

Untersuchungen über Lignin und Zellstoff.

II. Eine neue Bestimmungsmethode des Lignins in Hölzern und Zellstoffen durch Kolloidtitration

Von Ryoiti SENZU

(Eingegangen am 26, June, 1952)

Einteilung

Was die Bestimmungsmethode des Lignins in Hölzern und Zellstoffen betrifft, sind bisher verschiedene Methoden veröffentlicht, die man in zwei Gruppen d. h. die direkten und indirekten Methoden ordnen kann. Die direkten Methoden sind diejenigen, bei denen man die hochpolymeren Kohlenhydrate von Probe mittels starker Mineralsäure herauslöst und damit den Rückstand einfach als "Lignin" wägt.

Bei anderen bestimmt man mittelbar den Ligningehalt aus Methoxygehalt oder aus Verbrauch an Halogen oder Oxydationsmittel. Da jedoch die indirekten Methoden ohne Festlegung der genauen Versuchsbedingungen keine reichende Genauigkeit zu erwarten ist, so sind sie zur Bestimmung des Holzlignins heutzutage wenig gebraucht. Die heute häufigsten gebrauchten Methoden sind nämlich die direkten, bei denen man als Hydrolysemittel Schwefelsäure oder Salzsäure benutzt. Diese Methoden nahmen jedoch die zu längeren Ausführungsdauer in Anspruch. Es gibt leider noch keine Normalmethode für Ligninbestimmung.

H. Terayama⁽¹⁾ hat in letzter Zeit als eine neue Bestimmungsmethode der hochpolymeren Elektrolyten die Kolloidtitration vorgeschlagen. Der Verfasser⁽²⁾ hat diese Kolloidtitration zur Bestimmung der Ligninsulfosäure in Sulfita-blaue angewandt und die hinreichenden Resultate erhalten, wobei er statt des Terayamaschen Chitosans das bei uns neuartig hergestellten Polyamin d. h. "Oxyäthyl-Chitosan" gebraucht, um die Endpunktbestimmung der Kolloidtitration leichter zu machen und bis auf die niedermolekulare Ligninsulfosäure quantitativ fällen zu lassen. Diese Kolloidtitration ist auch zur Bestimmung des Lignins in Hölzern und Zellstoffen verwendbar.

Das Lignin eines verholzten Körpers verän-

dert sich unter Einwirkung des Chlorgases in das Chlorlignin, das in verdünnten Alkali oder in 3% iger Natriumsulfatlösung leicht löslich ist. Auf diese Tatsache gründet sich die Cellulosebestimmung nach Cross und Bevan.⁽³⁾

In dem bei Gesamtcellulosebestimmung erhaltenen Waschabfall ist das gesamte Lignin der Probe als Chlorlignin (genauer gesprochen Chlorligninsulfosäure) gelöst. Wenn man das Chlorlignin in der Lösung bestimmen kann, so wird es gelingen, die Cellulose und das Lignin von Probe gleichzeitig zu ermitteln. Da die Chlorligninsulfosäure ein phenolische OH- und Sulfogruppe enthaltendes, negatives hochmolekulares Elektrolyt ist, so kann man sie mit Polyamin quantitativ fällen lassen. Indem man nach Zusatz einer bestimmter Menge der Polyaminlösung in die Lösung der Chlorligninsulfosäure das restliche Amin mit Kalium Polyvinylalkohol Sulfat zurücktriert, kann man gleich den Ligningehalt von Probe rechnen. Der Polyaminverbrauch der Chlorligninsulfosäure nimmt wegen ihrer phenolischen OH-gruppen mit dem PH-Wert bei Titration zu, um erst über pH 10.0 konstant zu werden. Deshalb muss man die Titrierung im Bereich über pH 10.0 ausführen, um immer die gute Reproduzierbarkeit zu erhalten. Aus diesem Grunde wählte ich als Fällungsmittel für Chlorligninsulfosäure N-polymethyl-Glykol-Chitosan (abgekürzt M. G. Ch.), das noch im alkalischen Medium völlig dissoziiierbar ist.

