

Die Ligninsulfosäure und ihre technische Verwertung

Von KARL KRATZL, Wien¹

Praktisch fällt der weitaus größte Teil des Lignins in Form von Ligninsulfosäuren in den Sulfitablaugen der Papier- und Zellstoffindustrie an. Man hat sich deshalb mit dem Großwerden dieser Industrie auch immer intensiver mit der Erforschung der Verwertungsmöglichkeiten der Abfallprodukte beschäftigt, nicht nur weil die absolute Menge des in den Sulfitablaugen enthaltenen Holzanteils, der ja letzten Endes ein wertvolles Naturprodukt darstellt, sehr groß ist, sondern weil auch die Entfernung dieser Abfallstoffe große Schwierigkeiten und zusätzliche Kosten verursacht.

Das Haupthindernis, das einer den Techniker wie den Wissenschaftler befriedigenden Lösung des Problems bisher entgegensteht, ist die mangelnde Kenntnis einerseits der chemischen Vorgänge, die sich bei der Sulfitierung abspielen, andererseits der dabei entstehenden Endprodukte.

Die Grundlagenforschung ist beim Lignin leider viel weniger weit fortgeschritten als beim Kohlehydratanteil des Holzes und Grundlagenforschung bei der Ligninsulfosäure ist daher zwangsweise verknüpft mit der Konstitutionsforschung am Lignin selber. Dies und auch die Tatsache, daß die Ligninsulfosäure eine der wenigen unter verhältnismäßig milden Bedingungen löslichen Ligninpräparate ist, ist auch der Grund, daß die Wissenschaft den Ligninsulfosäuren stets großes Interesse entgegengebracht hat.

Die Konstitutionsermittlung

Es hat schon sehr große Schwierigkeiten gemacht, sich darüber klar zu werden, welcher Verbindungs-klasse die Ligninsulfosäuren zuzuzählen sind und es ist erst in neuerer Zeit so weit gekommen, daß man die aromatische Natur der Ligninsulfosäure nicht mehr anzweifelt. Nachdem man bei energischen chemischen Eingriffen, bei der eine sekundäre Aromatisierung nicht auszuschließen war, schon früher wiederholt aromatische Bruchstücke, wenn auch in geringer Ausbeute fassen konnte, hat man später durch Verfeinerung der Methoden sehr beträchtliche Teile der Ligninsulfosäure in Form von verätherten Phenolbau-

steinen isolieren können. Auch durch rein physikalische Methoden konnte man feststellen, daß ein solches aromatisches Gerüst anzunehmen ist. Die ersten Versuche, die überhaupt zu einem positiven Ergebnis geführt haben, waren die Alkalischemelze und der alkalische Abbau, bei denen etliche Prozente Brenzkatechin, Protokatechusäure und Vanillin erhalten werden. Unter schonenderen Bedingungen wurden auch größere Bruchstücke, die die Methoxylgruppe des Lignins enthalten, gefaßt und schließlich auch die Ausbeute, besonders in Kombination mit dem oxydativen Abbau, wesentlich gesteigert (bis zu 15 bzw. 20% Vanillin oder vanillinähnliche Abbauprodukte¹). H. HIBBERT und seinen Mitarbeitern² ist es schließlich gelungen, durch milde Hydrolyse Bausteine mit Resten einer Seitenkette, wie z. B. Azetovanillon, zu erhalten.

Schon P. KLASON³ hat seinerzeit an einen Zusammenhang des Ligninbausteins mit Körpern der Coniferylklasse gedacht und er war auch der erste, der sich über den Sulfitierungsvorgang bei solchen Körpern ein Bild zu machen versuchte⁴.

Die Sulfitierung

Von dem in den Ligninsulfosäuren vorhandenen Schwefel ist ein Teil fest und ein Teil locker gebunden und P. KLASON vermutete zum Teil eine Anlagerung der schwefligen Säure an eine Doppelbindung, zum Teil an eine Carbonylgruppe. Später hat E. HÄGGLUND⁵ den Vorgang eingehender untersucht und die schon zuerst von P. KLASON⁶ mit Modellversuchen bekräftigte Anschauung durch eigene solche Versuche gestützt. Das Ultraviolettabsorptionsspektrum der Ligninsulfosäuren zeigt nach O. HERZOG und A. HILLMER⁷ Ähnlichkeiten mit den Spektren von Coniferin und

¹ K. FREUDENBERG, W. LAUTSCH und K. ENGLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 167 (1940).

² G. H. TOMLINSON und H. HIBBERT, J. amer. chem. Soc. 58, 348 (1936).

³ P. KLASON, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 705, 1862, 1864 (1920); 56, 300 (1923); 58, 375 (1925); 61, 171, 614 (1928); 62, 635, 2573 (1929); 63, 792, 912, 1549 (1930); Archiv för Kemi Min. och Geol. 3, 1 (1908); Zbl. 2, 1302 (1908).

⁴ P. KLASON, Tekn. Tidskr. avd. Kemi 23, 53 (1893).

⁵ E. HÄGGLUND, Holzchemie, 2. Aufl., Akad. Ver. Ges., Leipzig 1939.

⁶ P. KLASON, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1761 (1925).

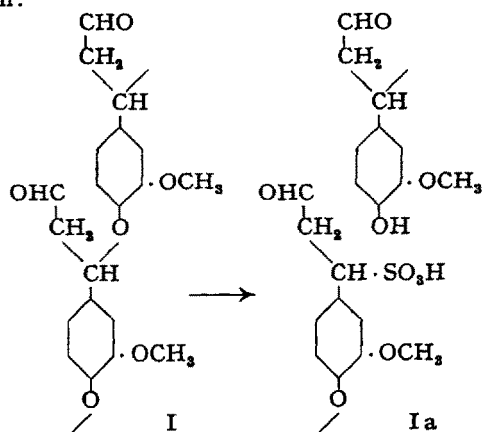
⁷ R. O. HERZOG und A. HILLMER, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 365 (1927); 62, 1600 (1929); 64, 1288 (1931).

¹ Aus dem I. Chem. Laboratorium der Universität Wien, Organische Abteilung und Abteilung für Chemie des Holzes. Diese Arbeit schließt sich an die Publikation von A. v. WACEK, Exper. 2, 171 (1946), an.

Isoergenol, und auch E. HÄGGLUND¹ konnte dies bestätigen.

