

## Zeitschriftenreferate

**Saka, S.; Thomas, R. J.; Gratzl, J. S.:** Lignin distribution in soda-oxygen and kraft fibers as determined by conventional electron microscopy. (Ligninverteilung in Soda-Oxygen- und Kraft-Zellstoff-Fasern im konventionellen Elektronenmikroskop). Wood and Fiber Bd. 11 (1979) No. 2, S. 99–108; 18 Abb., 1 Tab.

Für die Sichtbarmachung topochemischer Vorgänge in der Zellwand während des Holzaufschlusses bietet sich die konventionelle Elektronenmikroskopie, die Elektronenmikroskopie gekoppelt mit der Röntgenstrahl-Analyse (SEM-EDXA), die Elektronenmikroskopie-Kohlenabdruck-Methode und die UV-Mikrospektrophotometrie an. In dieser Arbeit wurde die Entfernung des Lignins aus Zellwänden von *Pinus taeda* L. Fasern beim Alkali-Sauerstoff- und beim Kraft-Aufschlußverfahren elektronenmikroskopisch nach der  $\text{KMnO}_4$ -Färbetechnik und nach der Kohlenabdrucktechnik untersucht. Die ultradünnen Mikroschnitte (700 Å) von mit 2%  $\text{KMnO}_4$  vorbehandelten Holzproben zeigen bekanntlich in ligninreichen Bereichen der Zellwand eine dunkle Färbung, weil das „elektronendichte“  $\text{KMnO}_4$  ein spezifisches Reagenz für Lignin ist. Die Kohlenabdrucktechnik beruht darauf, daß die in dem Matrix eingebetteten Mikrofibrillen der Kohlenhydrate im Verlaufe der Delignifizierung freigelegt und durch die genannte Technik sichtbar gemacht werden. Mit beiden Verfahren konnte übereinstimmend gezeigt werden, daß die Zugänglichkeit des Lignins in der Zellwand und die Art des chemischen Abbaus bei der Delignifizierung eine Rolle spielt. Beim zweistufigen alkalischen Sauerstoffaufschluß werden die mechanisch getrennten Fasern dem Sauerstoff ausgesetzt. Daher sind die äußeren Schichten der Fasern mehr delignifiziert als die inneren. Beim Kraft-Verfahren hingegen kann die Aufschlußlösung nur vom Lumen her in die Zellwand diffundieren. Aus diesem Grunde wird die Mittellamelle und die Primärwand weniger delignifiziert als die Sekundärwand zum Lumen hin. Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den Resultaten der früher angewandten SEM-EDXA-Technik.

O. Faix

**Funakoshi, H.; Shiraiishi, N.; Norimoto, M.; Aoki, T.; Hayashi, H.; Yokota, T.:** Studies on the thermoplasticization of wood (Untersuchungen über die Thermoplastifizierung von Holz). Holzforschung Bd. 33 (1979) No. 5, S. 159–166; 12 Abb., 3 Tab.

Zunehmender Feuchtigkeitsgehalt im hygrokopischen Bereich bewirkt eine Erniedrigung der Erweichungstemperaturen von Holz; allerdings ist der Einfluß auf die einzelnen Holzkomponenten sehr unterschiedlich. Während sorptiv-gebundenes Wasser die Thermoplastifizierung von Lignin und Hemicellulose wesentlich begünstigt, wird die kristallin-strukturierte Cellulose praktisch nicht beeinflusst. Deshalb dürften chemische Prozesse, welche die Bindungen zwischen den Holzkomponenten verändern und die Kristallinität der Cellulose reduzieren, das thermoplastische Verhalten des Holzes stark verändern. In dieser Arbeit wird die Thermoplastifizierung unbehandelten und chemisch modifizierten Holzmehles mit folgenden Methoden untersucht: 1. Messung der Stauchung unter konstanter Druckbelastung und ansteigender Temperatur, 2. Messung der dielektrischen Relaxation, 3. Untersuchung mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop. Als Untersuchungsmaterial dient Mehl vom Splintholz der *Betula maximowicziana*. Ein Teil wird im DMF-Pyridin-Medium, ein anderer Teil im  $\text{N}_2\text{O}_4$ -DMF-Pyridin-Medium bei unterschiedlichen Reaktionszeiten einer Lauroylierung unterzogen. Dabei steigt der Grad der Veresterung mit zunehmender Reaktionszeit an. Die Stauchungs-Temperatur-Diagramme zeigen drei spezifische Starttemperaturen für thermisch bedingte Deformationen:  $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_3$ .  $T_1$  entspricht dem Schmelzpunkt der laurinsäuren Cellulose und  $T_2$  der Erweichungstemperatur des Lignins.  $T_3$  wird nur bei stärker modifiziertem Holz beobachtet, beträgt etwa 250 °C und kann als Schmelzpunkt des chemisch modifizierten Holzes bezeichnet werden. Obwohl bei Estergehalten über 90%  $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_3$  praktisch konstant bleiben, liegen signifikante Unterschiede im Molekularbereich und in

der Orientierungsfähigkeit der Acyl-Dipole vor. So nehmen die Werte für  $\Delta E$  und  $\Delta S$  der Rückorientierung der Acyl-Dipole linear mit steigendem Logarithmus des Estergehaltes über 90% ab. Der Schmelzpunkt  $T_3$  wurde auch durch REM-Untersuchungen bestätigt.

