

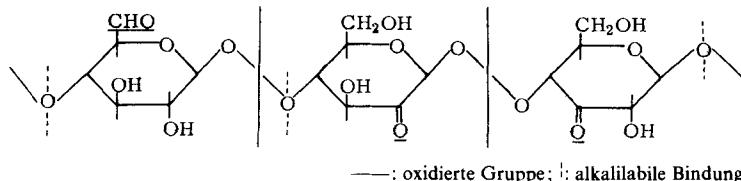
## Die Chemie der ligninentfernenden Bleiche

Von Thomas Krause<sup>[\*]</sup>

Die ligninentfernende Bleiche von Zellstoffen wird heute in der Regel in mehreren Stufen durchgeführt. Prinzipiell besteht die Bleichfolge aus der Chlorierungsstufe, die zum teilweisen Abbau des Lignins zu alkalilöslichen Produkten führt, der alkalischen Extraktion der Abbauprodukte und einer oder mehreren oxidativen Stufen, in denen als Bleich-

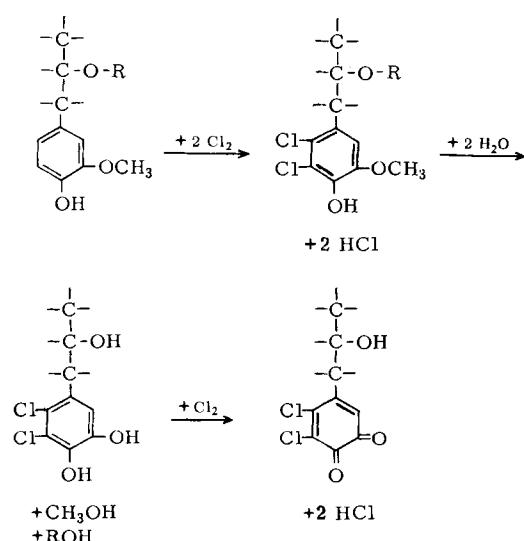
stufe erfolgt eine Chlorierung nur in sehr geringem Umfang. Oxidationsreaktionen führen zunächst wieder zu *o*-chinoiden Konfigurationen. Die Oxidation schreitet dann, begünstigt durch höhere Temperaturen, jedoch weiter fort bis zum Abbau des aromatischen Kerns zu  $\text{CO}_2$  und organischen Säuren (z. B. Oxal- und Maleinsäure).

Einen ähnlichen Verlauf nimmt die Bleiche mit Chlordioxid. Dieses Bleichmittel hat den Vorteil, daß es die Kohlenhydrate nicht angreift. Sowohl durch die Chlor-



mittel Hypochlorit und/oder Chlordioxid verwendet wird. Aus der umfangreichen Literatur über die Reaktionen des Lignins und der Kohlenhydrate in den einzelnen Bleichstufen ist folgendes zu entnehmen:

Die Chlorierungsstufe, in der mit Chlorwasser ( $\text{pH} = 1.5$  bis 2.0) gearbeitet wird, führt über eine Chlorierung der Phenylpropan-Grundeinheiten des Lignins in 5- und 6-Stellung und der Hydrolyse von Ätherbindungen sowohl am aromatischen Kern als auch an der aliphatischen Seitenkette zu *o*-chinoiden, farbigen Verbindungen.



R = Phenylpropan-Einheit

Weiteres Chlor wird in langsamer verlaufenden Oxidationsreaktionen verbraucht, die wahrscheinlich zur Spaltung von C—C-Bindungen zwischen den Phenylpropan-Grundeinheiten oder zur Abspaltung aliphatischer Seitenketten führen. Diese Reaktionen laufen in der beschriebenen Form nur dann ab, wenn die 5- bzw. 6-Stellung des aromatischen Kerns nicht durch andere Substituenten besetzt und die phenolische Hydroxygruppe nicht veräthert ist. Das Lignin-Makromolekül wird dadurch in niedermolekulare alkalilösliche Bruchstücke gespalten. Das noch im Zellstoff verbleibende Restlignin ist weitgehend kondensiert. Bei der anschließenden Hypochlorit-Bleiche-

auch durch die Hypochlorit-Behandlung werden die Kohlenhydrate (Cellulose und Hemicellulosen) oxidativ abgebaut. Die zunächst gebildeten Ketogruppen in 2- und/oder 3-Stellung oder Aldehydgruppen in 6-Stellung der Kohlenhydrat-Monomeren bewirken eine Alkalilabilisierung der  $\beta$ -glucosidischen Bindung und eine Kettenverkürzung durch hydrolytische Spaltung dieser Bindungen im alkalischen Medium.

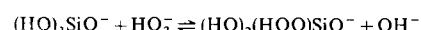
Eine teilweise Inhibition des Kohlenhydratabbaus kann durch geringe Zusätze von Chlordioxid in der Chlorierungsstufe oder von Aminosulfonsäure in der Hypochloritstufe erreicht werden.

[Cellulose-Kolloquium, am 5. März 1971 im Institut für Makromolekulare Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt] [VB 299]

## Probleme und Ergebnisse aus der Chemie der Peroxosilicium- und Peroxoschwefelverbindungen

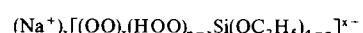
Von Armand Blaschette<sup>[†]</sup>

1. Die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Spaltung von Benzil und substituierten Benzilen, die bekanntlich auf einem nucleophilen Angriff des  $\text{HO}_2^-$  an einem Carbonyl-C-Atom des  $\alpha$ -Diketons beruht, wird in wäßriger Lösung bei  $\text{pH} > 7$  durch Alkalimetallsilicate spezifisch katalysiert. Die kinetische Analyse der katalysierten Reaktion, insbesondere die diskontinuierliche pH-Abhängigkeit der Katalysekonstante zeigt, daß der katalytische Effekt auf die Bildung mehrerer Peroxosilicat-Spezies unterschiedlichen Substitutions- und/oder Protonierungsgrades und unterschiedlicher nucleophiler Reaktivität über Gleichgewichte des Typs



zurückzuführen ist.

2. Durch Perhydrolyse von Tetraäthoxysilan mit 100-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  in wasserfreiem Äthanol in Gegenwart von Natrium-äthanolat werden stabile Natrium-peroxoäthoxosilicate der analytischen Zusammensetzung



erhalten, die je nach eingesetztem Molverhältnis von  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{NaOC}_2\text{H}_5$  bis zu 44% peroxidischen

[\*] Dr. Th. Krause

Institut für Makromolekulare Chemie, Lehrstuhl I,  
der Technischen Hochschule  
61 Darmstadt, Alexanderstraße 24

[†] Dr. A. Blaschette

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität  
33 Braunschweig, Pockelsstraße 4