

Zur Kenntniss des Lignins.

I. Mittheilung.

Von

Dr. Gerhard Lange,

Assistent am physiol.-chem. Institut zu Strassburg i. E.

(Der Redaction zugegangen am 21. Mai 1889.)

Die die feste Holzmasse bildenden Substanzen sind schon seit langer Zeit Gegenstand der Untersuchung gewesen, ohne dass es jedoch gelungen wäre, einheitliche Resultate zu erzielen; denn die Angaben und Ansichten über die chemische Zusammensetzung der organischen Bestandtheile der Hölzer, über die Natur der inkrustirenden Substanzen weichen sehr von einander ab.

Payen¹⁾ giebt bereits 1839 an, dass die Cellulose 44%, das Holz aber 10% mehr Kohlenstoff enthalte. Die Substanz, welche in den Zell- und Gefässwandungen abgelagert ist, diese verdickt, nannte er «inkrustirende Materie»; sie lasse sich mit Salpetersäure ausziehen. Es gelang ihm nicht, diese «Materie» rein zu erhalten, und er sah sie als ein Gemenge von vier verschiedenen Körpern an.

F. Schulze²⁾ behandelte das Holz ebenfalls mit Salpetersäure, sowie mit einem Gemisch verdünnter Salpetersäure und chlorsauren Kali's. Dieser Forscher führte die Bezeichnung «Lignin» ein, gab diesem Körper die empirische For-

¹⁾ Compt. rend., Bd. 8, S. 51; Bd. 48, S. 210.

²⁾ Chem. Centralblatt, 1857, S. 321; Jahresberichte der Chemie, 1857, S. 491.

mel $C_{38}H_{24}O_{20}$ und betrachtete die inkrustirende Substanz als «einen» reinen Stoff.

Fremy¹⁾ bestreitet das Vorhandensein inkrustirender Substanzen, behauptet dagegen die Existenz verschiedener Holzfaserstoffe, als Vasculose, Paracellulose, Fibrose, welche ein verschiedenes Löslichkeitsverhältniss besitzen sollen.

E. Fremy und Terreil²⁾ unterscheiden drei wesentliche Bestandtheile der Holzmasse: «Holzcuticula», welche die Hautschicht der Zellen und Gefässe derselben bilden; inkrustirende Substanz Payen's; Cellulosesubstanz.

J. Erdmann³⁾ sucht in einer Untersuchung über die Concretionen in den Birnen nachzuweisen, dass die inkrustirende Materie Payen's als eine bestimmte chemische Verbindung aufzufassen sei; in einer weiteren Arbeit über das Holz von Pinus abies spricht er dieselbe Ansicht wie Schulze aus und drückt die Zusammensetzung des mit verschiedenen Lösungsmitteln gereinigten Tannenholzes, das er «Glycolignose» nennt, durch die Formel $C_{30}H_{46}O_{21}$ aus.

Bente⁴⁾ nahm die Arbeit J. Erdmann's wieder auf, bestätigte die Zusammensetzung der «Glycolignose», erhielt aber im Uebrigen Resultate, wonach er bezweifeln zu müssen glaubte, dass dieselbe als chemische Verbindung aufzufassen sei.

Thomsen⁵⁾ fand, dass sich durch geeignete Behandlung mit Natronlauge vom spec. Gew. = 1,10 aus dem Holz der verschiedenartigsten Laubbäume wechselnde, aber meist beträchtliche Quantitäten einer mit der Cellulose isomeren rein weissen Substanz ausziehen lassen. Er gab dieser den Namen «Holzgummi»; hielt dasselbe für identisch mit dem von Poumarède und Figuier⁶⁾ aus Pappel- und Buchenholz dargestellten Pectin, reiht es den Kohlenhydraten ein und

¹⁾ Compt. rend., Bd. 48, S. 202, 862.

²⁾ Bull. d. l. Soc. Chim., 1868, S. 436.

³⁾ Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. 138, S. 1, Suppl.-Bd. 5, S. 223.

⁴⁾ Berl. Ber., 1875, S. 476.

⁵⁾ Journ. f. pract. Chemie, Neue Folge, 19, 1879, S. 146.

⁶⁾ Journ. f. pract. Chemie, Bd. 42, S. 25; Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. 64, S. 387.

kommt zu dem Schluss, dass es ein Bestandtheil der inkrustirenden Materie und letztere keinesfalls ein homogener Körper sei.

