

**Zur Kenntnis
der kolloidchemischen Eigenschaften des Humus.
Dioxanextraktion und Dispersitätschemie
des Fichtenholzignins.**

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

zur

Erlangung der Würde eines Doktors
der Technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit



Kat.

vorgelegt von

Henri Perrenoud
aus Les Ponts-de-Martel

Referent: Prof. Dr. H. Pallmann
Korreferent: Prof. Dr. W. D. Treadwell

Dresden und Leipzig 1944
Theodor Steinkopff, Verlagsbuchhandlung

D. Zusammenfassung.

1. Es wurde die Extraktion von Lignin aus entfettetem Fichtenholz mit siedendem Dioxan, das 0,175 Proz. Salzsäure enthielt, studiert. Nach Konzentrierung der Dioxanextrakte wurde das Lignin durch Eingießen in Wasser ausgefällt, durch Natronlauge-Salzsäure umgefällt und darauf durch Elektrodialyse gereinigt.

a) Durch fraktionierte Extraktion konnte gezeigt werden, daß man auf diesem Weg das Lignin in einer reinen und wenig veränderten Form zu $\frac{2}{3}$ aus dem Holz isolieren kann. Diese Methode gestattet nicht, das Lignin völlig zu isolieren, da ein Teil des Restes mit Abbauprodukten von Kohlenhydraten unter Bildung unlöslicher Verbindungen reagieren kann. Auf das isolierte Lignin wird durch Dioxan-Salzsäure selbst bei längerer Behandlung kein merkbarer Einfluß ausgeübt.

b) Die Herstellung einer größeren Menge Lignin, das für alle folgenden Versuche verwendet wurde, erfolgte durch 24stündige Extraktion mit dem gleichen Lösungsmittel. Man erhielt so 13 Proz. des Holzes (Trockensubstanz) als helles, leicht lösliches Lignin folgender Zusammensetzung:

Asche	0,08 Proz.
OCH ₃	13,2 Proz.
O	30,24 Proz.
C	64,30 Proz.
H	5,46 Proz.
O/C atomar	0,35.

Dieses Lignin wurde nicht mit Schwefelsäure behandelt. Dies ist für die kolloidchemischen Eigenschaften des Lignins von Bedeutung.

2. Es wurden Dispergierungsversuche mit Ligninen, die verschieden stark oxydiert oder verschieden lange mit siedender, 4proz. Schwefelsäure behandelt worden waren, angestellt. Dabei wurde folgendes festgestellt:

a) Unbehandeltes Lignin dispergiert in wässriger Lösung bei einem p_H von 6,5.

b) Die oxydierten Lignine dispergieren bei einem um so tieferen p_H , je höher der Oxydationsgrad ist. Ein Lignin, das während der Oxydation 6,80 MAT O pro Gramm aufgenommen hat, dispergiert bereits bei einem p_H von 4,5.

c) Die Schwefelsäurebehandlung verschiebt die Dispergierung in das alkalische Reaktionbereich, z. B. bei 5stündiger Einwirkung der Schwefelsäure bis $p_H = 10,5$.

3. a) Die Oxydationsgeschwindigkeit von in verdünnter Natronlauge gelösten Ligninen, die verschieden lange Zeit mit 4proz. Schwefelsäure behandelt worden waren, wurde studiert. Die Messungen erfolgten in reiner Sauerstoff-

atmosphäre bei einem Druck von 720 mm Hg und einer Temperatur von 20° C. Nach 28 Tagen hatten die Lignine 9 bis 10 MAT O pro Gramm gebunden. Die Oxydationskurven stellen bei logarithmischer Darstellung Gerade dar. Wenn die Sauerstoffaufnahme 6—7 MAT erreicht hat, zeigen sich plötzliche Abnahmen der Steigungen. Dies ist eventuell darauf zurückzuführen, daß von diesem Moment an nur noch die inneren Oberflächen der Ligninzellen mit dem Sauerstoff reagieren.

b) Es wurden drei Lignine verschiedenen Oxydationsgrades hergestellt, die nach Elektrodialyse folgende Eigenschaften besitzen:

Aufgenommene				
MAT O/g Lig.	0,00	1,94	3,90	6,80
O/C atomar	0,35	0,37	0,39	0,41
Mäq. NaOH/g Lig. bis				
$p_H = 7,0$	0,88	1,19	1,49	1,95

Sauerstoffaufnahme und Zunahme der Titrationsazidität gehen proportional. Nicht elektrodialysierte Lignine besitzen eine noch höhere Titrationsazidität, wahrscheinlich wegen der Abspaltung niedermolekularer Säuren während der Oxydation und deren Mitbestimmung.

4. a) Es wurde die Adsorption oxydierter Lignine aus wässrigen Lösungen von $p_H = 7$ an Aluminiumoxyd studiert. Die Sorption steigt schwach mit dem Oxydationsgrad des Lignins, nimmt jedoch bei Präparaten mit einer Sauerstoffaufnahme von mehr als 7 MAT Sauerstoff pro Gramm Lignin nicht weiter zu. Dies beweist, daß die weitere Oxydation über 7 MAT hinaus nur noch die inneren Oberflächen angreift.

b) Das Wasserbindungsvermögen der Lignine nimmt mit ihrem Oxydationsgrad zu.