Wenn auch der Ligninbaustein mit den Körpern der Coniferylgruppe nicht identisch ist, so deuten doch alle Ergebnisse darauf hin, daß er diesem sehr ähnlich ist und mit großer Wahrscheinlichkeit das C₆-C₃-Gerüst enthält.

Für den Eintritt der schwefligen Säure in den Ligninbaustein kommen nach dem Verhalten der Ligninsulfosäuren nur einige wenige Möglichkeiten in Betracht², wenn man vom leicht wieder abspaltbaren Schwefel, über den man derzeit kaum etwas Sicheres aussagen kann, absieht. Eine Sulfittierung des Kerns scheidet aus, da bei der Oxydation mit Alkali und Nitrobenzol die gleiche Menge Vanillin aus dem Lignin im Holz, isoliertem Lignin und aus den Ligninsulfosäuren der Sulfitaablauge erhalten wurde³. Man muß daraus schließen, daß der aromatische Kern des Ligninbausteins beim Sulfittierungsvorgang zumindest zum großen Teil intakt bleibt und der Eintritt der Sulfogruppe offenbar in die Seitenkette erfolgt. Ebenso kann man für diesen Teil des Schwefels die Bildung von Oxoniumsalzen, eine Veresterung oder eine Anlagerung an Carbonylgruppen nicht in Betracht ziehen. Es bleibt also die Möglichkeit einer Anlagerung an eine Doppelbindung, der Austausch alkoholischen Hydroxyls gegen die Sulfogruppe, oder schließlich auch eine Aufspaltung von Ätherbrücken übrig. Jede dieser Anschauungen wurde von verschiedenen Seiten durch Versuche an einfachen Substanzen überprüft. Nach den von K. FREUDENBERG⁴ für das Kondensationsprinzip des Lignins aufgestellten Formeltypen ließe sich z. B. folgender Verlauf für die Sulfittierung erwarten:

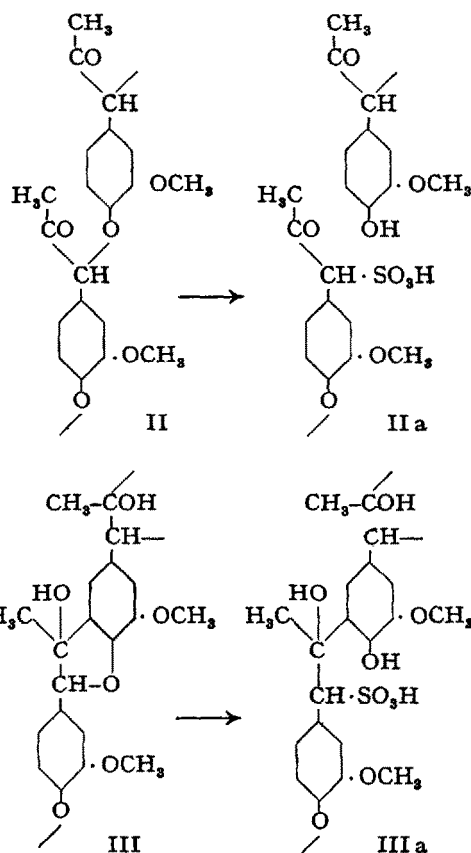


¹ E. HÄGGLUND und F. W. KLINGSTEDT, *Svensk. kem. Tidskr.* 41, 185 (1929); *Z. physik. Chem. (A)* 152, 295 (1931).

² K. FREUDENBERG, *Tannin, Cellulose, Lignin*, Verl. J. Springer 1933; N. SANKEY und H. HIBBERT, *Canad. J. Res.* 5, 722 (1931). — S. HEDEN und B. HOLMBERG, *Svensk. kem. Tidskr.* 57, 257 (1935); 58, 207 (1936). — H. RICHTZENHAIN 72, 2152 (1939); P. KLASON, *Tekn. Tidskr. avd. Kemi* 23, 53 (1893). — E. HÄGGLUND, *Cellulosechemie* 6, 29 (1925).

³ K. FREUDENBERG, W. LAUTSCH und K. ENGLER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 73, 167 (1940).

⁴ K. FREUDENBERG, M. MEISTER und E. FLICKINGER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 70, 500 (1937).



Als Modell für Typus III hat K. FREUDENBERG¹ die Sulfittspaltung der Erdtmannschen Säure untersucht und H. RICHTZENHAIN² diese durch Sulfittspaltungsversuche an ähnlich gebauten Äthern ergänzt.

Modellversuche

Merkwürdigerweise sind von Phenylpropanderivaten, die die Sulfogruppe in der Seitenkette haben, obwohl diese schon so lange als Bausteine für das Lignin bzw. die Ligninsulfosäuren diskutiert werden, bis vor kurzem nur ganz wenige synthetisiert und beschrieben worden. A. v. WACEK und K. KRATZL³ führten in den letzten Jahren die Synthese der im folgenden angeführten Modellschubstanzen durch, um ihre Eigenschaften festzustellen und ihr Verhalten bei den verschiedenen Reaktionen, insbesondere solcher, die zum Abbau polymerer Ligninsulfosäuren mehrfach angewendet wurden, zu untersuchen.

