

Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Deutschen  
Technischen Hochschule Brünn

## Zur Acidität des Fichtennitrolignins

Von **W. Ruziczka** und **K. Kürschner**

(Eingegangen am 13. März 1936)

Ihrem Nitrophenolcharakter entsprechend sind Nitrolignine verhältnismäßig stark saure Körper. Direkte Titration erfaßt in erster Reihe deren phenolische OH-Gruppe und wurde von K. Kürschner und H. Peikert<sup>1)</sup> — unter Verwendung ziemlich konz. Lösungen frisch hergestellter Nitrolignine — mit wechselnden Ergebnissen durchgeführt.

Näherliegend erschien es, hier die jodometrische Säurebestimmung nach I. M. Kolthoff<sup>2)</sup> heranzuziehen, da sich diese Arbeitsweise in letzter Zeit insbesondere in der Fettanalyse bewährt hat<sup>3)</sup>. Um einigermaßen vergleichbare und sichere Werte zu erzielen, mußte bloß ein entsprechender Thiosulfatüberschuß angewandt, eine erfahrungsgemäß genügende Versuchsdauer eingehalten und einwandfrei nachgewiesen werden, daß keinerlei Jodaddition bei dieser jodometrischen Bestimmung stattfinden könne. Dies wurde dadurch sichergestellt, daß ein Titrationsversuch ohne Kaliumjodatzusatz gegenüber dem Blindversuch keine Abweichung zeigte.

Vor kurzem konnte W. Ruziczka<sup>4)</sup> nachweisen, daß die nach Kolthoff (unter allen scheinbar entsprechenden Bedingungen) erhaltenen Säurewerte mit den durch Laugetitration

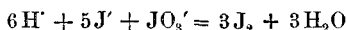
<sup>1)</sup> Techn. u. Chemie der Papier- u. Zellstoff-Fabrikation **31**, 57 (1934).

<sup>2)</sup> Chem. Weekblad **23**, 260—261; Chem. Zentralbl. **1926**, II, 468.

<sup>3)</sup> H. P. Kaufmann, Studien auf dem Fettgebiet, S. 203, Berlin 1935.

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. **60**, 48—49 (1936).

ermittelten Zahlen nicht immer vollkommen übereinstimmen. Wird zu dem nach der Gleichung:



ausgeschiedenen Jod ein Überschuß von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zugesetzt, so ist die Möglichkeit von Nebenreaktionen nicht ganz von der Hand zu weisen<sup>1)</sup>. Doch sprechen die Ergebnisse unserer Versuche dafür, daß die Voraussetzungen der jodometrischen Säuremessung nach Kolthoff bei Nitroligninen und verwandten Körpern gegeben sind.

Wir verwendeten zu unseren Versuchen technisches Fichtennitrolignin  $[\text{TNL}(\text{Ae})]^{2)}$  und untersuchten auch dessen Acetylierungsprodukt. Das Nitrolignin ergab bei der Analyse folgenden Methoxyl- und Stickstoffwert (Dumas):

2,955 mg Subst.: 2,60 mg AgJ. — 7,385 mg Subst.: 0,206 ccm N (18°, 722 mm).

Gef.  $\text{OCH}_3$  9,23 N 3,11.

Zur jodometrischen Säurebestimmung wurde jeweils  $\frac{1}{10}$  g in 25 ccm 90-prozent. Alkohol auf dem Wasserbad gelöst, mit 100 ccm destilliertem Wasser verdünnt<sup>3)</sup>, 10 ccm 10-prozent. Kaliumjodid-, 5 ccm 3-prozent. Kaliumjodat- und 5 ccm Stärkelösung zugefügt und nach Zusatz eines Überschusses von einigen Kubikzentimetern  $n/10$ -Natriumthiosulfatlösung 30 Minuten stehen gelassen. Ganz ähnlich wurde der Leerversuch angesetzt. Die Differenz der beim Rücktitrieren verbrauchten Kubikzentimeter  $n/10$ -Jodkalijodlösung zwischen eigentlichem und Leerversuch gibt den Säurewert. Trotz der tiefbraunen Lösung ist der Farbumschlag deutlich.

Die so bestimmte Acidität des Fichtennitrolignins beträgt

1,98 ccm  $n/10$ -Jodlösung je  $\frac{1}{10}$  g Fichtennitrolignin.

