

Untersuchung über Lignin und Zellstoff.

I. Eine neue Bestimmungsmethode von Ligninsulfosäure in Sulfitablauge durch Kolloidtitration

Von Ryoiti SENZU

(Eingegangen am 22. Juni, 1952)

Einleitung

Was die Bestimmungsmethode der Ligninsulfosäure in Sulfitablauge betrifft, so sind bisher verschiedene Verfahren veröffentlicht. Alle bisherigen Methoden liegen ausnahmslos auf dem Grund, die Ligninsulfosäure mit geeignetem Fällungsmittel fällen zu lassen und danach den Niederschlag zu wägen oder den restlichen Gehalt vom Fällungsmittel nach geeigneter Methode zu bestimmen.

Die bisherigen Forscher verwendeten als Fällungsmittel die mannigfachen Amine wie β -Naphthylamin⁽¹⁾, Chinolin⁽²⁾, Benzidin⁽³⁾, Trypaflavin⁽⁴⁾, Anilin⁽⁵⁾, Fuchsin⁽⁶⁾, Benz-

acridin⁽⁷⁾, Dimethylaminodiphenylmethan⁽⁸⁾, usw., aber in allen Fällen ist die mit diesem aromatischen Amin ausgefällte Ligninsulfosäure nicht die gesamte, sondern nur ein Teil davon und die Verbindung der Ligninsulfosäure mit dem aromatischen Amin weist nicht ein stöchiometrisches Verhältnis auf. Nämlich die

-
- (1) P. Klason, *Ber.* **20**, 706 (1929).
 - (2) K. Freudenberg u. F. Sohns, *Ber.* **66**, 262 (1933).
 - (3) B. Rassow u. H. Kraft, *Papier Fabr.* **29**, 89 (1929).
 - (4) A. Noll, *ibid.* **36**, 41 (1938).
 - (5) C. Doree u. L. Hall, *J. Soc. Chem. Ind.*, **44** 270 T (1925).
 - (6) Hennig, *Papier Fabr.* **30**, 179 (1932).
 - (7) W. Lautsch & G. Piazzolo, *Cellulosechem.*, **22**, 48 (1944).
 - (8) H. Erdtmann, *Svensk Papperstidn.*, **45**, 374-80 (1942).

Menge des Niederschlags der Ligninsulfosäure ist von derselben des hinzugesetzten Amins abhängig.

Die Bestimmungsmethode, die man heutzutage verhältnismässig öfter gebraucht, ist diejenige nach Partansky⁽⁹⁾, wobei man als Fällungsmittel β -Naphthylamin benutzt. Die Menge der dabei ausgefällten Ligninsulfosäure ist aber nur 80 Prozent von gesamter Ligninsulfosäure in Ablauge. Um die Menge der Gesamtligninsulfosäure zu erhalten, muss man deshalb dem Gewicht des erhaltenen Niederschlags einen Faktor multiplizieren, der sich durch geringe Verschiedenheit der Versuchsbedingungen z. B. des Waschungsgrades des Niederschlags oder der Acidität der β -Naphthylaminlösung, verändert.

Als Bestimmungsmethode der Ligninsulfosäure in Sulfitablauge ist die Partanskysche Methode deshalb wenig geeignet. In Hinsicht auf die Analyse verschiedene Bestandteile in Sulfitablauge sind bisher verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, aber keine geeignete quantitative Bestimmungsmethode der Ligninsulfosäure ist veröffentlicht. Dass die Kontrolle des Sulfitkochprozesses heute nicht auf der wissenschaftlichen Basis stehen kann, kommt wahrscheinlich aus Mangel an der schnellen und genauen Bestimmungsmethode der Ligninsulfosäure in Ablauge. Sowohl vom rein wissenschaftlichen Bedürfnisse als auch vom technischen müssen wir nun möglichst bald eine geeignete Bestimmungsmethode der Ligninsulfosäure in Ablauge feststellen. Hierbei müssen wir den Grund, der an den bisherigen Misserfolgen geknüpft ist, eingehend untersuchen.