Aus den Ergebnissen der vorerwähnten Untersuchungen geht hervor, dass die verholzende Substanz keineswegs von constanter Zusammensetzung sein kann. Schon allein die Thatsache, dass sich aus dem Holz durch auf einander folgende Behandlung mit den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Säuren, Alkalien, Salzen, Alkohol, Aether, Wasser und so weiter, verschiedene Stoffe in variablen Quantitäten erhalten lassen, spricht dafür; dass aber so sehr von einander abweichende Ansichten über die Natur der inkrustirenden Materie existiren, liegt jedenfalls zum grössten Theil daran, dass die verschiedenen Forscher so überaus kräftig wirkende und tief eingreifende Mittel, wie beispielsweise die Salpetersäure oder diese und chlorsaures Kalium zusammen, angewandt haben. Dass dadurch die Holzbestandtheile, selbst die Cellulose, mannigfach verändert werden, unterliegt doch wohl keinem Zweifel. Es ist das aber nicht hinreichend beachtet worden.

Das Holzgummi kann in der Form, wie man es nach Thomsen's Angaben erhält, nicht im Holz vorkommen; sonst würde man in der Lage sein, dasselbe mittelst Wasser zu extrahiren, da es darin nicht unlöslich ist. Nun lassen sich aber aus dem Holze mit Wasser niemals auch nur die geringsten Spuren dieses Körpers erhalten; es muss derselbe demnach durch die Einwirkung kalter Natronlauge erst aus einem anderen durch vielleicht nur geringe Umwandlung gebildet werden.

v. Höhnel¹⁾ behandelte Querschnitte beliebiger Korksorten mit concentrirter Kalilauge, constatirte mit Hülfe des Mikroskopes, dass beim Erwärmen und späteren Kochen eine Trennung in den Schichten vor sich geht. Zunächst entstehe eine Quellung; später trete eine « zerkörnelt oder gestrichelt,

¹⁾ Sitzungsber. d. k. Akad. der Wissenschaften, 1877, 1. Abth., Nov.-Heft.

meistens ochergelbe Masse» theilweise aus der Membran heraus und bilde alsdann eigenthümliche Ballen, welche sich mit Wasser fortschwemmen liessen, während die Membranhüllen, Cellulose, wohlerhalten zurückblieben. Chemisch hat v. Höhnel diesen auffallenden Vorgang nicht untersucht.

Hoppe-Seyler hat diese Versuche, die Cellulose durch Kochen des Holzes mit concentrirter Kalilauge von den verholzenden Substanzen zu trennen, wiederholt und spricht in Folge dieses Abspaltungsprocesses, welcher gewissermassen einer Verseifung zu vergleichen wäre, die Ansicht aus¹⁾, dass das Lignin, der Körper, welcher nach Behandlung der Hölzer mit den verschiedensten Lösungsmitteln zurückbleibt, anzusehen sei als Aether, wahrscheinlich der Cellulose und der Ligninsäuren.

Auf Veranlassung des Herrn Professor F. Hoppe-Seyler habe ich das Studium der inkrustirenden Substanzen wieder aufgenommen und speciell das Lignin des Buchen- und Eichenholzes untersucht.

Darstellung des Lignins.

Je 500 gr. rindenfreien fein geraspelten gehörig ausgetrockneten Holzes wurden unter häufigem Umrühren 24 Stunden mit destillirtem Wasser stehen gelassen, dann abgepresst und nachgewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr gefärbt war. Die Holzspähne wurden darauf mit einer fünfprocentigen Salzsäure einen Tag lang in der Kälte behandelt, die Masse sodann bis zur völligen Entfernung der Säure, resp. jeder Halogenreaction mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nun wurde nach einander mit Alkohol und Aether extrahirt. Sowohl diese Flüssigkeiten, wie der erste Wasserauszug waren mehr oder weniger braun gefärbt, wurden indess nicht weiter untersucht. Es wurde so lange mit Alkohol beziehungsweise Aether nachgespült, bis beide farblos blieben. Den an der Luft getrockneten Rückstand behandelte ich nun nach dem Vorgange Thomsen's (s. oben) mit Ammoniakwasser. Nach

¹⁾ Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. XIII, S. 84.