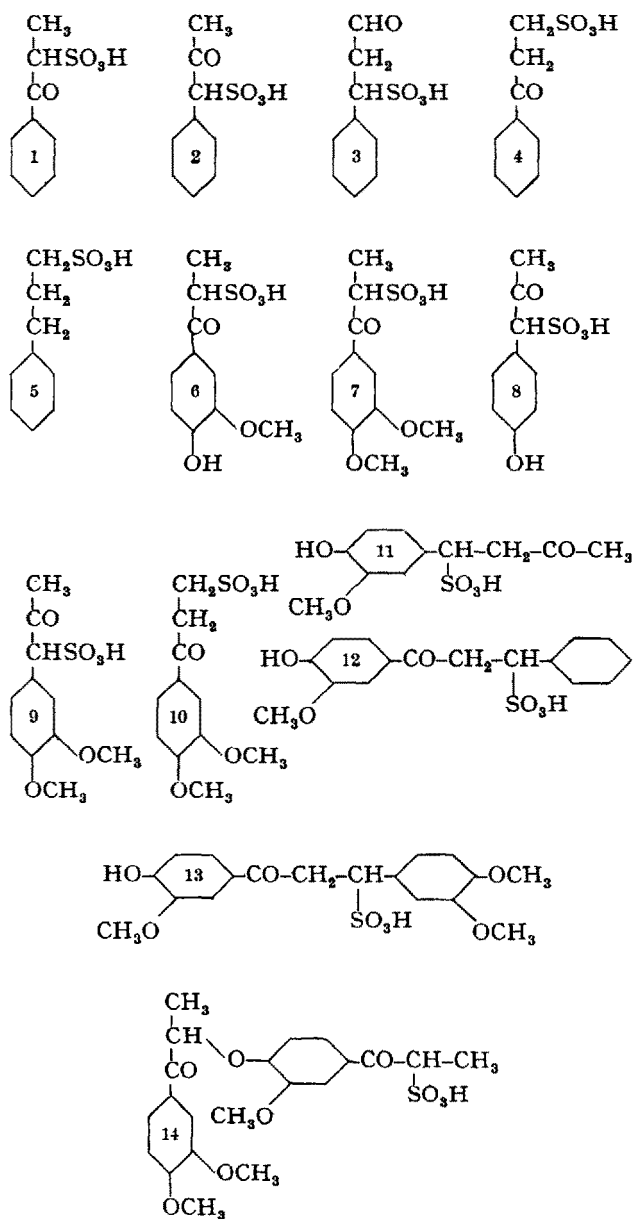
Die Sulfosäuren (1–14), wovon die drei letzteren als Modelle für Bruchstücke gedacht sind, die noch zwei aromatische Kerne enthalten, wurden im allgemeinen über die Bromide, Austausch des Broms gegen Sulfid

¹ K. FREUDENBERG, M. MEISTER und E. FLICKINGER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 70, 500 (1937).

² H. RICHTZENHAIN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 72, 2152 (1939).

³ A. v. WACEK, K. KRATZL und A. v. BÉZARD, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 75, 1348 (1942); K. KRATZL, 76, 895 (1943); A. v. WACEK, 77, 85 (1944); K. KRATZL, 77, 717 (1944); K. KRATZL und H. DÄUBNER, 77, 516 (1944).

und Reinigung über die Benzylthiuroniumsalze bzw. durch Anlagerung von Sulfat an eine konjugierte Dop-



pelbindung dargestellt. 4 und 10 wurden auch durch Austausch eines alkoholischen Hydroxyls bei einem «Modellsulfitaufschluß» erhalten¹.

Oxydativer Abbau

Bei oxydativem Abbau nach dem Verfahren von K. FREUDENBERG gibt jede dieser Verbindungen eine andere Ausbeute an Vanillin, so daß gewisse Grup-

¹ K. KRATZL und H. DÄUBNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 516 (1944). — Diss. H. DÄUBNER, Wien 1946.

pierungen, soweit man von monomeren Bausteinen auf höher kondensierte Systeme schließen kann, bei den Ligninsulfosäuren als recht unwahrscheinlich angesehen werden können¹. Eine zur Seitenkette p-ständige, freie Phenolgruppe macht auf alle Fälle diese Kette leicht oxydierbar, so daß man aus allen Bausteinen, die den Guajacylrest enthalten, Vanillin bekommt. Die Konstitution der Seitenkette ist allerdings für die Ausbeute insofern bedeutungsvoll, als bei gewissen Stellungen der Substituenten wesentlich mehr Vanillin erhalten wird. Keineswegs kann man aber für den Fall einer Guajacylsubstitution die Oxydationsmöglichkeit zu Vanillin als *spezifische* Reaktion einer bestimmten Seitenkettengruppierung annehmen¹. Eine Zunahme des phenolischen Hydroxyls ist beim Sulfitaufschluß nachgewiesen worden², zuerst analytisch von K. FREUDENBERG und E. HÄGGLUND und später präparativ von H. HIBBERT³, der aus methylierter Ligninsulfosäure Veratrumaldehyd erhalten konnte. Es wäre also auf jeden Fall bei oxydativ-alkalischem Abbau, unabhängig von der Art der Seitenkette, bei den Ligninsulfosäuren Vanillin zu erwarten.

Hydrolytischer Abbau

Eine zweite Reaktionsweise erlaubt aber auch über die Konstitution in der Seitenkette Vermutungen aufzustellen. Kocht man gewisse Bausteine unter Ausschluß von Sauerstoff mit 24%iger Lauge allein, so ist bei diesen auch auf diese Art eine beachtliche Menge Vanillin zu erhalten⁴, was in gleicher Weise auch bei den Ligninsulfosäuren möglich ist. Selbst die Ausbeuten sind im allgemeinen nicht wesentlich schlechter als bei der alkalischen Oxydation.

Bei einer Anzahl anderer Bausteine wieder, die bei oxydativer Alkalibehandlung reichliche Mengen Vanillin ergeben, wird keine Spur Vanillin erhalten, wenn man unter Ausschluß von Oxydationsmitteln arbeitet. Daher muß der größte Teil der Ligninsulfosäure aus Bausteinen aufgebaut sein, die bei *beiden* Reaktionen Vanillin ergeben. Aus den Modellsubstanzen kann man schließen, daß dies offenbar solche Verbindungen sind, die in der Seitenkette ein C=C=O konjugiertes System enthalten oder leicht bilden können. So gibt z. B. die Zimtaldehydhydrosulfosäure (Formel 3) beim alkalisch-oxydativen Abbau 85% Benzoesäure,

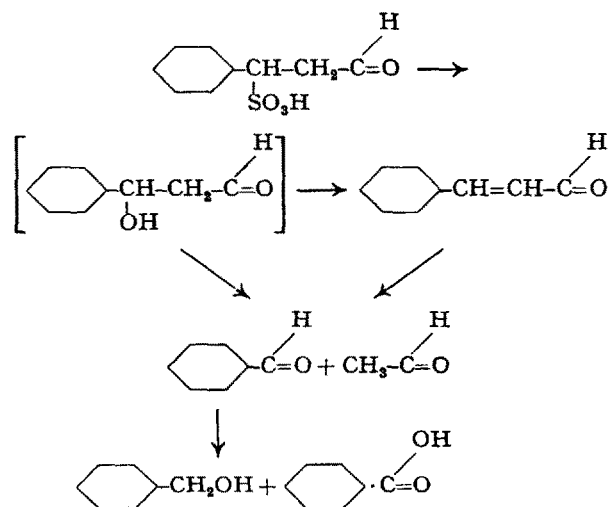
¹ A. v. WACEK und K. KRATZL, Cellulosechemie 20, 108 (1942); Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 1209 (1943). — A. v. WACEK, Vortrag Tagung Kelheim, «Allgemeine Holzchemie», 9. V. 1944.