H. Terayama⁽¹⁰⁾ hat in letzter Zeit als eine Bestimmungsmethode des hochpolymeren Elektrolyten die Kolloidtitration vorgeschlagen, deren Prinzip besteht darin, dass die gegenseitig anders geladenen Kolloidteilchen sich in stöchiometrischen Verhältnisse miteinander verbinden, um sehr schwerlösliche Produkte zu bilden. Diese Kolloidtitration ist im allgemeinen zur Bestimmungsmethode der hochpolymeren Elektrolyten verwendbar. Er bediente als ein positives Kolloid das Chitosan von Polymerisationsgrad etwa 20, das durch Alkalischmelz des Chitins hergestellt wurde.

Da auch die Ligninsulfosäure in Ablauge ein negatives Kolloid ist, so muss sie sich mit positivem Kolloidteilchen fällen. Je grösser dabei das Molekulargewicht des Fällungsmittels

ist, um so vollkommener ist die Fällung der Ligninsulfosäure.

Wie bereits bekannt ist, ist in Ablauge ausser hochmolekularer Ligninsulfosäure noch eine ziemliche Menge niedermolekularer Ligninsulfosäure vorhanden. Um die Ligninsulfosäure in Anlage quantitativ fällen zu lassen, muss man deshalb möglichst hochpolymere Amin bedienen. Nach meiner Versuche ist das Terayamasche Chitosan als Reagens für Kolloidtitration nicht die geeignet. Nach meiner Meinung beruhe dies auf seine schwache Schutzkolloide Wirkung und auf seine Niedermolekularität.

Die bisherigen Forscher haben sich vergebens angestrengt, von verschiedenen aromatischen Aminen ein gutes Fällungsmittel zu entdecken. Dieser Misserfolg kommt daher, dass die bisher geprüften Amine ausnahmslos niedermolekulare Verbindungen sind. Solange man daher als Fällungsmittel für Ligninsulfosäure das niedermolekulare Amin wie aromatisches Amin wählt, wird es wie man auch sich bemüht, nicht gelingen, ein geeignetes Fällungsmittel zu entdecken.

Von diesem Gesichtspunkte aus wählte ich als Fällungsmittel ein hochpolymeres Amin Oxyäthyl-Chitosan, dessen Polymerisationsgrad etwa 600 war, und es ist mir gelungen, die Ligninsulfosäure in Ablauge bis auf β -Ligninsulfosäure quantitativ fällen zu lassen und sie schnell und genau zu bestimmen. Bei bisherigen Methoden ist die restliche Menge des aromatischen Amins, mit Ausnahme der Methode nach Noll⁽¹¹⁾, nicht schnell bestimmbar, so dass man im einzelnen das Niederschlag wägen muss. Bei Kolloidtitration ist jedoch das unverbrauchte Glykol-Chitosan (abgekürzt G. Ch.) mit kalium Polyvinylalkohol Sulfat (abgekürzt P. V. S.-K) titrimetrisch bestimmbar. Wenn man vorher die Menge der Ligninsulfosäure, die sich mit ein Mol G. Ch. (auf Aminogruppe berechnet) verbindet, nämlich das Äquivalentgewicht der Ligninsulfosäure gegen Aminogruppe weiss, so kann man gleich aus Verbrauch an G. Ch. den Ligninsulfosäuregehalt in Ablauge rechnen.

Versuchsteil

a) Herstellung des Glykol-Chitosan.— Zur Herstellung des G. Ch. wurde zuerst nach Senzu und Okimasu⁽¹¹⁾ das Chitin glykoliert und dann wurde seine Acetylgruppe entfernt. 10 g. von dem nach Rigby⁽¹²⁾ gewonnenen, fein

(9) A. M. Partansky u. Benson, Paper Trad J. 64, 102, No. 7, 29 (1936).