24stündigem Stehen wurde abgesaugt und dann mit Wasser gewaschen, bis jede Ammoniakreaction verschwunden war. Zu dem noch feuchten Rest setzte ich Natronlauge vom specifischen Gewicht 1,10, liess diese etwa 36 Stunden einwirken, goss die alkalische Flüssigkeit ab und behandelte dieselbe Holzportion zu wiederholten Malen mit frischer Lauge, um gewiss zu sein, dass das vorhandene Holzgummi vollständig extrahirt wurde. Die letzten Laugenmengen gaben weder mit Säure noch mit Alkohol auch nur den geringsten Niederschlag; der Rückstand durfte also als holzgummifrei angesehen werden. Nachdem durch Abpressen und gehöriges Auswaschen die Natronlauge völlig entfernt, der Rückstand nochmals mit verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether behandelt und dann längere Zeit getrocknet worden war, lag die der weiteren Untersuchung zu unterwerfende Substanz vor. Sie unterscheidet sich dem äusseren Ansehen nach nur durch ihre bedeutend hellere Farbe von dem Ausgangsproducte, ist unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln; in Kupferoxydammoniak lösen sich kaum erkennbare Spuren von Cellulose, was wohl schon als ein Beweis dafür angesehen werden dürfte, dass ein Körper vorliegt, dessen wesentlicher Bestandtheil, eben die Cellulose, chemisch gebunden ist.

Nachdem auf die beschriebene Art und Weise grössere Mengen «Lignin» erhalten worden waren, wurde behufs Abspaltung der Cellulose von der noch vorhandenen «inkrustirenden Materie» zur Schmelze mit Aetzalkalien geschritten. Da diese Procedur bei beiden Ligninsorten, aus Eichen- und Buchenholz erhalten, in gleicher Weise ausgeführt wurde, so genügt eine einmalige Beschreibung derselben um so mehr, weil die durch das Schmelzen hervorgerufenen Erscheinungen bei beiden Holzarten identisch sind.

Ausführung des Schmelzens.

Je 20—25 gr. der gereinigten Holzspähne wurden mit dem 4—5fachen Gewicht reinen Aetzalkalis in eine tubulirte Retorte gebracht und mit etwa 20—25 cbcm. destillirten

Wassers versetzt. Der fein ausgezogene Hals der geräumigen, ziemlich steilen Retorte wurde mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung gesetzt; dem Kühler wurde eine Vorlage angefügt. Die Retorte wurde vorsichtig im Oelbade erhitzt und die Temperatur dieses Bades durch ein Thermometer, dessen Kugel sich in gleicher Höhe mit dem Boden der Retorte und ihm möglichst nahe befand, gemessen. Nach mehrfachen Schmelzungen fand sich, dass ein längeres Erhitzen auf 185° stets hinreichte, um das Lignin zu spalten. Diese Temperatur wurde daher nie überschritten. Da, wie Hoppe-Seyler (s. oben) nachgewiesen hat, die Cellulose durch Schmelzen mit dem stärksten Alkali selbst bis zu 200° nicht angegriffen wird, so konnte ich sicher sein, dass die neben der Cellulose durch die Schmelzung bis zu 185° erhaltenen Substanzen nicht etwa durch Angreifung und Zersetzung jener entstanden waren. Ich möchte hier zugleich bemerken, dass eine Gasentwicklung bei dem hier geschilderten Prozesse nie stattfand.

Zwischen 140 und 150° trat unter lebhaftem Aufschäumen das Sieden ein. Es ist unbedingt geboten, das weitere Erhitzen sehr vorsichtig vorzunehmen und die Temperatur sehr allmählig zu steigern, damit der Retorteninhalt nicht überschäumt und übersteigt. Die anfänglich gelb gefärbte Masse bräunt sich nach und nach. Nachdem die Temperatur von 180° erreicht ist und das Erhitzen etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden fortgesetzt worden, hört das lebhafte Aufwallen auf; die Massen in der Retorte fallen zusammen, die noch feinblasige Oberfläche glättet sich nach und nach; und der Retorteninhalt trocknet schliesslich ein. Das Erhitzen wird nun inhibirt und die Retorte aus dem Oelbade entfernt.

Im Rohre des Kühlers bemerkt man einen geringfügigen amorphen weissen Beschlag; das in der Vorlage gesammelte Destillat enthält an seiner Oberfläche ebenfalls noch Bestandtheile dieses weissen Körpers, besitzt selbst einen penetranten ammoniakalischen Geruch und reagirt alkalisch. Diese Producte finden weiter unten noch Erwähnung.