Wie auf Grund des Stickstoffgehalts im Fichtennitrolignin berechnet werden kann, erfaßt die jodometrische Titration 89,14%<sub>0</sub> des H-Atoms der Carboxylgruppe<sup>4)</sup>. Mit Rücksicht auf die

<sup>1)</sup> A. Kurtenacker u. M. Kaufmann, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 148, 44 (1925); W. Ruziczka, dies. Journ. 123, 61—73 (1929).

<sup>2)</sup> Durch Nitrierung von technischem Lignin (der Bergin-Anlage Mannheim-Rheinau) in äthylalkoholischer Suspension gewonnen.

<sup>3)</sup> Geringe Schwankungen des Wasserzusatzes nach oben und unten sind ohne Einfluß auf das Versuchsergebnis.

<sup>4)</sup> Aus stöchiometrischen Gründen gilt:



erhöhte Möglichkeit sterischer Hinderung bei so großen Molekülen müssen wir darin ein interessantes und wertvolles Ergebnis sehen. — Als  $p_H$  dieses Fichtennitrolignins wurde mit dem Wulffschen Foliencolorimeter der Wert 3,3 ermittelt.

Das acetylierte Fichtennitrolignin gab bei der Analyse folgenden Methoxyl- und Stickstoffwert:

5,948 mg Subst.: 3,87 mg AgJ. — 6,045 mg Subst.: 0,166 ccm N (17°, 730 mm).

Gef.  $OCH_3$  8,31 N 3,01

Die auf gleiche Weise bestimmte Acidität dieses Körpers beträgt

1,95 ccm  $n/10$ -Jodlösung je  $\frac{1}{10}$  g acetyl. Fichtennitrolignin<sup>1)</sup>.

Die jodometrische Titration erfaßt 90,70% des H-Atoms der Carboxylgruppe ( $p_H = 3,3$ ).

Die Acetylbestimmung nach H. Ost und T. Katayama<sup>2)</sup> lieferte folgendes Ergebnis:

0,1732 mg Subst.: 8,87 ccm  $n/10$ -NaOH. Gef.  $CH_3CO$  22,64<sup>3)</sup>.

An die Bestimmung der Acidität und Wasserstoffionenkonzentration der beiden Nitrolignine anschließend, erschien es uns auch interessant, die sogenannte „jodometrische Säurezahl“ dieser Körper zu ermitteln, die W. Ruziczka<sup>4)</sup> in die organische Analyse eingeführt hat. Diese Arbeitsweise liefert auf den verschiedensten Gebieten interessante Vergleichszahlen, die aber auch von theoretischem Wert sein können, da sie ein Bild der Alkalihydrolyse ergeben, wie sie unter milden Bedingungen verläuft.

Die Ermittlung der „jodometrischen Säurezahl“ beruht darauf, das gesamte zur Hydrolyse eines Körpers nötige Alkali

a) 0,1 g TNL(Ae) ... 1,98 ccm  $n/10$ -J ... 1,98 ccm  $n/10$ -H<sup>+</sup>  
(= 0,198 mg H<sup>+</sup>). TNL(Ae) enthält 0,198% H<sup>+</sup>.

b) TNL(Ae) enthält 3,11% N ...  $\frac{3,11}{14}$  % H<sup>+</sup> = 0,222 % H<sup>+</sup>.

$\frac{19,8}{0,222} = 89,14$ . — Die Berechnung für acetyliertes Fichtennitro-

lignin erfolgt ganz analog.

<sup>1)</sup> Vgl. Anm. 4, S. 19.

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. **25**, 1467—1470 (1912).

<sup>3)</sup> Theoretischer Wert nach K. Kürschner, Techn. u. Chemie der Papier- u. Zellstoff-Fabrikation **31**, 95, 96 (1934) = 23,08.

<sup>4)</sup> Ztschr. anal. Chem. **81**, 377—379 (1930).

wieder zu neutralisieren, worauf die anschließende jodometrische Säurebestimmung über den Verlauf dieses Hydrolysenvorgangs unterrichtet. Wir änderten auch die Versuchsbedingungen beim Fichtennitrolignin, um genaueren Einblick in die Hydrolyse zu gewinnen. Ferner wurde durch 24-stündiges Stehenlassen jeweils festgestellt, ob und in welchem Maß sich die Acidität der Reaktionsflüssigkeit verändert. Anschließend bestimmten wir auch die  $p_H$ -Werte.