(10) Terayama, J. Polymer Science, 8, 243 (1952), "Chemical Research" 1, (1949), 4, (1950), (in Japanisch).

(11) R. Senzu u. S. Okimasu, J. Agri. Chem. Soc. Japan, 23, 437 (1949) (in Japanisch).

(12) Rigby, U. S. Patents 2,040,879 (1939).

gepulverten Chitin wurde durch 42%ige. Natronlauge 2 Stunden lang bei Zimmertemperatur behandelt und bis auf das vierfache Gewicht abgepresst. Das so erhaltene Alkalichitin wurde nach Thor und Henderson⁽¹³⁾ in Kolben von 300 ccm. Inhalt mit 2.5 fachen Gewicht zerkleinertem Eis unter äusserer Kühlung gemischt, um Alkalichitin fein klar zu dispergieren.

Nachdem die Alkalikonzentration der viskosen Lösung mit 42%iger Natronlauge zu etwa 12 Prozent kontrolliert wurde, wurde 10 g. flüssiges Äthylenoxyd gegossen und gut geknetet. Der Kolben wurde mit Gummistopfen geschlossen, mit fließendem Wasser allmählich erwärmt und dann 2 Stunden lang bei 25–30° stehen lassen. Die viskosen Lösung des glykoliertes Chitins wurde zunächst 12 Stunden lang bei etwa 60° erhitzt, um die Acetylgruppe zu entfernen. Das Produkt wurde mit dem Gemisch von Aceton und Alkohol abgeschieden. Zur Reinigung wurde mehrmals die Umfällung von wässriger Lösung mit Alkohol wiederholt. Der Polymerisationsgrad von dem erhaltenen G. Ch. nach Viskositätsmessungen war etwa 600. Elementaranalyse;

	Gef. (%)	Ber. (C ₈ H ₁₄ O ₅ NH ₂) = 206 (%)
N-Gehalt (nach Kjeldahl)	6.71	6.82
NH ₂ -Gehalt (nach Vanslyk)	7.67	7.70

Die analytischen Date deuten darauf hin, dass das erhaltene Glykol-Chitosan dem Monoglykol-Chitosan entspricht, und dass die Entfernung der Acetylgruppe vollständig ist.

b) Herstellung des P. V. S.-K.—14 ccm Chlorsulfonsäure wurde trofenweise in dreihalsigem Rundkolben, in dem sich 60 ccm getrocknetes Pyridin befindet, unter kräftigem Rühren und kräftiger Kühlung hinzugefügt. Da der Inhalt später in weisse Masse erstarrt, so wurde der Kolben im Wasserbad erhitzt, um den Inhalt zu schmelzen. Nachdem 5 g. gut getrocknetes pulverförmiges Polyvinylalkohol allmählich hinzugegeben worden war, wurde der Kolben bei 100° 4 Stunden lang unter kräftigem Rühren erhitzt. Das dick flüssige Produkt wurde in 300 ccm. Wasser eingegossen und nach Zentrifugierung mit grosser Menge von 95% igem Alkohol versetzt, um das Pyridinsalz von Polyvinylalkohol-schwefelsäure fällen zu lassen. Das Produkt

wurde mit KOH in Kaliumsalz gespaltet. Zur Reinigung wurde die Umfällung mit Alkohol und Wasser wiederholt. Aus der Bestimmung des Schwefelgehalts vom Produkt ging es hervor, dass das Produkt 92.5% verestert war.