Um beim Lösen und weiteren Behandeln des gänzlich abgekühlten und erstarrten Retorteninhaltes einen unangenehm grossen Ueberschuss von Flüssigkeit zu vermeiden, ist es zweckmässig, die Masse sich nur bis auf etwa 75—80° abkühlen zu lassen, die Schmelze alsdann mit wenig heissem Wasser zu versetzen und sie in ein Becherglas zu spülen. Nach dem Erkalten filtrirt man über Glaswolle oder geglühten Asbest, trennt so die bereits ausgefallene Cellulose von der alkalischen Lösung und setzt zu dieser nach und nach verdünnte Schwefelsäure (1 Volumen concentrirte Säure auf 10 Volumina Wasser) hinzu bis zur sauren Reaction. Es entsteht ein feinflockiger gelbbrauner Niederschlag, durchsetzt mit Cellulosetheilchen, welche noch in Lösung suspendirt geblieben waren. Um die feinvertheilte Cellulose vollends zu entfernen, wird die Flüssigkeit durch vorsichtigen allmählichen Zusatz sehr verdünnter Natronlauge schwach alkalisch gemacht und so der flockig-schwammige Niederschlag wieder gelöst, während die Cellulosetheilchen ungelöst zurückbleiben. Nun wird filtrirt, mit etwas Wasser nachgewaschen und im Filtrat durch erneuten Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure (1 : 10) der Niederschlag wieder hervorgerufen. Beim nochmaligen Lösen in verdünnter Alkalilauge und folgendem Filtriren hinterbleibt kein Rückstand. Beim Eintritt der sauren Reaction ist stets ein Geruch nach organischen Säuren deutlich wahrnehmbar.

Nachdem der Niederschlag sich zu Flocken zusammengeballt und am Boden des Gefässes abgesetzt hat, giesst man die überstehende Flüssigkeit, welche schwach gelblich gefärbt ist, ab, decantirt mit destillirtem Wasser und vereinigt die ersten Flüssigkeitsmengen. Diese enthalten verschiedene Producte, auf die ich noch zurückkommen werde.

Nach längerem Decantiren wird der Niederschlag auf dem Filter gesammelt, mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat auf Zusatz von Bariumchlorid nicht mehr die geringste Trübung entsteht. Die dick-schwammige Masse wird dann vorsichtig vom Filter entfernt, in eine Porzellanschale gebracht und

auf dem Wasserbade getrocknet. Die voluminöse Substanz sintert schnell zusammen und bildet bald einen Kuchen, der zerrieben ein feinkörniges Pulver giebt, welches, nochmals auf dem Wasserbade erhitzt, schliesslich feinstaubend wird. Die so erhaltenen Producte werden wieder mit Wasser aufgenommen, um die letzten Spuren Schwefelsäure und Alkalisulfat, welche der schwammig-voluminösen Form des Filterrückstandes halber in demselben haften geblieben sein könnten, zu entfernen. Ist das erreicht, wird wieder auf dem Wasserbade getrocknet. Die so erhaltenen Körper bestehen aus hellbraunen, leicht staubenden, amorphen Pulvern, welche selbst unter dem Mikroskop homogen erscheinen.

Bevor ich mich des Weiteren über die Eigenschaften dieser Substanzen auslasse, möchte ich einer Erscheinung Erwähnung thun, welche sich stets beim Filtriren des nach dem ersten Ansäuern wieder in Alkali gelösten und sodann von Neuem ausgefallten Niederschlages, bei beiden Holzarten, einstellte. Das aus gutem ligninfreien¹⁾ Filtrirpapier bestehende Filter nahm allemal eine schön rosenrothe Färbung an. Auf Befeuchten des gefärbten Papiers mit Alkalien und Ammoniakwasser bräunte sich dasselbe; während nach neuerlichem Ansäuern die rosenrothe Färbung wieder auftrat.

Trotz vielfacher Versuche, das färbende Agens zu fassen, ist mir dies bis jetzt nicht gelungen. Sind die Niederschläge nach gehörigem Auswaschen einmal getrocknet, so erscheint die Färbung nicht wieder, auch wenn jene in Alkali wieder gelöst und dann von Neuem ausgefällt werden. Es ist nicht zu bezweifeln, dass der Farbstoff nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist.

Die braunen Substanzen wurden zunächst der Elementaranalyse unterworfen; sie waren stickstofffrei.

¹⁾ Das Auftreten der rosenrothen Färbung veranlasste mich, das angewandte Filtrirpapier mit Anilinschwefelsäure und Phloroglucin, Resorcin und concentrirter Salzsäure auf einen etwaigen Ligningehalt zu prüfen. Die bekannten Farbenercheinungen traten indess nie ein.