Versuchsteil

a) **Herstellung des M. G. Ch.**—4 g. Glykol-Chitosan wurde in 40 ccm. Wasser gelöst, mit 3.5 g. Natriumcarbonat, 15 g. Jodmethyl und 15 ccm. Methanol gut vermischt und in Druckflaschen bei 100° eine Stunde lang erhitzt. Das Produkt wurde mit Alkohol abgeschieden. Zur Reinigung wurde die Fällung von wässriger Lösung mit Alkohol wiederholt.

(1) H. Terayama, *J. Polymer Science*, **8**, 243 (1952).

(2) R. Senzu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **25**, 131 (1952).

(3) C. F. Cross and E. J. Bevan, *J. Chem. Soc. London*, **55**, 199 (1889).

Tabelle 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Holzart	Ligningehalt nach 72% iger Schwefelsäure Methode, (%)	Menge des von 0.5 g. lufttrock- ener Probe extrahierten Lignins in cc. n/400 P. V. S.-K				Ligninmenge in 0.5 g. lufttrock. Probe, g.	Äquivalentgewicht des Lignins Gefunden	Berechnet nach Annahme	
		erst- malige	zweit- malige	drit- malige	Gesamt- summe			des Vorhandens von	
								6 Grup.	5 Grup.
“Akamatsu” Pinus densiflore	29.3	320	20	5	345	0.1270	147	140	168
“Masugi” Crypto- meria japonica	34.0	370	26	4	400	0.1476	147	140	168
“Buna” Fagus crenata Blume	25.9	230	14	2	246	0.1117	182	151	180
“Bambus”	26.0	220	18	2	240	0.1130	188	151	180

b) Ausführung der Bestimmung des Holzlignins

Reagenzien.—Zum Titrieren dienen n/100-M. G. Ch.-lösung und n/400-P. V. S.-K.-lösung (auf Alkylamino- und Sulfogruppe berechnet).

Zur Herstellung der n/100 M. G. Ch.-lösung löst man etwa 3 g. luftgetrocknenen M. G. Ch. in 1000 ccm. Wasser und mit Ammoniakwasser alkalisiert. Durch Titrierung mit n/400-P. V. S.-K.-lösung bestimmt man die genaue Konzentration der Alkylaminogruppe in Lösung.

Methode.—0.5 g. luftgetrocknetes Holzmehl, das man mit Wasser aufweicht, wurde in Glasfilter 15 Minuten lang Chlorgas einwirken lassen. Dabei kontrolliert man die Geschwindigkeit der Durchführung von Chlorgas einige Blase pro Sekund. Nach Absaugen von haftenden Chlorgas wurde das chlorierte Holzmehl mit wenig Wasser einigemal gewaschen, um die bei Chlorierung gebildete Salzsäure zu beseitigen, und darauf 30 Minuten lang mit 10 ccm. 3% iger Natriumsulfidlösung auf Wasserbad erhitzt, womit das Chlorlignin sulfoniert wird und an Wasserlöslichkeit gewinnt. Das Holzmehl wurde dann mit heissem Wasser völlig gewaschen. Durch zweimalige Wechselwirkung von Chlorgas und Natriumsulfidlösung wurde das Lignin von Probe fast vollständig herausgelöst.

Das so erhaltene Filtrat wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und auf 100 ccm. aufgefüllt. Man gab in 10 ccm. davon 5 ccm. n/100-M. G. Ch.-lösung zu und titrierte das restliche Polyamin mit n/400-P. V. S.-K.-lösung zurück. Bei Titrierung setzte man als Indikator einige Tropfen von 0.1% iger Toluidinblaulösung zu. Aus der Differenz zwischen Blindversuch und Bestimmung kann man den Polyaminverbrauch der Probelösung ermitteln.

Äquivalentgewicht des Lignins

Um aus dem polyaminverbrauch dieser Kollidtitration den Ligningehalt der probe zu

rechnen, muss die Polyaminverbrauch des anwesenden Lignins bekannt sein. Nimmt man an, dass die 72% ige Schwefelsäuremethode den echten Ligningehalt angete, so kann man ein Äquivalentgewicht von Lignin gegen NH_2 -gruppe erhalten. (siehe Tabelle 1 Spalte 5) Vorausgesetzt, dass der Grundmolekulargewicht des Nadel- und Laubholzlignins 840 (nach Brauns⁽⁴⁾) und 910 (nach Harris⁽⁵⁾) sei, so kann man als ihre Äquivalentgewicht gegen Alkylaminogruppe die Ziffern in Tabelle 1 Spalte 9 und 10 erhalten.