Ausführung der Bestimmung

Reagenzien.—Zum Titrieren dienen *n*/100-G. Ch.- und *n*/400-P. V. S. -K-lösung (auf NH₂- und Sulfogruppe berechnet). Löst man 0.4380 g P. V. S.-K (Schwefelgehalt 18.26%) in 1000 ccm Wasser, so erhält man gleich *n*/400-P. V. S.-K-lösung. Zur Herstellung des *n*/100-G. Ch.-lösung löst man etwa 2.5 g. von lufttrockenen G. Ch. in 1000 ccm. Wasser, mit Essigsäure oder Salzsäure schwach säuert (pH 3-4), um die gesamte Aminogruppe in G. Ch. dissoziieren zu lassen. Die Konzentration der Aminogruppe der G. Ch.-lösung ist durch Titrieren mit *n*/400-P. V. S.-K bestimmbar. Beim Titrieren setzt man als Indikator einen Tropfen von 0.1 %iger Toluidinblaulösung zu. Solange der G. Gh. mindestens vorhanden ist, ist die Lösungsfarbe rein blau, aber sobald man die P. V. S.-K-lösung um einen Tropfen mehr als äquivalente Menge gegen G. Ch. hinzufügt, verändert sich seine Farbe rotviolett. Der Titrationsendpunkt ist innerhalb Fehlergrenz von 0.05 ccm genau bestimmbar.

Das nach Vanslyk bestimmte NH₂-Gehalt stimmt gut mit dem durch Kolloidtitration gefundenen überein. Dies deutet darauf hin, dass P. V. S.-K sich in dem klaren stöchiometrischen Verhältniss mit G. Ch. verbindet.

Methode.—Zum 5 ccm. der zwanzigfach verdünnten Ablauge setzt man je nach der Konzentration der Ligninsulfosäure 5-10 ccm. *n*/100-G. Ch.-lösung zu. Die Ligninsulfosäure fällt im Anfang flockig, aber danach wird ein Teil des Niederschlags wegen der starken schuttkolloiden Wirkung von überschüssigem G. Ch. milchartig verteilt. Man verschliesst den Kolben mit Gummistopfen und schüttelt kräftig durch, um den Niederschlag der Ligninsulfosäure mit Luftblase an Oberflächen der Lösung zu bringen und damit bei Bestimmung des Endpunktes der Kolloidtitration zu erleichtern. Man gibt dann einige Tropfen von 0.1 %iger Toluidinblaulösung zu und titriert das überschüssigen G. Ch., das sich mit der Ligninsulfosäure nicht verbindet, mit *n*/400-P. V. S.-K lösung zurück. Sobald die äquivalente Menge von P. V. S.-K hinzugefügt wird, wird die bisher trübende Lösung augenblicklich klar, und seine blaue Farbe verändert sich rotviolett und gleichzeitig sammelt sich der milchartig verteilte Niederschlag flockig an

(13) C. J. B. Thor und W. F. Henderson, *Amer Dye-stuff Repr.*, **29**, 461 (1940).

(14) A. Nall, *Papier Fabr.* **36**, 43 (1938).

Oberflächen. Der Endpunkt dieser Kolloidtitration ist auch ohne Indikator innerhalb Fehlergrenz von einem Tropfen genau bestimmbar. Der Verfasser pflegt immer ohne Indikator auszuführen. Bei der Titration der sehr verdünnten Ablauge ist es aber vorteilhafter, Indikator zu benutzen. Aus der Differenz zwischen Blindversuch und Bestimmung kann man gleich den Polyaminverbrauch der Probeablauge ermitteln.

Der Polyaminverbrauch von Sulfitablauge ist unabhängig von der Menge des zugesetzten G. Ch., was bei volumetrischer Analyse sehr wichtig ist. Durch Elementaranalyse der Verbindung der Ligninsulfosäure mit G. Ch. ist der Verhältniss von Schwefel zu Stickstoff 1:1. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass die Verbindung der Ligninsulfosäure mit G. Ch. sauberes stöchiometrisches Verhältniss aufweist. Man kann deshalb die Menge der aus einem Mol. NH_2 -Gruppe entstehenden Verbindung, nämlich das Äquivalentgewicht der Ligninsulfosäure gegen NH_2 -Gruppe rechnen, indem man vom Gewicht der Verbindung der Ligninsulfosäure mit G. Ch. das bekannte Äquivalentgewicht des G. Ch. ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5\text{NH}_2=206$) abzieht. Die Ziffern in Tabelle 1 Spalte 5 zeigen das Äquivalentgewicht der Ligninsulfosäure.