Substanz aus «Buchenholz» erhalten:

- I. 0,2447 gr. bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,5519 gr. CO₂ und 0,1172 gr. H₂O, entsprechend 0,1505 gr. C und 0,01302 gr. H.
 II. 0,1856 gr. bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,4171 gr. CO₂ und 0,0910 gr. H₂O, entsprechend 0,11375 gr. C und 0,01011 gr. H.

Gefunden: I. C = 61,50%; H = 5,32%.
 II. C = 61,28%; H = 5,44%.

Substanz aus «Eichenholz» erhalten:

- I. 0,2146 gr. bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,4783 gr. CO₂ und 0,1054 gr. H₂O, entsprechend 0,1304 gr. C und 0,0117 gr. H.
 II. 0,1802 gr. bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,4026 gr. CO₂ und 0,0876 gr. H₂O, entsprechend 0,1098 gr. C und 0,00973 gr. H.

Gefunden: I. C = 60,78%; H = 5,45%.
 II. C = 60,93%; H = 5,40%.

Beide Producte, das aus Buchen- und das aus Eichenholz, erwiesen sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften als identisch. Sie sind leicht löslich in Alkalien, in Ammoniak, unlöslich in Wasser, so gut wie unlöslich in Aether. Während sie sich bei länger andauerndem Erhitzen bis auf 105° nicht verändern, nimmt ihr Gewicht bei höherem Erhitzen stetig ab; bis sie schliesslich unter lebhaftem Aufwallen verkohlen, ohne vorher zu schmelzen. Sie gehen mit Calcium und Baryum wenig charakteristische Verbindungen ein, die, unlöslich in Wasser, durch Kohlensäure nicht zerlegbar sind, stets verschiedene Basicität zeigen, so dass das Molekulargewicht auf diesem Wege nicht bestimmbar sein dürfte. Bezüglich ihrer Löslichkeit in Alkohol verhalten sie sich völlig übereinstimmend. Kalter absoluter Alkohol löst beträchtliche Quantitäten der braunen Substanzen; man extrahirt so lange damit, bis derselbe schliesslich farblos bleibt, nichts mehr aufnimmt. Destillirt man den Alkohol fast ganz ab und dampft den Rest auf dem Wasserbade in einer Schale ein, so erstarrt die dickflüssige klebrige Masse schliesslich zu einem braunen Kuchen.

Aus den rothbraun gefärbten alkoholischen Mutterlaugen ist durch einen erheblichen Ueberschuss von Aether ein gelblichbrauner flockiger Niederschlag fällbar; ebenso

durch Wasser, Salzlösungen etc. Da Aether sich als Fällungsmittel am besten bewährte, der entstandene Niederschlag sich dabei schnell und leicht absetzte, so bediente ich mich stets dieses Mittels. Die alkoholischen Lösungen wurden filtrirt, der Alkohol bis auf ein möglichst kleines Volumen abdestillirt, nun durch Aether gefällt und der Niederschlag schnell filtrirt; mit Aether gehörig ausgewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet. Bei den letzteren Manipulationen bräunte sich der Niederschlag an seiner dem Einflusse der Luft ausgesetzten Oberfläche; vielleicht in Folge einer Oxydation. Der getrocknete Niederschlag wurde zerrieben und stellte so ein hellbraunes Pulver mit all' den für das I. Product angegebenen Eigenschaften dar.

Die Elementaranalysen der sämmtlich bei 100° getrockneten Producte ergaben folgende Werthe:

Aus «Buchenholz» erhaltene Substanz:

- I. 0,1404 gr. lieferten 0,3166 gr. CO₂ und 0,0716 gr. H₂O, entsprechend 0,08634 gr. C und 0,00795 gr. H.
 II. 0,1565 gr. lieferten 0,3527 gr. CO₂ und 0,0754 gr. H₂O, entsprechend 0,0962 gr. C und 0,0084 gr. H.

Gefunden: I. C = 61,49%; H = 5,66%.
 II. C = 61,46%; H = 5,34%.

Aus «Eichenholz» dargestellte Substanz:

- I. 0,1400 gr. lieferten 0,3170 gr. CO₂ und 0,0696 gr. H₂O, entsprechend 0,0864 gr. C und 0,00773 gr. H.
 II. 0,1601 gr. lieferten 0,3612 gr. CO₂ und 0,0783 gr. H₂O, entsprechend 0,0985 gr. C und 0,0087 gr. H.