² K. FREUDENBERG und F. SOHNS, Liebigs Ann. Chem. 518, 73 (1935); Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 262 (1933).

³ G. H. TOMLINSON und H. HIBBERT, J. amer. chem. Soc. 58, 348 (1936).

⁴ K. KRATZL und I. KHAUTZ, unveröffentlicht.

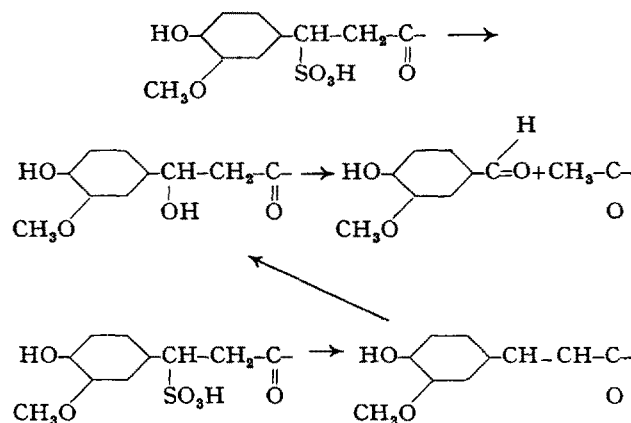
bei der «Hydrolyse» 13% Benzylalkohol und 14% Benzoesäure nach folgendem Reaktionsverlauf:



Guajacylazetonsulfosäure (Formel 8) und Propiogujakonsulfosäure (Formel 6) geben zwar bei der Oxydation reichliche Mengen Vanillin, bei der Hydrolyse jedoch keines.

Wir haben diese Versuche mit Modellsubstanzen deshalb vorangestellt, weil sich daraus einige Erkenntnisse ergeben, die Rückschlüsse auf den Vorgang beim alkalischen Abbau der Ligninsulfosäure zulassen.

Während für natives Lignin und Säurelignine das Vorhandensein einer Gruppierung, die mit Lauge allein Vanillin ergibt, auszuschließen ist, muß andererseits durch den Sulfitierungsprozeß eine solche leicht entstehen können, denn es ist ja auch bekannt, daß die Menge Vanillin, die bei Alkalibehandlung von Sulfitablauge entsteht, mit steigendem Sulfitierungsgrad zunimmt. Durch den Eintritt der Sulfogruppe werden also offenbar die Bedingungen geschaffen, die die Bildung von Vanillin begünstigen. Diese Reaktion ist, wie H. HIBBERT¹ schon vermutete, wahrscheinlich eine hydrolytische Abspaltung des Sulfits unter Ausbildung einer Aldolgruppierung, welche dann in die beiden Aldolkomponenten zerfällt.



¹ G. H. TOMLINSON und H. HIBBERT, J. amer. chem. Soc. 58, 348 (1936).

Es läßt sich dadurch unter den für das Kondensationsprinzip des Lignins vorgeschlagenen Formulierungen eine weitergehende Auswahl treffen.

Bei den monomeren Bausteinen ist vor allem der Typus von Sulfosäuren wahrscheinlich, der die Sulfogruppe am α -C-Atom trägt und endständig eine Aldehydgruppe besitzt (Coniferylaldehydtypus P. KLA-SONS). Aus diesen entsteht durch Wiederabspaltung der Sulfogruppe das vermutete konjugierte System besonders leicht.

Dieser Typus ist unter den monomeren Bausteinen, die von H. HIBBERT¹ isoliert wurden, nicht vorhanden, obwohl die HIBBERTschen Bausteine ihm sehr ähnlich sind. Diese unterscheiden sich aber reaktionsmäßig dadurch, daß z. B. α -Oxypropiogujakon unter den technischen Sulfitaufschlußbedingungen nicht sulfitierbar ist² und die zu erwartende, von uns synthetisch hergestellte Sulfosäure hydrolytisch nicht in Vanillin übergeht. Allerdings sind diese Seitenkettenketole außerordentlich leicht zu Umlagerungen befähigt³. Es ist gut möglich, daß eine solche präformierte Gruppierung, die in einer maskierten Form im Lignin vorhanden ist, unter den Äthanolysebedingungen in den HIBBERTschen Baustein übergeht, bei der Sulfitierung aber Sulfosäuren der vermuteten Art ergibt. Diese Tatsachen müssen natürlich auch bei der Spaltung von di- oder polymeren Kondensationsstufen in Rechnung gestellt werden. Kondensationsmodelle, die einen Übergang bei der Sulfitierung in solche Sulfosäuren als unmöglich erscheinen lassen, kann man ausschließen.

Halogenierung

Ein weiterer vielversprechender Weg, um über die Konstitution niedermolekularer Bruchstücke Aussagen machen zu können, scheint in der Halogenierung von Ligninsulfosäure gelegen zu sein. Bei Modells-substanzen wurde beobachtet, daß dabei eine Abspaltung der Sulfogruppe stattfindet, worüber an dieser Stelle bereits kurz berichtet wurde⁴. Bei gleicher Behandlung wird auch ligninsulfosaures Natrium teilweise entschweifelt. Durch Einwirkung von Brom auf in Chloroform suspendiertes ligninsulfosaures Natrium erhält man ungefähr die Hälfte der Substanzen als chloroformlösliche Körper, von denen ein saurer Anteil kristallin erhalten werden konnte. Die Konstitutionsaufklärung der Bruchstücke ist im Gange.

¹ A. B. CRAMER, M. J. HUNTER und H. HIBBERT, J. amer. chem. Soc. 61, 509 (1939); H. HIBBERT, J. amer. chem. Soc. 61, 725 (1939).

² K. KRATZL und H. DÄUBNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 516 (1944); Diss. H. DÄUBNER, Wien 1946.

³ E. P. KOHLER, J. amer. chem. Soc. 41, 417 (1908). — W. SCHLENK, Ausführl. Lehrb. d. organ. Chemie 2 S, 436, F. Deuticke, Wien 1939. — A. v. WACEK und I. HORÁK, Monatshefte, im Druck.

⁴ K. KRATZL und CHR. BLECKMANN, Exper. 2, 24 (1946).