Wie in Tabelle ersichtlich ist es höchst wahrscheinlich, dass die Chlorligninsulfosäure des Nadelholzlignins sechs dissoziierbaren Gruppen und diejenige des Laubholzlignins fünf besitze. Nach bisherigen Untersuchungen entsteht bei Chlorierung des Lignins grosse Menge der phenolischen OH-gruppen, die gegen gebundene Chloratome äquivalent sind. Nach Fotijew⁽⁶⁾ kann das Chlorlignin von Nadelholz wie folgt geschrieben werden.

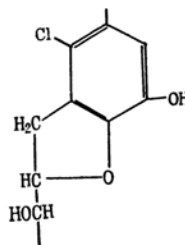


Fig. 1.—Schema des Chlorlignins.

Von dieser Tatsache aus ist es fast zweifellos, dass von sechs dissoziierbaren Gruppen der Chlorligninsulfosäure des Nadelholzes fünf die phenolische OH-gruppe seien und eine die Sulfogruppe sei.

(4) F. E. Brauns, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 2120 (1939); *Paper Trad. J.*, **108**, 42 (1939); *ibid* **111**, No. 14, 33 (1940).

(5) E. E. Harris, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1049 (1940).

(6) S. A. Fotijew, *Pulp Paper Mag. Can.*, **39**, 749 (1938) (C. Z. II. 218 (1939)).

Einfluss der Versuchsbedingungen auf Ergebnisse

Der Polyaminverbrauch könnte mit der Einwirkungszeit und -Temperatur des Chlorgases und mit der Erhitzungszeit in 3% iger Natriumsulfitlösung verändern. Ich untersuchte daher den Einfluss dieser Versuchsbedingungen auf Polyaminverbrauch des Lignins.

a) Einfluss von Temperatur. — 0.5 g. lufttrockenes Holzmehl wurde bei verschiedener Temperatur chloriert, und die extrahierte Chlorligninsulfosäure wurde auf die oben erwähnte Weise bestimmt. Tabelle 2 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 2

Einfluss der Chlorierungstemperatur auf Polyaminverbrauch des Lignins
(Die Ziffern in Tabelle zeigen die Menge des extrahierten Lignins in ccm. n/400-P. V. S.-K.-lös.)

Holzart	Temp., °C.		
	0	15	30
"Akamatsu" Pinus densiflora	350	352	347
"Sugi" Cryptomeria japonica	397	400	396
"Buna" Fagus crenata Blume	243	245	250
"Bambus"	240	238	240

Nach bisherigen Untersuchungen verändert sich das Chlorverbrauch des Holzes mit Temperatur. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist jedoch das Polyaminverbrauch des Holzes von Einwirkungstemperatur des Chlorgases unabhängig. Aus dieser Tatsache geht hervor, dass die Menge der phenolischen OH-gruppe, die durch Einwirkung des Chlorgases in Ligninmolekül entsteht, von Temperatur unabhängig ist. Diese Einflusslosigkeit der Temperatur auf Polyaminverbrauch kommt wahrscheinlich auf vollkommene Chlorierung des Lignins. In diesem Punkte ist diese Methode den bisherigen Methoden überlegen, bei denen man aus Hologenverbrauch den Ligningehalt mittelbar bestimmt. Es ist sehr bemerkenswert, dass über 93% des gesamten Lignins durch nur einmalige Wechselwirkung von Chlorgas und Natriumsulfitlösung herausgelöst werden kann.

b) Einfluss der Einwirkungszeit des Chlorgases. — Wie oben erwähnt kann der grösste Teil des Lignins durch erstmalige Chlorierung und Extrahierung herausgelöst werden, deshalb kann man sagen, dass die Zeit der erstmaligen Chlorierung auf den Polyaminverbrauch entscheidend beeinflusst. Aus diesem Grund prüfte der Verfasser nur den Einfluss der Zeit der erstmaligen Chlorierung. Das Chlorgas wurde stets bei 20° einwirken lassen.