Auch bei dieser Ermittlung wurde stets  $\frac{1}{10}$  g in 25 ccm 90-prozent. Alkohol auf dem Wasserbad gelöst. Wir hydrolysierten jeweils mit 25 ccm n/2-wäßriger Natronlauge, da sich mit alkoholischer Kalilauge das Alkalisalz ausscheidet. Nach Beendigung dieser Reaktion wurde sofort mit der äquivalenten Menge n/2-Salzsäure neutralisiert und mit der gesamten Reaktionsflüssigkeit oder einem aliquoten Teil der Stammlösung gleich oder nach 24 Stunden die jodometrische Säurebestimmung, genau so wie bei der direkten Säuretitration, durchgeführt.

### Versuchsreihe

Alle angegebenen Werte drücken Kubikzentimeter n/10-Jodlösung aus und beziehen sich auf je  $\frac{1}{10}$  g Substanz.

Jodometrische Säurezahlen des Fichtennitrolignins

Art der Alkalihydrolyse	Ergebnis bei	
	sofortiger Titration	Titration nach 24-std. Stehen
$\frac{1}{2}$ -stünd. Wasserbad . . . . .	5,26	3,95
1-stünd. Wasserbad . . . . .	6,47	5,10
$\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen am Rückflußkühler, direkt titriert . . . . .	4,28	2,81
Dasselbe; 100 ccm Stammlösung hergestellt, 25 ccm abpipettiert und titriert ( $p_H = 3,5$ ) . . . . .	4,88	4,12
1-stünd. Kochen am Rückflußkühler, direkt titriert . . . . .	4,07	3,05
Dasselbe; 100 ccm Stammlösung hergestellt, 25 ccm davon abpipettiert und titriert ( $p_H = 3,5$ ) . . . . .	4,46	3,05
3-stünd. Kochen am Rückflußkühler, direkt titriert . . . . .	3,88	3,42
Dasselbe; 100 ccm Stammlösg., 25 ccm abpipettiert und titriert ( $p_H = 3,6$ ) . . . . .	3,78	3,29

## Jodometrische Säurezahlen des acetylierten Fichtennitrolignins

Art der Alkalihydrolyse	Ergebnis bei	
	sofortiger Titration	Titration nach 24-std. Stehen
$\frac{1}{2}$ -stünd. Wasserbad . . . . .	6,97	6,86
1-stünd. Wasserbad . . . . .	6,74	6,70
1-stünd. Kochen am Rückflußkühler, direkt titriert . . . . .	4,56	4,49
Dasselbe; 100 ccm Stammlösung, 25 ccm abpipettiert und titriert ( $p_H=3,5$ ) .	5,02	5,05

Wie aus der Versuchsreihe hervorgeht, erhält man durch Erhitzen auf dem Wasserbad höhere jodometrische Säurezahlen, als durch direktes Erhitzen am Rückflußkühler; die Reaktionsbedingungen für eine Alkalihydrolyse von Nitroligninen sind also bei Wasserbadtemperatur günstiger. Je länger man am Rückflußkühler erhitzt, um so niedriger fallen die jodometrischen Säurezahlen aus; möglicherweise tritt bei längerem Erhitzen Repolymerisation unter Bindung von Carboxyl ein. — Daß man beim Nitrolignin nach 24 Stunden niedrigere jodometrische Säurezahlen erhält, dürfte dagegen eher durch eine Art Lactonbildung zu erklären sein, denn die Beobachtung ist beim acetylierten Fichtennitrolignin nicht zu machen.

Zusammenfassend läßt sich über die vorangeführten quantitativen Bestimmungen der Carboxylgruppe im Fichtennitrolignin sagen, daß damit auf einem Wege, der vom bisherigen Arbeitsgang<sup>1)</sup> völlig verschieden ist, das gleiche Ergebnis erzielt wurde; der von Kürschner erbrachte Nachweis, daß die „NO<sub>2</sub>-Gruppe der Nitrolignineinheit“ stöchiometrisch einer Carboxylgruppe darin entspreche, konnte bestätigt werden.

<sup>1)</sup> Vgl. K. Kürschner u. H. Peikert, Techn. u. Chemie der Papier- u. Zellstoff-Fabrikation **31**, 75 (1934).