Polymere Kondensationsstufen

Die bekannte Polymerisationsfähigkeit der freien Ligninsulfosäure¹ findet sich bemerkenswerterweise wieder bei einem Baustein der Coniferylgruppe, und zwar bei der Zimtaldehydhydrosulfosäure (Formel 3). Diese polymere Modellsubstanz zeigt analoge Fällungseigenschaften wie die Ligninsulfosäure und läßt sich durch engporige Membranen nicht mehr dialysieren. Eine Reihe anderer Modellsubstanzen verhalten sich ganz anders².

In der Sulfitablaue finden sich jedenfalls Sulfittierungsprodukte ganz verschiedenen Polymerisationsgrades. K. SCHWABE³ hat in sehr schonender Weise durch fraktionierte Dialyse eine Aufteilung durchgeführt. Er konnte Molgewichte von etwa 500–20000 feststellen. Wir konnten bei oxydativem Abbau aus den niedermolekularen Fraktionen Vanillin in üblicher Ausbeute erhalten. Es muß also auch diesen Anteilen das für die Vanillinbildung maßgebliche Gerüst zukommen. Da sie, bei einem Molekulargewicht von rund 500 ungefähr dimeren Bruchstücken entsprechen, erscheint hier ein Anschluß an die von synthetischer Seite zugänglichen Modelle besonders vielversprechend.

Verwertung

Es sind unzählige Vorschläge aufgetaucht, die eine Ausnützung der Sulfitablaue zum Ziel haben⁴, doch wird dieses Problem so lange weiterbestehen bleiben, solange solche Vorgänge nicht in größtem Maßstab technisch realisierbar sind. Alle Verfahren, die nur auf Vergärung der Zuckeranteile beruhen sollen, werden außer Betracht bleiben, da diese mit der Ausnützung der Ligninsulfosäure nichts zu tun haben.

Eine Einteilung der Vorschläge nach dem Verwendungszweck läßt sich folgendermaßen treffen:

1. Klebe- und Bindemittel,
2. Gerbstoffe,
3. Waschmittel,
4. Kunstharze,
5. Austauschere,
6. Hochdruckhydrierung,
7. Vanillingewinnung.

I.

Bei der Verwendung der Sulfitablaue als *Klebe- und Bindemittel* geht man meist von der ungereinigten

¹ E. HÄGGLUND, Svensk kem. Tidskr. 42, 159 (1939). — H. HIBERT, E. G. KING und FR. BRAUNS, Canad. J. Res. (B) 13, 88 (1935).

² K. KRATZL und H. DÄUBNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 516 (1944); Diss. H. DÄUBNER, Wien 1946.

³ K. SCHWABE und L. HASNER, Cellulosechemie 20, 61 (1942).

⁴ Vergleiche dazu folgende Zusammenfassungen: M. MÜLLER, Die Literatur der Sulfitablaue, Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker, Berlin 1910; W. SCHMID, Die Verwertung der Zellstoffablaue, Patentlit. 1924–31; O. ELSNER, Verl. GmbH., Berlin S 42; A. VOGL, Die Sulfitzellstoffablaue und ihre Verwertung; F. ENKE, Stuttgart 1939; F. BOYER, La Revue des Produits chimiques 45, 121 (1942); K. SCHWABE, Papierfabrikant 41, 40 (1943).

Ablauge aus. Es wird dabei auf 30–32° Bé eingedampft oder zu noch größeren Konzentrationen eingedickt (Zellpech). Während des letzten Krieges wurden so in Deutschland 10–12000 Tonnen pro Jahr verbraucht. Schon seit langer Zeit¹ wird die Sulfitablaue zur Brikettierung von Kohle verwendet. Auch in der keramischen Industrie hat sie als Bindemittel bzw. als Zusatz zu Zement, um dessen Abbindezeit zu regulieren, Eingang gefunden. Eine recht große Verbreitung hat sie außerdem in der Eisen- und Metallgießerei. Es hat sich herausgestellt, daß die Gießkerne, zu deren Festigung man früher Fette oder Stärke benötigte, auch durch Sulfitablaue gebunden werden können. Der Umsatz erreichte bis zu 26000 Tonnen pro Jahr. Auch bei der Brikettierung zum Verhüttungsprozeß hat sich diese Substanz bewährt. So werden z. B. bei der Zinkverhüttung rund 14000 Tonnen pro Jahr verwendet. Diese Klebe- und Bindeeigenschaften wurden auch in dem Verfahren ausgenützt, bei welchem die Sulfitablaue als Staubbindemittel zum Straßenbelag in größerem Maßstab verwertet wird².

Zahlreiche Patente beschäftigen sich damit, aus der Sulfitablaue die Trockensubstanz möglichst wirtschaftlich zu gewinnen. Die totale Eindampfung, sei es für eine chemische Verwertung, sei es zu reinen Heizzwecken, ist schon recht weit entwickelt. Apparativ ist dieses Verfahren unangenehm, da man immer mit Schaum- und Verkrustungserscheinungen zu kämpfen hat. Doch ist namentlich der «Wärmehaushalt» heute positiv gelöst, d. h. es kann durch besondere Wärmeausnützung z. B. im Ramén-Verfahren bei nachheriger Verfeuerung der Trockensubstanz unter dem Kessel noch Wärme gewonnen werden³. Diese Eindampfung zu *Heizzwecken* ist aber wohl nur dann wirtschaftlich tragbar, wenn man gezwungen ist, die Ablauge aus Abwassergründen unter allen Umständen zu entfernen. 1941 wurden in Deutschland rund 100000 Tonnen Buchenablaue verfeuert.

II.

Eine recht gute Verwertung einer spezifischen Eigenschaft der Ligninsulfosäure wird bei ihrer Verwendung als *Gerbstoff* erzielt. Hier sind es bereits charakteristische konstitutionelle Eigenschaften der Substanz, welche technisch ausgenützt werden⁴. Die Ligninsulfosäure selbst besitzt gerbende Eigenschaften. Sie ist, wie besprochen, ein Gemisch von verschiedenen hochmolekularen organischen Sulfosäuren, die phenolische und andere funktionelle Gruppen besitzen. Sie hat sehr hydrophile Eigenschaften. Das rasche Eindringen⁵ wird mit der starken Polarität der Gruppen

¹ DRP. 394115, amer. P. 1537190, engl. P. 244053.

² Schwed. P. 61795, 62128, amer. P. 1662299.