Die Ziffern in Tabelle 3 zeigen die Menge des erstmal extrahierten Lignins in ccm. n/400-P. V. S.-K.-lösung.

Tabelle 3

Einfluss der Chlorierungsdauer auf den Polyaminverbrauch des Lignins

Holzart	Dauer in Min.			
	10	15	20	45
"Akamatsu" Pinus densiflora	320	345	349	345
"Buna" Fagus crenata Blume	231	246	248	247
"Bambus"	220	240	238	238

Wenn man über 15 minuten lang des Chlorgas durchgeführt, so kann man stets die guten reproduzierbaren Resultate erhalten. Es ist gleichgültig, ob die Dauer der zweimaligen Chlorierung lang oder kurz sei. Diese Tatsache kommt wahrscheinlich daher, dass meine Methode sich nicht auf die Bestimmung des Halogenverbrauch, sondern auf diejenige der phenolischen OH-gruppe gründet.

c) Einfluss der Erhitzungszeit mit Natriumsulfit. — Das Chlorlignin wurde unter Einwirkung des Natriumsulfit in die Chlorligninsulfosäure sulfoniert und gewinnt an Wasserlöslichkeit. So wird die Erhitzungszeit mit Natriumsulfit auf Sulfonierungsgrad des Lignins einflussreich sein. Die Tabelle 4 zeigt die erhaltenen Resultate.

Tabelle 4

Einfluss der Erhitzungsdauer mit Natriumsulfit auf den Polyaminverbrauch des Lignins

Extrahierungszeit in Min.	15	25	35	45
"Sugi" (Cryptomeria japonica)	355	370	368	372

Die Ziffern in Tabelle zeigen die erstmal extrahierten Ligninmenge in ccm. n/400-P. V. S.-K.-lösung. Um aus dem chlorierten Holzmehl seines Chlorlignin möglichst vollständig herauszulösen, ist es nötig wie in Tabelle 4 ersichtlich, das Holzmehl 30 Minuten lang mit 3% iger Natriumsulfitlösung zu erhitzen.

Bei Bestimmung der Gesamtcellulose nach Cross und Bevan wiederholt man im allgemeinen viermal Chlorierung und Erhitzung mit Natriumsulfit. Zielt man aber nur auf Entfernung des Lignins von Probe, ist es schon genug, die Wechselwirkung von Chlorgas und Natriumsulfit zweimal zu wiederholen.

d) Einfluss pH. Wert bei Kolloidtitration. — Da die Kolloidtitrationmethode an

Bestimmung von dissoziierbaren Gruppen der Chlorligninsulfosäure geknüpft ist, so sind die Ergebnisse empfindlich gegen pH -Wert bei Titration. Bei verschiedenen pH -Werten führte ich die Titration durch. In Fig. 2 ist die Abhängigkeit des Polyaminverbrauchs von dem pH -Wert bei Titration gezeigt.

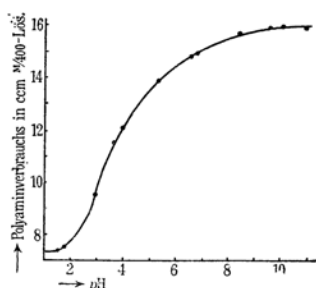


Fig. 2.—Die Abhängigkeit des Polyaminverbrauchs der in Chlorligninsulfosäure ("Sugi") von pH -Wert bei Kolloidtitration.

Der pH -Wert von Lösung wurde mit Glaselektrode bestimmt. Der Polyaminverbrauch verändert sich mit pH -Wert, aber bleibt konstant über pH 9. Wenn man die Titrierung deshalb bei über pH 9 ausführt, so kann man die gute Reproduzierbarkeit erhalten. Der Verfasser pflegt immer in Gegenwart von etwas Ammoniak zu titrieren.

Bestimmung der Bleichfähigkeit von Zellstoffen

Die bisherigen Methode zur Bestimmung der Bleichfähigkeit von Zellstoffen beruhen grösstenteils auf der leichten Oxydierbarkeit des Lignins oder seiner Reaktionsfähigkeit gegen Chlor. Als das hauptsächlichste Oxydationsmittel kommen Hypochlorit-, Hypobromit- und Permanganatlösung in Frage. Um befriedigende Ergebnisse zu erzielen, muss man aber in dem meisten Fällen in genauer Festlegung der Versuchsbedingungen arbeiten. Wir müssen nun daher eine Methode suchen, die keine längeren Reaktionszeit und keine genaue Einhaltung so vieler Bedingungen in Anspruch nimmt. Die Kolloidtitration erfüllt auch diese Erfordernisse.

