröffentlicht.
- 58) H. Staudinger, E. Dreher u. A. af Ekenstam, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1099 [1936].
- 59) H. Staudinger, R. Reinicke, Holz 2, 321 [1939].
- 60) H. Staudinger, W. Döhle u. O. Heick, J. prakt. Chem. N. F. 161, 191, 219 [1942].
- 61) H. Staudinger, Makromol. Chem. 1, 19 [1947].
- 62) M. Staudinger, Holz 5, 193 [1942].
- 63) K. Storch, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2367 [1935].
- 64) K. Wiechert, Cellulosechemie 18, 57 [1940].
- 65) H. Zahn u. W. Lautsch, Kolloid. Z. 110, 82 [1948].
- 66) L. E. Wise: Wood chemistry, New York 1946, S. 811.