Gefunden: I. C = 61,71%; H = 5,52%.
 II. C = 61,52%; H = 5,43%.

Die aus Buchen- und Eichenholz erhaltenen, in Alkohol löslichen, aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällten Substanzen stimmen also mit einander sowohl hinsichtlich ihrer Eigenschaften, wie ihrer elementaren Zusammensetzung überein.

Die in Alkohol unlöslichen Rückstände, ebenfalls bei 100° getrocknet, ergaben, analysirt, folgende Werthe:

Aus Buchenholz:

- I. 0,1722 gr. gaben 0,3723 gr. CO_2 und 0,0864 gr. H_2O , entsprechend 0,10153 gr. C und 0,0096 gr. H.
 II. 0,1776 gr. gaben 0,3850 gr. CO_2 und 0,0835 gr. H_2O , entsprechend 0,1050 gr. C und 0,00927 gr. H.

Gefunden: I. C = 58,96‰; H = 5,57‰.
 II. C = 59,12‰; H = 5,24‰.

Aus Eichenholz:

- I. 0,2310 gr. gaben 0,4976 gr. CO_2 und 0,1041 gr. H_2O , entsprechend 0,1357 gr. C und 0,01156 gr. H.
 II. 0,1621 gr. gaben 0,3501 gr. CO_2 und 0,0774 gr. H_2O , entsprechend 0,0955 gr. C und 0,0086 gr. H.

Gefunden: I. C = 58,74‰; H = 5,004‰.
 II. C = 58,91‰; H = 5,30‰.

Die Resultate der Analysen beweisen auch hier die Identität der einander entsprechenden Substanzen.

Um den etwaigen oxydirenden Einfluss des Sauerstoffs der Luft beim Schmelzen zu vermeiden, habe ich dasselbe auch ausgeführt, indem ein langsamer Strom reinen trockenen Wasserstoffs durch den Schmelzapparat geleitet und die weiteren Manipulationen, Ansäuern, wieder in Alkali lösen etc., in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen wurden. Die Resultate weichen nun allerdings von den oben erwähnten etwas ab.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

I. Product.

Buchenholz:

1. C = 59,42‰; H = 4,80‰.
 2. C = 59,16‰; H = 4,95‰.

Eichenholz:

- C = 59,49‰; H = 4,93‰.
 C = 59,77‰; H = 4,99‰.

II. Durch Aether aus alkoholischer Lösung gefällte Substanzen.

1. C = 60,79‰; H = 5,10‰. C = 61,26‰; H = 5,21‰.
 2. C = 60,509‰; H = 4,92‰. C = 61,63‰; H = 5,19‰.

III. In Alkohol unlöslicher Rückstand.

1. C = 58,90‰; H = 5,27‰. C = 59,04‰; H = 5,32‰.
 2. C = 59,001‰; H = 5,37‰. C = 58,84‰; H = 5,33‰.

Vergleicht man diese Werthe mit den entsprechenden der Schmelzungsproducte, erhalten ohne Wasserstoffatmosphäre, so fällt vornehmlich der Unterschied des Wasserstoffgehaltes der ersten direct nach der Schmelze erhaltenen Substanzen auf. Es ist dieser Unterschied jedenfalls auf die Anwendung des Wasserstoffstromes zurückzuführen. Bei der weiteren Behandlung, Lösen in Alkohol, Fällen durch Aether u. s. w. steigt der H-Gehalt; darf wohl dem der anderen Substanzen gleich erachtet werden. Was den Kohlenstoffgehalt anlangt, so bleiben die Werthe, gefunden für die in Alkohol unlöslichen Substanzen, einander gleich; hinsichtlich der anderen ist besonders der Unterschied zwischen der Zusammensetzung der Rohproducte ein bedeutender. Durch die Behandlung mit Alkohol und Aether steigt der Kohlenstoffgehalt ebenfalls, wohl in Folge des oxydirenden Einflusses des Sauerstoffs der Luft.

Stellt man nun, der Uebersicht halber, sämtliche gefundenen Werthe zusammen, so darf man wohl, besonders in Anbetracht dessen, dass man es mit überaus unbeständigen, schlecht charakterisirten Körpern zu thun hat, sagen, dass durch das Schmelzen des Lignins neben der Cellulose zwei Ligninsäuren gefunden werden, deren durchschnittlicher Kohlenstoffgehalt sich berechnet für Buchenholz auf 61,00 resp. 58,99%, für Eichenholz auf 61,40 resp. 58,85%, während der Wasserstoffgehalt im Mittel für Buchenholz 5,24 resp. 5,29%, für Eichenholz 5,33 resp. 5,24% beträgt; Zahlen, welche beweisen, dass man aus beiden Holzsorten durch das gleiche Verfahren dieselben Ligninsäuren darstellen kann.