Trotzdem die Ablauge von Tabelle 1 und 2

aus zwei anderen Zellstofffabriken geschenkt sind, hat ihre Ligninsulfosäure dasselbe Äquivalentgewicht (etwa 380), das von der Kochzeit unabhängig ist.

Um die Ligninsulfosäure in Ablauge zu bestimmen, braucht man nicht den Niederschlag der Kolloidtitration im einzelnen zu wägen, weil das Äquivalentgewicht der Ligninsulfosäure im allgemeinen konstant ist. Vom dem Polyaminverbrauch einer Sulfitablauge aus kann man gleich ihren Ligninsulfosäuregehalt rechnen, wobei 1 ccm. $n/400$ -G. Ch.-Lösung 0.95 mg. Ligninsulfosäure entspricht. Diese Methode ist besonders darin überlegen, dass die Bestimmung auf volumetrische Weise ausserordentlich schnell ausführbar ist und deren Genauigkeit sehr gross wie später erwähnt. Deshalb ist diese Kolloidtitrationmethode als eine Kontrollmethode des Sulfitkochprozesses zu empfangen. Bisher litten Zellstofftechniker unter Mangel an schneller Bestimmungsmethode von Ligninsulfosäure. Jedoch können sie nun mit Hilfe des G. Ch. den Verlauf des Sulfitkochprozesses mit der Zeit erkennen.

Einfluss der pH-Wert bei Kolloidtitration auf Polyaminverbrauch

Da die Kolloidtitration an Bestimmung von

Tabelle 1

Die Ablauge von Papierzellstoff-Fabrik

Kochzeit in Min.	Ablauge cc.	Addierte cc. n/100- G. Ch.- Lös.	Verbrauchte P. V. S.-K. zur Zurücktitr.		Verbrauchtes G. Ch. für Fällung		Nieder- schlag mg./cc. Ablauge	L. S.- Gehalt mg./cc. Ablauge	Äquiva- lent- gewicht der L. S.
			cc.	mg.	cc.	mg.			
			n/400		n/100				
460	3	23.00	11.20	9.0	20.7	42.7	132.1	80.3	388
520	3	27.60	9.50	7.7	24.6	50.9	148.0	89.4	363
570	2	25.00	10.00	8.1	22.5	46.4	140.0	85.5	380
610	2	26.00	5.70	4.6	24.6	50.6	147.6	92.4	377
640	2	30.00	9.00	7.3	27.8	57.2	163.0	105.9	383
660	2	30.00	2.80	2.3	29.3	60.4	175.3	112.6	385

Tabelle 2

Die Ablauge von Kunstseidezellstoff-Fabrik

Kochzeit in Min.	Ablauge cc.	Addierte cc. $n/100$ - G. Ch.- Lös.	Verbrauchte P. V. S.-K. zur Zurücktitr.		Verbrauchtes G. Ch. für Fällung		Nieder- schlag mg./cc. Ablauge	L. S.- Gehalt mg./cc. Ablauge	Äquiva- lent- gewicht der L. S.
			cc. $n/400$	mg.	cc. $n/100$	mg.			
420	1	22.00	11.50	9.3	19.13	39.4	121.1	72.4	379
450	1	24.00	10.40	8.4	21.40	44.1	134.0	81.5	381
510	1	27.00	9.35	7.55	24.66	50.8	151.5	93.2	379
570	1	27.00	7.55	6.1	25.00	51.5	155.1	97.5	390
600	1	27.00	6.50	5.30	25.38	52.3	152.9	95.4	376
690	1	27.00	3.80	3.1	26.05	53.7	155.3	98.6	378