³ VON LASSBERG, Papierfabrikant 40, 193, 202 (1942); 42, 123 (1944), norw. P. 64190.

⁴ K. KRATZL, Z. Papier, Pappe, Cellulose u. Holzstoff 58, 131 (1940).

⁵ K. FREUDENBERG, Collegium 3 (1937).

erklärt, wobei die niedermolekularen den höhermolekularen Teilchen vorausseilen. Durch verschiedene chemische Einwirkungen ist es gelungen, diese gerbenden Eigenschaften zu erhöhen. Hier seien besonders die gerbenden Wirkungen der Halogenierungsprodukte erwähnt. Die Ligninsulfosäure ist aber keineswegs selbst Gerbstoff, sondern immer nur Ersatz für den natürlichen. In Kombination mit diesem hat sie durch ihren stark hydrophilen Charakter Schutzkolloidwirkung. Sie vermag die Ausflockbarkeit von pflanzlichen Gerbstoffen zu verringern und erhöht damit deren Stabilität, was sich praktisch in einer Erhöhung der Gerbengeschwindigkeit auswirkt. Außerdem übt sie eine lösende und teilchenverkleinernde Wirkung aus.

III.

Die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers herabzusetzen, also ihre Netzwirkung, macht sie für die Verwendung zu *Waschmitteln* bzw. Textilhilfsmitteln geeignet. Bei allen diesen Produkten ist eine hohe Reinheit des ligninsulfosauren Natriums notwendig. Die Patentvorschläge beschäftigen sich meist mit der Reinigung der technischen Ablauge. Ein solches Produkt stellt das «Zewapulver SAP» dar, welches in der Waschmittelindustrie einige Verbreitung gefunden hat. Als Textilhilfsmittel wurden von der I.G. Präparate, die in der Hauptsache aus ligninsulfosaurem Natrium bestehen, unter dem Namen «Dekol» und «Protektol» in den Handel gebracht.

IV.

In großtechnischer Hinsicht wohl am interessantesten sind die Vorschläge, bei welchen versucht wird, die Ligninsulfosäure in *Kunstharze* einzubauen oder sie selbst zu solchen zu kondensieren. Obwohl viel Mühe auf diesem Gebiete verwendet wurde, stehen wir erst am Anfang der Entwicklung¹. Die Ligninsulfosäure allein hat etwas thermoplastische Eigenschaften. Sie wird mit Phenolen und Aldehyden oder Aminen und Aldehyden kondensiert und es werden so mehr oder minder brauchbare Produkte erhalten. Meist werden diese Kondensationen aber nur so weit geleitet, daß die daraus resultierenden Stoffe noch wasserlöslich bleiben. Diese haben für die Gewerbestoffchemie Bedeutung. Die ersten technisch brauchbaren Produkte gewinnt man aus den entsulfonierten Ligninen des «Marathon»-Verfahrens, welches im Abschnitt Vannillindarstellung näher besprochen wird.

V.

Eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft der Ligninsulfosäure ist ihr stark «permutoider» Charakter.

Schon die «feste» Ligninsulfosäure, also das erste Stadium der Sulfitkochen, zeigt diese Eigenschaften. Hierbei werden die Kationen leicht gegen andere Metalle ausgetauscht. Dieses Verhalten haben namentlich C. KULLGREN und C. DU RIETZ¹ seinerzeit eingehend studiert. In neuester Zeit wurde diese Reaktionsfähigkeit zur Darstellung von *Kationenaustauschern* auf Ligninsulfosäure- bzw. Ligninbasis ausgebaut². Nach den Patenten der Norsk Hydro Elektrisk wird die Ligninsulfosäure durch thermische Polymerisation, nach Vorschlägen der I.G. durch Kondensation mit Phenolalkoholen in einen wasserunlöslichen Zustand übergeführt. Die Ligninsulfosäure dürfte nach W. LAUTSCH trotz der geringeren Wirksamkeit ihrer Kondensationsprodukte, wenn als Vergleich etwa Kunstharze aus Phenolsulfosäuren herangezogen werden, die billigste und volkswirtschaftlich bedeutendste Quelle zur Gewinnung von Kationenaustauschern sein.

Wohl eine der bemerkenswertesten Vorschläge der letzten Jahre zur Verwertung von Ligninabfallprodukten und gleichzeitig zur einfachen Anreicherung der Ligninsulfosäure dürften die Arbeiten von W. LAUTSCH³ sein. Danach werden Abfallignine (Rückstände der Holzverzuckerung, Alkalilignine der Natron- und Sulfatzellstoffabriken) mit Polyaminen und -iminen und vernetzenden Stoffen kondensiert. Als basische Komponente hat sich besonders das Polyäthylenimin, als Vernetzungsmittel das chlorierte Diäthanolmethyamin, bewährt. Die so gewonnenen Anionenaustauscher zeichnen sich durch ein besonders hohes Aufnahmevermögen für Mineral- und organische Säuren aus (0,5–1 Mol Säure pro 100 g Austauschertrockengewicht). Sie spalten ferner gut Neutralsalze und sind unbegrenzt stabil gegen Säuren und Laugen. Durch bestimmte Kondensationsbedingungen bei der Herstellung, kann ihnen ein spezifisches Bindungsvermögen für hochpolymere Säuren, insbesondere für Ligninsulfosäure verliehen werden. Die Voraussetzung für Adsorption der Ligninsulfosäure besteht nicht in einer besonderen Stickstoffdichte im Austauscher, sondern in der Dimension der inneren Hohlräume. Diese müssen groß genug sein, um die mehr als 10 Å dicken Molekülknäuel der Ligninsulfosäure aufnehmen zu können. Das Aufnahmevermögen für Ligninsulfosäure beträgt bis zu der 1,5fachen Menge des Austauscher gewichts. Die Adsorption erfolgt selektiv, wobei Zucker nicht aufgenommen werden. Hiemit erscheint das Problem, die Ligninsulfosäuren aus der Ablauge abzuscheiden, seiner Lösung nähergebracht. Über die Eluierbarkeit mit Alkali wurde noch nicht berichtet.

¹ C. KULLGREN u. C. DU RIETZ, Svensk kem. Tidskr. 42, 179 (1930); 43, 99, 161 (1931); 44, 15 (1932); 45, 185 (1933); 46, 136 (1934); 49, 57 (1937). — F. HÄGGLUND und T. JOHNSON, Biochem. Z. 250, 221 (1932).