Wie bereits bekannt ist, liegt das Lignin in Sulfzellstoff als Ligninsulfosäure vor, die in diesem Zustande in Alkali unlöslich ist. Es wird aber, wie man öfter bei Bleichen von Sulfzellstoff erfährt, unter Einwirkung von Chlorgas in die Chlorligninsulfosäure chloriert, die in verdünnter Natronlauge leicht löslich ist. Auch das Lignin in Kraftzellstoff kann

wie bei Holz durch Wechselwirkung von Chlorgas und Natriumsulfit sehr leicht herausgelöst werden. Bei Zellstoffen ist die Herauslösung des Lignins wegen ihrer günstigen physikalischen Eigenschaften sehr leichter als bei Holzmehl.

a) Ausführung der Bestimmung.—Für Probe nimmt man 2.0 trockenen Zellstoff, den man mit Wasser auffeuchtet oder eine 5 g. nasse, durch Hand ausgedrückte, ungefähr 60 % Wasser enthaltende Zellstoffprobe. Die Probe wurde in Glassfilter oder in Meyerkolben etwa 2 Minuten lang mit Chlorgas einwirken lassen.

Bei Sulfzellstoff kann man das Chlorlignin bei Zimmertemperatur nur mit verdünnter Natronlauge vollständig extrahieren, weil sein Lignin schon als Ligninsulfosäure vorliegt. Der chlorierte Sulfzellstoff wurde nach Absaugen von haftendem Chlorgas in Meyerkolben von 200 ccm. Inhalt eingeführt, in dem sich 100 ccm. $n/20$ -NaOH befindet. Der Kolben wurde etwa 10 Sekunden lang kräftig durchgeschüttelt, um zu zerfässern und damit die Herauslösung der Chlorligninsulfosäure zu erleichtern. Dann wurde der Zellstoff auf einer Nutsche abfiltriert. Die so erhaltenen alkalischen Filtrat wurde mit einigen Tropfen der konz. Salzsäure neutralisiert und 10 ccm. davon zur Bestimmung der Chlorligninsulfosäure benutzt, wobei $n/200$ -M. G. Ch.- und $n/400$ -P. V. S.-K.-Lösung dienten. Die Kolloidtitration wurde in Gegenwart von etwas Ammoniak ausgeführt. Je nach dem Gehalt an Chlorligninsulfosäure muss man so viel Menge Polyaminlösung zusetzen, dass mindestens das über 4 ccm. $n/400$ P. V. S.-K.-Lösung entsprechende Polyamin zurückbleibt, um die guten Reproduzierbarkeit zu erhalten.

Bei Kraftzellstoff muss man die chlorierte Probe in schwach alkalischem Medium mit 100 ccm. 3 % iger Natriumsulfitlösung auf siedende Wasserbad 5 Minuten lang extrahieren. Um das Lignin von Kraftzellstoff quantitativ herauszulösen, muss man die Wechselwirkung von Chlorgas und Natriumsulfit zweimal wiederholen.

Durch erstmalige Extrahierung erhält man jedoch immer etwa 90 % von dem Gesamtlignin. deshalb braucht man nicht die Extrahierung zweimal zu wiederholen. Indem man der erstmal extrahierte Menge des Lignins den Faktor 1.11 multipliziert, kann man gleich den Gesamtligningehalt der Probe erhalten.