Was nun die Quantitäten anlangt, welche durch das Schmelzen gewonnen wurden, so beläuft sich der Gewinn aus Buchenholz auf etwa 12% Ligninsäuren und 64% Cellulose. Aus Eichenholz wurden 14% der Säuren und 61—63% Cellulose erhalten.

Das Destillat in der Vorlage hatte, wie bereits oben bemerkt, einen intensiv ammoniakalischen Geruch, und reagirte stark alkalisch. Der weisse Beschlag, welcher sich im Rohre des Kühlers abgesetzt und als feine Haut auf der Oberfläche

der Flüssigkeit abgeschieden hatte, erwies sich in Aether löslich und wurde so extrahirt. Der Aether wurde auf ein sehr kleines Volumen abdestillirt. Nach etwa 8—10 Stunden hatte sich ein Gemenge kleiner Krystalle abgeschieden. Ich erhielt dieselben aus beiden Holzarten jedoch in solch' geringer Menge, dass ich zur Zeit noch nicht in der Lage bin, Näheres darüber mitzuthemen.

Die ammoniakalische Flüssigkeit wurde aus einem Kolben über freier Flamme abdestillirt, das Destillat mit verdünnter Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt und das Filtrat mit Platinchlorid versetzt. Der entstandene krystallinische Niederschlag wurde gehörig ausgewaschen und getrocknet. Die Krystalle enthielten kein Krystallwasser. Bei der im Wasserstoffstrom vorgenommenen Schmelze erhielt ich dieselben Producte.

Aus Buchenholz erhalten:

		Gefunden:
1.	0,1386 gr. lieferten 0,0584 gr. Pt.	Pt = 42,13%
2.	0,0894 » » 0,0380 » »	Pt = 42,50%

Aus Eichenholz erhalten:

1.	0,1350 gr. lieferten 0,0584 gr. Pt.	Pt = 43,25%
2.	0,1193 » » 0,0515 » »	Pt = 43,18%

Schmelze im H-Strom vorgenommen:

Aus Buchenholz:

		Gefunden:
1.	0,1727 gr. lieferten 0,0749 gr. Pt.	Pt = 43,36%
2.	0,2465 » » 0,1068 » »	Pt = 43,32%

Aus Eichenholz:

1.	0,1740 gr. lieferten 0,0757 gr. Pt.	Pt = 43,50%
2.	0,1312 » » 0,0566 » »	Pt = 43,14%

Ammoniumplatinchlorid verlangt 44,19% Pt; die gefundenen Werthe betragen daher theilweise gegen 2% weniger. Man darf hier nun wohl folgern, dass das Destillat zum weitest aus grössten Theile aus Ammoniak besteht; beigemischt dürften geringe Mengen höherer Basen sein.

Die von den Niederschlägen abgegossenen resp. abfiltrirten schwefelsauren Lösungen der Schmelzen wurden über freier Flamme zu etwa $\frac{1}{3}$ ihres Volumens abdestillirt. Die

Destillate reagirten stark sauer, reducirten ammoniakalische Silberlösung und wurden mit Calciumcarbonat neutralisirt. Die Lösungen der Calciumsalze wurden eingedampft; ein Theil derselben mit verdünnter Salzsäure angesäuert, und diese Lösungen im Scheidetrichter mit Calciumchlorid geschüttelt. Nach längerem Schütteln schieden sich winzige ölartige Tröpfchen an der Oberfläche aus, welche die Anwesenheit höherer Fettsäuren darlegen. Eine Bestimmung dieser war nicht auszuführen, da die Portionen zu klein waren. Ueberhaupt war die Ausbeute an Fettsäuren nicht gross; so erhielt ich aus 500 gr. Buchenholzlignin nur 0,3000 gr. an Baryumsalzen der Fettsäuren.

Die Calciumsalze wurden in die Baryumsalze übergeführt; dann Baryumbestimmungen ausgeführt.

Aus Buchenholz erhalten:

0,2128 gr. bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,2060 gr. BaSO_4 ,
entsprechend 0,1211 gr. Ba.

Gefunden: 56,90% Ba.