² T. JAKOBSON, Tekn. T. 71, 51 (1941). — G. CARO und A. RICHE, amer. P. 2259455 (1942); Norsk Hydro Elektrisk Sch. P. 104290, norw. P. 63053, DRP. 725404, norw. P. 65334. — Zbl. 2, 1768 (1943).

³ W. LAUTSCH, Chemie 57, 149 (1944).

¹ J. SEIBERLICH, Pulp Paper Comp. 39, 625 (1938). — H. ERDTMANN, Svensk Papp. Tidn. 43, 77 (1940). — F. C. JAHN, Paper Mill Wood Pulp News 63, No. 23, 18 (1940). — Zbl. 2, 2246 (1940). — A. RICHTER, Patentumschau d. Cellulosechemie 38 (1941).

Sollte sie auch weitgehend quantitativ sein, würde dies nicht nur die Wiedergewinnung des Austauschers bedeuten, sondern man bekäme auch konzentrierte Lösungen der gereinigten Alkalisalze der Ligninsulfosäure.

VI.

Solche Konzentrate kämen für *Hochdruckhydrierungen* in Frage. Dieses Verfahren hat besonders K. FREUDENBERG und W. LAUTSCH¹ bis zur technischen Reife entwickelt. Bisher wurden hiezu die Ligninsulfosäuren der Sulfitablauge durch Fällung mit hochsiedenden (400–450° C), basischen Fraktionen des Steinkohlenteers (Akridinhomologe der Anthrazenölfraktion) ausgeschieden. Die Fällung ist quantitativ und läßt sich mit Alkali leicht zersetzen, wobei die zur Verwendung geeigneten, konzentrierten alkalischen Lösungen der Ligninsulfosäuren entstehen. Die Base wird regeneriert und geht in den Kreisprozeß zurück. Die Hydrierung selbst geht bei 340–350° C über Nickelkontakte und Mischkatalysatoren bei starkem Wasserstoffdruck (500–800 Atm.) vor sich. Auf den Ligninteil berechnet, werden so etwa 40% an Gemischen von Zyklopentanol und Zyklohexanol neben höheren Homologen derselben erhalten. Das Rohprodukt ist bis zu 70% destillierbar, wobei die daraus resultierenden, wasserklaren Produkte als Lacklösungsmittel bzw. Schmieröle etc. Verwendung finden können. Die Hydrierung von 1 m³ Sulfit-schlempe (vergorene Ablauge) benötigt 8,5–10 m³ Wasserstoff. Man erhält 12–14 kg des obenerwähnten destillierbaren Gemisches. Die großtechnische Einführung dieses Verfahrens verlangt zwar große Investitionen, namentlich in apparativer Hinsicht, hätte aber den Vorteil, erstmalig für große Mengen eine Absatzmöglichkeit zu schaffen.

VII.

Schließlich sei die Verarbeitung der Ligninsulfosäure auf *Vanillin* kurz besprochen. In der technischen Auswertung dieser lange bekannten Reaktion ist vor allem Amerika vorangegangen. In den letzten Jahren wurde von GUY. C. HOWARD in der *Marathon Paper Mills Co.* in Rotschild (Wisconsin) ein aussichtsreiches Verfahren entwickelt². Dieses beinhaltet nicht nur eine verhältnismäßig bequeme Anreicherung der Ligninsulfosäure, sondern auch eine Weiterverwertung der teilweise entschwefelten Lignine. Der Hauptprozeß besteht in einer fraktionierten Fällung der Sulfitablauge mit Kalk³, wobei große Mengen Kalzium-

sulfit zurückgewonnen werden. Die gefällten Kalziumligninsulfonate können den bisher erwähnten Verwendungszweigen zugeführt werden. Im «Marathon»-Verfahren werden sie mit Natronlauge unter Druck erhitzt, wobei 4% des Lignins als Vanillin erhalten werden können, das als Natriumsalz mit Butanol oder Lösungsmittelgemischen extrahiert wird¹. Das teilweise entschwefelte Lignin wird auf Kunststoffe weiterverarbeitet, wobei z. B. Ligninplatten mit guten Festigkeitseigenschaften erzeugt werden können. Allerdings läßt die Wasserbeständigkeit dieser Produkte noch zu wünschen übrig. Auch durch Kondensation mit Aldehyden können daraus plastische Massen gewonnen werden, die bereits industrielle Verwendung gefunden haben.

Wenn man sich vor Augen hält, daß die Menge der Sulfitablauge, die allein in Deutschland im Jahre 1943 anfiel, ungefähr 15–17 Millionen Tonnen ausmachte, so entspricht die Trockensubstanz, die darin enthalten ist, ungefähr 1,5–1,7 Millionen Tonnen, das ist mehr als der gesamte Anfall an Steinkohlenteer im Jahre 1938. Während dieser einen Wert von ungefähr 60 Millionen Reichsmark darstellt, ist die Trockensubstanz der Sulfitablauge nicht nur praktisch wertlos, sondern muß vielfach auch noch auf kostspielige Weise entfernt oder vernichtet werden. Die natürliche Abfuhr der Flußläufe kann solche Mengen nicht mehr bewältigen ohne das biologische Gleichgewicht zu gefährden. Dabei ist der Sulfitaufschluß infolge des steil wachsenden Zellulosebedarfs in ständigem Steigen, da die Zellulose sich immer neue Verwendungsgebiete erobert.

Das Holz ist wohl unter allen technisch verwerteten Großrohprodukten der einzig regenerierbare Rohstoff, doch übersteigt zumindest für Europa der Bedarf bereits die jährliche Erzeugung. Die rationelle Ausnützung der gesamten Holzsubstanz ist also nicht nur ein Problem von überragend ökonomischer Bedeutung, sondern auch von äußerst großer biologischer und nicht zuletzt auch ästhetischer Wichtigkeit. Jedes Forschungsergebnis auf diesem Gebiet, das, wenn auch indirekt, zur Schonung unserer Waldbestände beiträgt, ist dankbar zu begrüßen.

Summary

For a long time the lignin-sulfonic acids, obtained in very large quantities in the manufacture of sulphite-pulp, have engaged the interest of chemical research workers for economic and scientific reasons. For both fields the determination of the constitution of the lignin-sulfonic acids and the knowledge of the processes taking place between lignin and sulfonic acid are of basic importance.