Für die praktischen Bedürfnisse der Betriebskontrolle genügt es, dass man den Ligningehalt von 0.2 g. trockenem Zellstoff in ccm. $n/400$ -Polyaminlösung angibt. Ich schlage für diese Zahl die Bezeichnung "Polyaminzahl" vor. Tabelle 5 und Fig. 3 zeigen die Beziehung

Tabelle 5

Beziehung zwischen Polyaminzahl (PAZ) und Ligningehalt von Kraftzellstoff

Zellstoff Nr.	Die aus 2 g. lufttrockenem Zell- stoff extrahierte Ligninmenge in ccm. n/400-P. V. S.-K				Ligningehalt nach 72% iger H ₂ SO ₄ - Methode, %	Ligninmenge in 2.0 g. lufttrock. Probe, mg.	Äquivalent- gewicht von Lignin in Zellstoff	PAZ von Zellstoff
	erst- malige	zweit- malige	drit- malige	Gesamt- summe				
1	76.0	5.0	1.9	83	2.42	42.5	205	9.5
2	101.2	8.1	2.0	111	3.35	59.5	214	12.5
3	126.9	10.8	3.1	141	4.27	74.5	212	16.2
4	135.4	9.9	3.0	148	4.42	76.6	207	17.3
5	146.4	10.9	3.1	160	4.93	85.7	214	18.5
6	201.2	13.5	3.0	217	6.28	111.0	201	25.0
7	242.8	16.6	4.0	262	7.73	134.0	204	30.6

zwischen Polyaminzahl (PAZ) und Ligningehalt des Kraftzellstoffes. Zwischen PAZ und Ligningehalt (Klason-Lignin) ist ein enger Zusammenhang vorhanden. Rechnet man wie bei Holzlignin aus Ligningehalt des Kraftzellstoffes dessen Äquivalentgewicht gegen Alkylaminogruppe, so erhält man die Ziffern in Tabelle 5 Spalte 6.

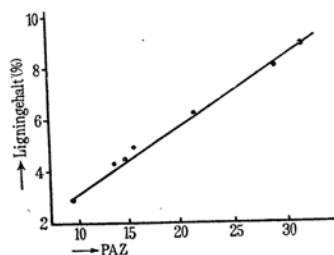


Fig. 3.—Beziehung zwischen PAZ und Ligningehalt des Kraftzellstoffes.

c) Einfluss der Versuchsbedingungen auf Ergebnisse.—Der Verfasser untersucht zuerst die Abhängigkeit der Ergebnisse von Einwirkungszeit des Chlorgases, von der Menge und Konzentration der zur Extrahierung der Chlorligninsulfosäure gebrauchten Natronlauge

und von dem pH-Wert bei Kolloidtitration.

Mit Ausnahme des Einfluss von pH-Wert sind die Ergebnisse von anderen Versuchsbedingungen unabhängig. Man erhält denselben Wert, ganz gleich, ob die Einwirkungszeit von Chlorgas 2, 5, 10 oder 60 Minuten lang dauert. Polyaminzahl ist auch von Konzentration der Natronlauge unabhängig, die zur Extrahierung der Chlorligninsulfosäure in Sulfitzellstoff benutzt wird, wenn sie genug dick ist, um die infolge der Chlorierung gebildete Salzsäure zu neutralisieren. Der Gebrauch der zu dicken Natronlauge zur Herauslösung der Chlorligninsulfosäure ist aber nicht vorteilhaft, weil bei starker Salzlösung der Endpunkt der Kolloidtitration undeutlich wird.

Der Verfasser pflegt 100 ccm n/20 NaOH auf 2.0 g. trockenen Zellstoff zu benutzen. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist sehr gut. Die Doppelbestimmung liegen innerhalb der Fehlergrenzen von 0.05 ccm.

Der pH-Wert bei Kolloidtitration hat auf Polyaminverbrauch einen grossen Einfluss, denn auch bei dem Lignin in Zellstoffen entsteht infolge der Chlorierung eine grosse Menge phenolische OH-gruppe. Bei verschiedenen pH-Werten führte ich die Kolloidtitration durch. In Fig. 4 und 5 ist die Abhängigkeit des Polyaminverbrauchs von dem pH-

Tabelle 6

Einfluss der verschiedenen Versuchsbedingungen auf Polyaminzahl

Konzent. der Natronlauge zur Extrahierung	n/10 8.20	n/20 8.20	n/40 8.00	n/60 7.98
Einwirkungs- dauer von Chlorgas	2 Min.	5 Min.	10 Min.	60 Min.
Einwirkungstemp. von Chlorgas	8.18	8.22	8.00	8.00
Häufigkeit von Extrahierung	einmal 8.18	zweimal 8.20		

Note: Die Ziffern in Tabelle zeigen die Polyamin-Zahl.