E. Schwab

**Krisnangkura, K.; Gold, M. H.:** Characterization of guaiacyl lignin degraded by the white rot basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium* (Charakterisierung von Guajacyllignin, abgebaut durch den Weißfäulepilz *Phanerochaete chrysosporium*). Holzforschung Bd. 33 (1979) No. 5, S. 174–176; 1 Abb.

Ein Dehydrierungspolymerisat von Coniferylalkohol (G-DHP) war in wäßriger Kulturlösung von *Phanerochaete chrysosporium* 1 Monat lang inkubiert. Nach dieser Behandlung wurde der niedermolekulare Anteil des G-DHP's flüssigkeitschromatographisch abgetrennt und der hochmolekulare Anteil wurde äthylisiert und einer modifizierten  $\text{KMnO}_4$ -Oxydation (in Gegenwart von  $\text{NaJO}_4$  nach Erickson et al. 1973) unterworfen. Eine Kontrollprobe wurde ähnlich behandelt. Die methylierten Abbausäuren beider Proben wurden gaschromatographisch getrennt und massenspektroskopisch identifiziert. Das Abbaugemisch von der Kontrollprobe unterschied sich wesentlich von dem des mit Ph. chr. inkubierten DHP's. Das Abbaugemisch der Kontrollprobe enthielt Methyl-4-äthoxy-5-methoxybenzoat (I) und Dimethyl-4-äthoxy-5-methoxy-1,3-benzoldicarboxylat (II) im Verhältnis von 6:1. Die Abbaumischung des mit Ph. chr. behandelten DHP's enthielt neben den oben genannten Abbauprodukten Dimethyl-6,6'-diäthoxy-5,5'-dimethoxy-(1,1'-biphenyl)-3,3'-dicarboxylat (III), und das Verhältnis der Abbausäuren I, II und III betrug 1:1:1,5. Abbauprodukte II und III sind für kondensierte Strukturen im Lignin oder DHP charakteristisch. Aus diesen Ergebnissen geht eindeutig hervor, daß die kondensierten Strukturen, d. h. chemische Bindungen von Kohlenstoff zu Kohlenstoff zwischen den Phenylpropan-Einheiten des Lignins, gegen den Abbau des Weißfäulepilzes Ph. chr. resistenter sind als die Ätherbindungen.

O. Faix

**Gierer, J.; Lindeberg, O.; Norén, I.:** Alkaline delignification in the presence of anthraquinone/anthrahydroquinone (Alkalische Delignifizierung in Gegenwart von Anthrachinon/Anthrahydrochinon). Holzforschung Bd. 33 (1979) No. 6, S. 213–214; 1 Abb.

Modellversuche wurden zur Aufklärung des Spaltungsmechanismus der  $\beta$ -Aryläther-Bindungen des Lignins bei alkalischen Delignifizierungsverfahren in Gegenwart von Anthrachinon durchgeführt. Als Ligninmodell diente Guajacylglycol- $\beta$ -guajacyläther. Seine Spaltprodukte (Guajacol, 4-Vinylguajacol, Apocynol und  $\beta$ -Guajacoxystyrol) wurden nach alkalischen Aufschlüssen (140 °C, 90 min, 1 Mol NaOH mit und ohne Zusatz von Anthrachinon) bestimmt. Wenn die Modellschubstanz in Dioxan/Wasser in Gegenwart von Alkali und Anthrahydrochinon gekocht wird, entsteht ein Zwischenprodukt, dessen Entstehung durch Addition eines Anthrahydrochinonmonoanions an die Chinomethid-Zwischenstufe des Ligninmodells erklärt werden kann. Dieses Produkt konnte als Diacetat isoliert und seine Struktur eindeutig aufgeklärt werden. Es konnte schlüssig bewiesen werden, daß die phenolische OH-Gruppe des Ligninmodells an der heterolytischen Fragmentierung dieses Zwischenprodukts nicht beteiligt ist. Die chinolische OH-Gruppe am Kohlenstoff 9 des Semihydroanthrachinons ist hingegen zur Fragmentierung unerlässlich. Anthrachinon spielt bei der alkalischen Delignifizierung eine vergleichbare Rolle wie Schwefel im Kraft-Prozeß. Die reduzierten Katalysatoren (Anthrahydrochinonmonoanion bzw. Hydrosulfidanion) werden vorübergehend an die Chinomethid-Zwischenstufen der  $\beta$ -Aryläther-Bindungen des Lignins durch nucleophile Additionen angelagert, die dann nach einer Disproportionierung gespalten werden, wobei die  $\beta$ -Aryläther-Bindungen ebenfalls gespalten und die oxidierten Katalysatoren (Anthrachinon bzw. elementarer Schwefel) frei werden.

O. Faix