During the last years our institute was able to gain

¹ K. FREUDENBERG, W. LAUTSCH, G. PIAZOLO und A. SCHEFFER, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 171 (1941); K. FREUDENBERG und K. ADAM, 74, 187 (1941). — W. LAUTSCH, Cellulosechemie 19, 69 (1941).

² H. RICHTZENHAIN, Angew. Chem. 53, 429 (1940).

³ Amer. P. 1699845, 1856558.

¹ C. F. BOEHRINGER, schwed. P. 106158, franz. P. 876151. — Zbl. 2, 1768 (1943), amer. P. 2104701.

a broader conception of the whole problem by means of model experiments. For the first time it was possible to achieve progress in this direction through a combination of oxidative and hydrolytic decomposition and the complete elimination of the sulfonic acid radical.

Although researchers of the whole world have been working on this problem for years, no progress of any greater importance in the utilization of lignin-sulfonic

acid has been made. Nevertheless experiments on the production of artificial materials from lignin-sulfonic acid as a base are very promising. By high pressure hydrogenation valuable products are obtained, although at high costs. The production of vanillin is far advanced (especially in the United States) and yields a new class of by-products which may be used with much success in combination with artificial materials, e. g. press plates.

Isolamento e differenziazione in popolazioni planctiche d'acqua dolce

Di EDGARDO BALDI, Pallanza¹

1.^o Considerazioni generali

Ogni volta che una popolazione venga più o meno completamente isolata e le sue dimensioni siano sufficientemente piccole, l'effetto Wright vi induce uno spostamento delle frequenze geniche che morfologicamente viene espresso da un certo spostamento del fenotipo rispetto alla popolazione originaria². La variazione è casuale e priva di significato adattativo.

Una specie suddivisa in un elevato numero di popolazioni comunque isolate sarà quindi rappresentata da un grande numero di genotipi diversi, a ognuno dei quali corrisponderà un diverso fenotipo medio. Quando una pressione di selezione si manifesti, essa possiederà quindi le più elevate probabilità di selezionare nuovi assetti genici equilibrati con nuove condizioni ambientali – di dare origine cioè, nelle condizioni più favorevoli, a nuove entità sistematiche³.

L'analisi dell'efficacia dell'effetto Wright promette quindi di essere particolarmente redditizia in quelle popolazioni naturali che spontaneamente si presentano insediate in piccoli areali isolati, distribuiti entro il territorio generale di diffusione della specie.

Questa condizione di cose sembra realizzata con particolare evidenza nel caso di specie acquatiche – e soprattutto planctiche – insediate nelle acque interne.

I rappresentanti di una specie vivente entro la massa d'acque di un lago – o di una qualunque altra raccolta di acque continentali – non possono uscirne se non eccezionalmente e in limitatissimo numero di individui. Comunque i coloni siano giunti alla sede at-

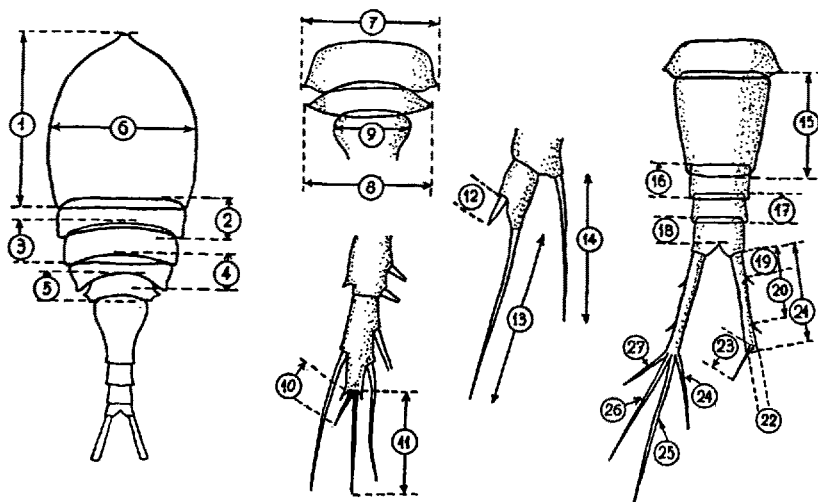


Fig. 1. Schema delle misurazioni su *Cyclops strenuus vranae* Kozm.: 1-5 longitudo I, II, III, IV, V segmenti cephalothoracis; 6 latitudo maxima cephalothoracis; 7 latitudo IV segmenti cephalothoracis; 8 latitudo V segmenti cephalothoracis; 9 latitudo maxima I segmenti abdominis; 10 longitudo spinarum externarum endopoditis IV pedis; 11 longitudo spinarum internarum endopoditis IV pedis; 12 longitudo spinarum V pedis; 13 longitudo setarum maiorum V pedis; 14 longitudo setarum minorum V pedis; 15-18 longitudo I, II, III, IV segmenti abdominis; 19 spatium furcale I; 20 spatium furcale II; 21 longitudo furcae; 22 latitudo furcae; 23 longitudo setarum dorsalis; 24-27 longitudo setarum apicalium internarum, mediarum internarum, mediarum externarum, externarum. – Longitudo cephalothoracis + longitudo abdominis = longitudo corporis; longitudo corporis + longitudo furcae = longitudo totalis.

tuale, dal momento in cui vi si sono insediati essi vi hanno isolati i caratteri del loro individuale patrimonio ereditario, i quali non sono necessariamente tutti e i medesimi caratteri del genotipo medio della popolazione d'origine. E poiché la ripetizione della colonizzazione da parte di altri individui provenienti dalla medesima popolazione d'origine costituisce consuetamente un evento di probabilità molto bassa, nel bacino di nuova colonizzazione si edifica una nuova popolazione dotata di aspetto fenotipico proprio, il quale può diventare tanto cospicuo da non sfuggire al siste-

¹ Istituto italiano di Idrobiologia «Dott. Marco De Marchi», Pallanza.

² S. WRIGHT, *Genetics* 16, 97 (1931); *Proc. 6th int. Congr. Genet.* 1, 356 (1932); in: HUXLEY's *New Systematics*, 1940; *Amer. Natur.* 74, 232.

³ N. W. TIMOFEFF RESSOWSKY in: HUXLEY's *New Systematics* (1940). — J. HUXLEY, *Evolution*, 1942. — T. DOBZHANSKY, *Genetics and the origin of species*, 1941. — E. MAYR, *Systematics and the origin of species*, 1942.