5. Die Sorption des Lignins an Aluminiumoxyd wurde auch aus Dioxanlösungen untersucht. Überraschenderweise konnten bis 30 Proz. des Lignins in Form ätherlöslicher Verbindungen durch Eluierung mit Dioxan und Methanol erhalten werden. Diese Substanzen kondensieren jedoch rasch wieder zu ätherunlöslichen Verbindungen. 10 Proz. des Lignins erscheinen von Anfang an im Eluat als ätherunlöslich. Es werden 60 Proz. des Lignins vom Aluminiumoxyd fest adsorbiert. An der Al₂O₃-Grenzfläche findet unter den Versuchsbedingungen eine gewisse Spaltung des ursprünglichen Lignins statt.

6. Die Dialysekoeffizienten der verschieden behandelten Lignine wurden in Lösungen von Dioxan und verdünnter Natronlauge bestimmt. Die Messungen wurden mit Cellar-, „Grob“-Membranen durchgeführt. Die Apparatur unterscheidet sich in einigen Punkten von den bisher üblichen Konstruktionen (Brintzinger,

Jander, Spandau). Die Mizellgewichte stimmen für die Lösungen in Dioxan und in verdünnter Natronlauge für die gleichen Präparate gut überein. Im Dioxan sind die verschiedenen Ligninsole praktisch monodispers, ebenso in verdünnter Natronlauge. In letzterer depolymerisieren sich jedoch die oxydierten Lignine allmählich.

Das unbehandelte Lignin hat ein Mizellgewicht von 2300. Die Behandlung mit Schwefelsäure und die Oxydation bedingen eine Erhöhung der Mizellgewichte auf ungefähr das Doppelte. Die durch fraktionierte Extraktion erhaltenen Ligninpräparate besitzen voneinander wenig verschiedene Mizellgewichte.

Diese Messungen lassen vermuten, daß die Ligninteilchen in Lösung als Mononen vorliegen, die nur durch Sprengung von Hauptvalenzen weiter abgebaut werden können.

7. An Hand des gesamten Untersuchungsmaterials wurden die Innendispersität des Lignins und die durch Schwefelsäure hervorgerufenen Veränderungen diskutiert.

* * *

Zum Schluß ist es mir ein Bedürfnis, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Pallmann, für sein Wohlwollen mir gegenüber aufrichtig zu danken. Seine wertvollen Ratschläge und sein reges Interesse am Fortgang der Untersuchungen waren mir eine ständige Hilfe.

Schrifttum.

1. H. Bailey, Paper Trade J. 111, 27 (1940).
2. V. Boyer, Rev. prod. chim. Actual. sci. réun. 45, 121, 138 (1942).
3. F. E. Brauns, Paper Trade J. 111, 33 (1940).
4. H. Brintzinger, Z. anorg. allg. Chem. 168, 145 (1937).
5. H. Brintzinger, Kolloid-Z. 66, 183 (1933).
6. E. Crepaz, Kunststoffe 31, 45 (1941).
7. DRP. 581 806 (1932).
8. E. Eichenberger, Schweiz. Z. f. Forstwesen 12 (1941).
9. H. Erbring und H. Peter, Kolloid-Z. 96, 70 (1941).
10. H. Erdtmann, Svensk Pappers-Tidning 94, 243 (1941).
11. K. Freudenberg, Holz als Roh- u. Werkstoff 1, 280 (1937/38).
12. K. Freudenberg, Mitteilungen über Lignin. Meist in den Berichten der Dtsch. chem. Ges.
13. K. Freudenberg, Tannin—Cellulose—Lignin (Berlin 1933).
14. J. Gahlbaeck, Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 27, 368 (1942).
15. E. Hägglund, Holzchemie (Leipzig 1939).
16. H. Hamdi, Kolloid-Beih. 54, 554 (1943).
17. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VII (Berlin 1938), 310.
18. O. L. Heinen, Diss. (München 1937).
19. W. B. Hewson, J. L. Mac Carthy und H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. 63, 3041 (1941).
20. H. Hibbert, Paper Trade J. 113, 35 (1941).
21. Th. Hoepner, Kolloid-Z. 94, 98 (1941).
22. Th. Hoepner, Kolloid-Z. 96, 96 (1941).
23. I. G. Farben, Chem. Centralbl. 1941 II, 121.
24. R. Jodl, Brennstoffchemie 23, 163, 178 (1942).
25. R. Jodl, Brennstoffchemie 23, 259 (1942).
26. G. Jander und H. Spandau, Z. physik. Chem. 185, 325 (1939).
27. G. Jander und H. Spandau, Z. physik. Chem. 185, 362 (1939).
28. E. Junker, Kolloid-Z. 95, 213 (1941).
29. A. Kiesel und N. Semiganowsky, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 333 (1927).
30. K. H. Meyer und H. Mark, Hochpolymere Chemie Bd. II, 2. Aufl. (Leipzig 1940).
31. N. I. Nikitin und I. M. Orlova, Ber. Dtsch. chem. Ges. 69, 2434 (1936).
32. H. Pallmann, Tierwelt 6 (1936).
33. H. Pallmann, Kolloid-Z. 101, 72 (1942).
34. K. Refle, Chemiker-Ztg. 65, 264 (1941).
35. K. Refle, Fette u. Seifen 48, 621 (1941).
36. F. Scheffer, Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 27, 23 (1942).
37. J. Sedletzky und B. Brunowsky, Kolloid-Z. 73, 90 (1935).
38. H. Spandau und W. Gross, Ber. Dtsch. chem. Ges. 74, 362 (1941).
39. U. Springer, Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde Abt. A 11, 313 (1928).
40. K. Schwabe und L. Hasner, Cellulosechem. 20, 61 (1942).
41. H. Vogel, Die Sulfitzellstoffablaugung und ihre Verwertung (Stuttgart 1939).