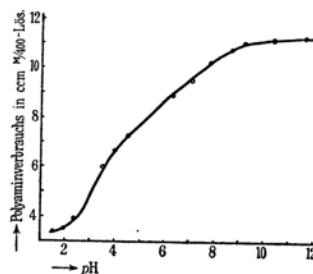


Fig. 4.—Die Abhängigkeit des Polyaminverbrauchs des Lignins in Sulfitzellstoff von dem pH-Wert bei Kolloidtitration.

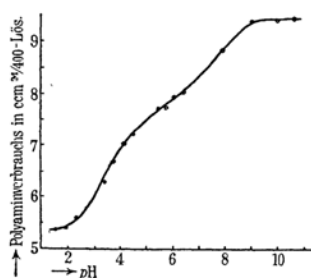


Fig. 5.—Die Abhängigkeit des Polyaminverbrauchs des Lignins in Kraftzellstoff von pH-Wert bei Kolloidtitration.

wert bei Titration gezeigt. Der Polyaminverbrauch nimmt zwar mit dem pH-Wert zu, aber bleibt konstant über pH 9. Wenn man die Titrierung deshalb bei über pH 9 ausführt, so kann man die gute Reproduzierbarkeit erhalten. Der Verfasser pflegt immer in Gegenwart von etwas Ammoniak zu titrieren.

In welchem Verhältnisse stehen nun die neu erhaltenen Wert zu den Zahlen der Oxydationsmethoden? Ich trug in dem Bild (Fig. 6) auf der Abszisse die Chlorverbrauchzahlen nach Sieber auf der Ordinat die Polyaminzahl auf.

Zwischen PAZ und Sieber-Zahl ist ein enger Zusammenhang vorhanden. Aus den Ergebnisse der neuen Methode kann man gleich den Ligningehalt des Probezellstoffes rechnen, wenn das polyaminverbrauch des anwesenden Lignins in Probezellstollen bekannt ist. Indem der Verfasser von dem Gewicht der Verbindung der Chlorligninsulfosäure mit G, Ch. oder M. G. Ch. das bekannte Gewicht des verwendeten Fällungsmittels abzieht, fand er direkt das Äquivalentgewicht des Lignins in Sulfitzellstoff. Nach seinem Versuche ist es etwa 213. Im früheren Mitteilung⁽⁷⁾ rechnete

der Verfasser aus der Polyaminzahl eines Sulfitzellstoffes dessen Ligningehalt unter Annahme, dass das Lignin in Sulfitzellstoff dasselben Äquivalentgewicht (147) wie das des Lignins in Holz habe. Es ist jetzt mir deutlich worden, dass diese Annahme unrichtig gewesen war. In Tabelle 7 ist der Ligningehalt der verschiedenen Sulfitzellstoffen nach verschiedenen Methoden gegenübergestellt.

Tabelle 7

Sieber-Zahl	Polyaminzahl	Ligningehalt, %	
		nach ⁽⁶⁾ Sieber	berechnet aus Polyaminzahl
20.1	5.01	1.30	1.33
21.8	5.38	1.56	1.43
23.1	6.80	1.65	1.81
26.5	8.10	2.05	2.15
26.8	8.20	2.08	2.18
28.0	8.25	2.20	2.20
29.3	8.93	2.38	2.37

Wie aus Tabelle 7 ersichtlich ist, stimmt gut der aus PAZ berechnete Ligningehalt mit demjenigen nach Sieber überein.

Zum Schluss muss der Verfasser dem Herrn Prof. K. Nishida für seine freundliche Leitung, sowie Herren I. Sakata und M. Shimizu für ihren Beistand durch unermüdliche Arbeit den herzlichen Dank sprechen. Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der Takatiho Papierzellstoff-Fabrik geführt, wofür ich an dieser Stelle Dank sagen möchte.

*Institut für Wissenschaft und Industrie,
Kyushu Universität*

(7) R. Senzyu, *Proc. Japan, Academy*, **28**, 304 (1952).

(8) Sieber, Schwalbe-Sieber, *Die Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie*, **8**, 529 (1931).