Tabelle 3

Sulfitablauge	Empfindlichkeit der Glykol-Chitosan-Reaktion			
	Zu je 0.1 ccm. 0.1% iger Reagens zuge- setzt Tropfen	1 Tropfen enthält Gamma Lignin- sulfosäure	Ausfall der Reaktion	
			Glykol- Chitosan	Trypaflavin
10 cc. : 1000	1	32	starke Fällung	mit bloßem Auge nicht mehr, mit der Lupe noch wahr- nehmbare Fällung
5 cc. : 1000	1	16	starke Fällung	nicht mehr wahrnehmbar
2.5 cc. : 1000	1	8	schwache Fällung	"
1.25 cc. : 1000	1	4	mit bloßem Auge noch nehmbare Fällung	"

dissoziierbaren Gruppen geknüpft ist, so verändert sich der Polyaminverbrauch der Ligninsulfosäure mit pH -Wert bei Kolloidtitration, denn es sind einige phenolische OH-Gruppe ausser Sulfogruppe in Ligninsulfosäuremoleküle. Bei verschiedenen pH -Werten führte ich deshalb die Kolloidtitration durch. In Fig. 1 ist die Abhängigkeit des Polyaminverbrauch vom pH -Wert bei Titration gezeigt.

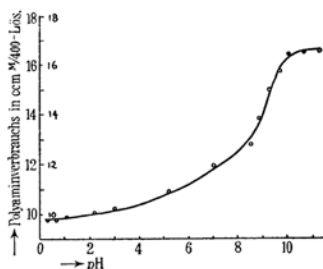


Fig. 1.—Die Abhängigkeit des Polyaminverbrauches der Ligninsulfosäure in Sulfitablauge von pH -Wert bei Kolloidtitration.

Der Polyaminverbrauch nimmt plötzlich während von pH 8 bis 10 zu, aber bleibt ungefähr konstant unter pH 7. Dies deutet darauf hin, dass ausser Sulfogruppe und phenolische OH-Gruppe fast keine dissoziierbare Gruppe in Ligninsulfosäuremoleküle seien. Wenn man die Titrierung im Bereich von pH 2-5 ausführt, so kann man die gute Reproduzierbarkeit erhalten. Der Verfasser pflegt immer in Gegenwart von etwas Essigsäure zu titrieren.

Unter pH 4 ist nur die Sulfogruppe und über pH 10 sind die gesamten dissoziierbaren Gruppen titrierbar. Dass der Polyaminver-

brauch bei pH 11 etwa 1.6 fach von demselben bei pH 3 ist, deutet darauf hin, dass die Ligninsulfosäure in Sulfitablauge 2.8 Sulfgruppen und 1.7 phenolische oder enolische OH-gruppen pro 840 g Lignin besitze.

Die Genauigkeit der Bestimmung

Da nach Noll⁽¹⁴⁾ Trypaflavin sich von bisher aufgefundenen Fällungsmitteln als das schärfste erwiesen hat, so wird es von Interesse ist, die Empfindlichkeit der G. Ch.-Reaktion mit derselben der Trypaflavin-Reaktion zu vergleichen. Zu diesem Zweck wurde nach Noll je 0.03 ccm 0.15% iger G. Ch.-Lösung mit je einem Tropfen extrem verdünnter Sulfitablauge versetzt. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle 3 ersichtlich.

Noch bei einer Verdünnung von 1.25 : 1000 kann das G. Ch. die mit dem bloßem Auge wahrnehmbare Fällung geben. Somit ist diese Reaktion empfindlicher als die von Noll aufgefundenen Fällungsreaktion mit Trypaflavin. Aus dieser Prüfung wird man erkennen, dass meine Bestimmungsmethode ausserordentlich genau ist.

Zum Schluss muss der Verfasser Herrn Prof. K. Nishida für seine freundliche Leitung sowie Herren M. Shimizu und I. Sakata, die mir arbeiten half, danken. Diese Untersuchung wurde mit Unterstützung der Takatiho Papierzellstoff-Fabrik geführt, wofür ich an dieser Stelle Dank sagen möchte.

Institut für Wissenschaft und Industrie,
Kyushu Universität

(14) A. Noll. Papier Febr., 36, 43 (1938).