Aus Eichenholz erhalten:

0,1734 gr. bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,1651 gr. BaSO_4 ,
entsprechend 0,09707 gr. Ba.

Gefunden: 55,99% Ba.

Essigsaurer Baryt verlangt 53,72% Ba, ameisensaurer Baryt 60,35% Ba. Danach ist die Annahme gerechtfertigt, dass hier im Wesentlichen diese beiden Salze vorhanden sind. Nach bekannter Methode (Behandlung mit frisch gefälltem Silberoxyd) wurden die Säuren von einander getrennt und das Barytsalz der Essigsäure ziemlich rein erhalten.

Aus Buchenholz erhalten:

0,1501 gr. lieferten 0,1382 gr. BaSO_4 , entsprechend 0,08124 gr. Ba.

Gefunden: 54,12% Ba.

Aus Eichenholz erhalten:

0,1231 gr. lieferten 0,1137 gr. BaSO_4 , entsprechend 0,06685 gr. Ba.

Gefunden: 54,30% Ba.

Nachdem von den schwefelsauren Schmelzrückstandslösungen die organischen Säuren der Fettreihe abdestillirt

worden waren, wurden die ersteren mit grossen Portionen Aether ausgeschüttelt, die Aetherextracte vereinigt und der Aether dann gänzlich abdestillirt. Es hinterblieb eine braun gefärbte harzige Masse, welche schwach sauer reagirte. Diese wurde mit Wasser behandelt, bis das Wasser nicht mehr gefärbt war; der Wasserauszug in einen Scheidetrichter gebracht, mit Natriumcarbonat neutralisirt, und dann mehrere Male mit Aether geschüttelt: Auszug I. Nach Abtrennung der Aethers wurde schnell mit Essigsäure angesäuert, und wieder mit Aether extrahirt: Auszug II.

Auszug I. Der Aether wurde grösstentheils abdestillirt. Nach dem Verdunsten resultirten kleine Krystalle, die in Wasser löslich waren. Mit Alkalien behandelt, bräunte sich die wässerige Lösung. Auf Zusatz von kleinen Mengen Eisenchloridlösung färbte sie sich dunkelgrün; setzte man sodann einen Tropfen Natriumcarbonat hinzu, so verwandelte sich das Grün in ein dunkles Roth. Silberlösung wurde schon bei längerem Stehen (in der Kälte) reducirt. Alle Orthooxyverbindungen reagiren mit Eisenchlorid und Natriumcarbonat wie die vorliegende Lösung; die Reduction der Silberlösung aber wies auf «Brenzcatechin» hin.

Auszug II. Nachdem der Aether abdestillirt und verdunstet war, fanden sich nadelförmige Krystalle vor, die in Wasser ziemlich löslich waren. Auf Zusatz von Eisenchlorid erhielt ich Blaufärbung; nach Zusatz von Sodalösung färbte sich die sauer reagirende Lösung blau, welche Farbe sich allmählig in Roth umwandelte. Neutralisirte ich die saure Lösung mit Calciumcarbonat, so gab dieselbe mit frisch dargestellter Eisenvitriollösung eine dunkelblaue Färbung. Diese Reactionen sprechen für «Protocatechusäure». Ich versuchte auch, diese Säure rein darzustellen, fand aber den Schmelzpunkt um einige Grade zu niedrig. Die Analyse der dargestellten Baryumverbindung ergab indessen ein befriedigendes Resultat.

Die wässerige essigsäure Flüssigkeit, von welcher die Aetherauszüge I und II abgetrennt worden waren, enthielt

noch Oxalsäure; ich erhielt mit Calciumchlorid einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk, sowie die Säure selbst in ihrer charakteristischen Krystallform.

Bei der Einwirkung schmelzenden Alkalis auf Buchen- und Eichenholzlignin erhält man also:

Cellulose; aus jeder Ligninart je 2 Ligninsäuren, deren Unterschiede hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung und ihres chemischen Verhaltens oben angegeben sind; ferner Ameisensäure, Essigsäure, deutliche nachweisbare Spuren höherer organischer Säuren; Protocatechusäure, Brenzcatechin, Ammoniak und Spuren höherer Basen, sowie einen weissen krystallinischen Körper in sehr geringen Mengen, welcher noch näher zu untersuchen ist.

Ich hoffe, demnächst weitere Mittheilungen über das Tannenholzlignin und über Versuche, die chemische Constitution der Ligninsäuren zu ermitteln, machen zu können.
