

Schneidenversatz bei großen Freiwinkeln mit der größten Abnahme des Flugkreisdurchmessers und daher dem größten Schärfmaß gerechnet werden muß. Während die Abnahme des Flugkreisdurchmessers im allgemeinen durch entsprechendes Einstellen der Schnitttiefe oder durch Nachsetzen der Messer bei Messerköpfen ausgeglichen werden kann, beeinträchtigt das Schärfmaß die Werkzeugkosten. So hängt es nicht zuletzt von der Art des verwendeten Werkzeuges ab (Messerkopf mit Wegwerfmessern, Profil-, Keilzinkenfräser u. ä.) welche Winkel man für den Schneidkeil vorsieht.

Schrifttum

- Barz, E. 1969. Kurzverfahren zur Prüfung der Verschleißwirkung und der Zerspanbarkeit von Holz und Holzwerkstoffen. Holz Roh-Werkstoff 27 (4): 148—152.
- Berschadskij, A. J. 1955. Druckspannungen, die bei der Holzbearbeitung auf das Schneidmesser einwirken. Derev. prom. 4 (4): 108—112.
- Bier, H., Hanicke, P. 1963. Die spezifische Schnittkraft als Funktion der Schneidenabstumpfung beim Fräsen. Holztechnol. 4 (2): 158—162.
- Chardin, A. 1968. Etude de l'usure des dents de scies Bois. Forêts Tropique (120): 49—65.
- Clauberg, W. 1968. Schnitt- und Radialkraftmessung beim Fräsen. Diplom-Arbeit TU Braunschweig.
- Cukanov, J. A. 1961. Verschleißwiderstand von Kreissägezähnen beim Sägen von Spanplatten. Derev. prom. 10 (4): 13—15.
- Cuprin, V. J. 1966. Einfluß der Schneidenabstumpfung auf Schnittkraft und den reduzierten Reibbeiwert. Lesnaja prom. (6): 23—24.
- Grube, A. E., Alekseev, A. V. 1961. Spezifische Schneidarbeit beim Fräsen von Spanplatten. Derev. prom. 10 (2): 7—8.
- Jostmeier, H. 1966. Untersuchungen beim Fräsen von Spanplatten und Schichtstoff-Verbundplatten. Diss. TU Braunschweig.
- Kivimaa, E. 1952. Die Schnittkraft in der Holzbearbeitung. Holz Roh-Werkstoff 10 (2): 94—108.
- Mang, W. 1958. Zerspanungsuntersuchungen über die Abnutzung von Fräaserschneiden beim Gleich- und Gegenlauf Fräsen. Diss. TH München.
- McKenzie, W. 1967. Friction in wood cutting. For. Prod. 17 (11): 38—43.
- Nosovskij, T. A. 1967. Über die Radialkräfte des Holzbearbeitungswerkzeuges bei der Abstumpfung. Lesnoj Zurnal 10 (4): 108—112.
- Pahlitzsch, G., Dziobek, K. 1968. Untersuchung über das Abstumpfungsverhalten eines Schneidzahnes. Holz Roh-Werkstoff 26 (5): 162—170.
- Prokes, S. 1965. Einfluß der Schneidbedingungen auf das Standverhalten eines Fräswerkzeuges. Drevarsky vyskum 1 (1): 47—57.
- Schönborn, H. H. 1954. Entwicklung eines Meßverfahrens zur Messung der Schnittkräfte beim Fräsen von Holz. Diss. TU Stuttgart.
- Tufanov, A. G. 1964. Über das Schneiden von harten Holzfasern mit Kreissägeblättern. Derev. prom. 13 (6): 13—14.
- Weber, A. 1961. Die Messung der Schnittkräfte beim Fräsen von Holz mit Hilfe eines magnetostriktiven Meßverfahrens. Diss. TU Stuttgart.

Über die Veränderung des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200° C Fünfte Mitteilung:

Einfluß einer Wärmebehandlung auf das Lignin in Fichtenholz

On Changes in Wood and its Components at Temperatures up to 200° C — Part V:

Influence of Thermal Treatment on Lignin in Sprucewood

Von Dietrich Fengel und Margarete Przyklenk

Mitteilung aus dem Institut für Holzforschung und Holztechnik der Universität München

Zusammenfassung

Der komplizierte molekulare Aufbau des Ligninmoleküls erschwert die Erfassung der Vorgänge, die sich bei einer Wärmebehandlung des Holzes am Lignin abspielen. Durch Bestimmung des Ligningehaltes und des Methoxylgehaltes, durch Messung der UV-Absorption sowie durch Untersuchung der Äthanolysenprodukte und des Methanol-Benzol-Extraktes wurde versucht einen Einblick in die thermisch bedingten Veränderungen des Lignins zu erhalten. Die Ergebnisse zeigen, daß unter den gegebenen Bedingungen bereits bei Behandlungstemperaturen um 150° C erste Umwandlungen am Lignin stattfinden.

Summary

The complex molecular structure of the lignin molecule complicates the study of reactions which occur at the lignin during thermal treatment of wood. An attempt was made to gain an insight into the thermal changes of the lignin by determining the lignin and methoxyl content, by measuring the UV-absorption, and by studying the ethanolysis products and the methanol-benzene extract. The results show that under prevailing conditions the first changes of the lignin take place at temperatures of about 150° C.

Einleitung

Vom molekularen Aufbau her ist Lignin zweifellos der chemisch interessanteste Bestandteil der verholzten Zellwand. Jahrzehntelange intensive Ligninforschung an mehreren Instituten erbrachte den Nachweis, daß Lignin ein kompliziertes polymeres Netzwerk bildet, das die Zellwand durchsetzt. In diesem Netzwerk kann selbst in größeren Baueinheiten ein schematisches Wiederkehren der Kombi-

nationen nicht nachgewiesen werden. Da die Lignifizierung erst erfolgt, wenn Wandschichten bereits abgelagert sind [Freudenberg 1952; Wardrop 1957], müssen die Ligninvorstufen die Zwischenräume zwischen den Ordnungsstrukturen der Polysaccharide erfüllen, und durch die Kondensationsreaktion werden diese Strukturen vom Lignin umschlossen. Schon von diesem Umstand her wird die Ausbildung einer schematischen Struktur erschwert.

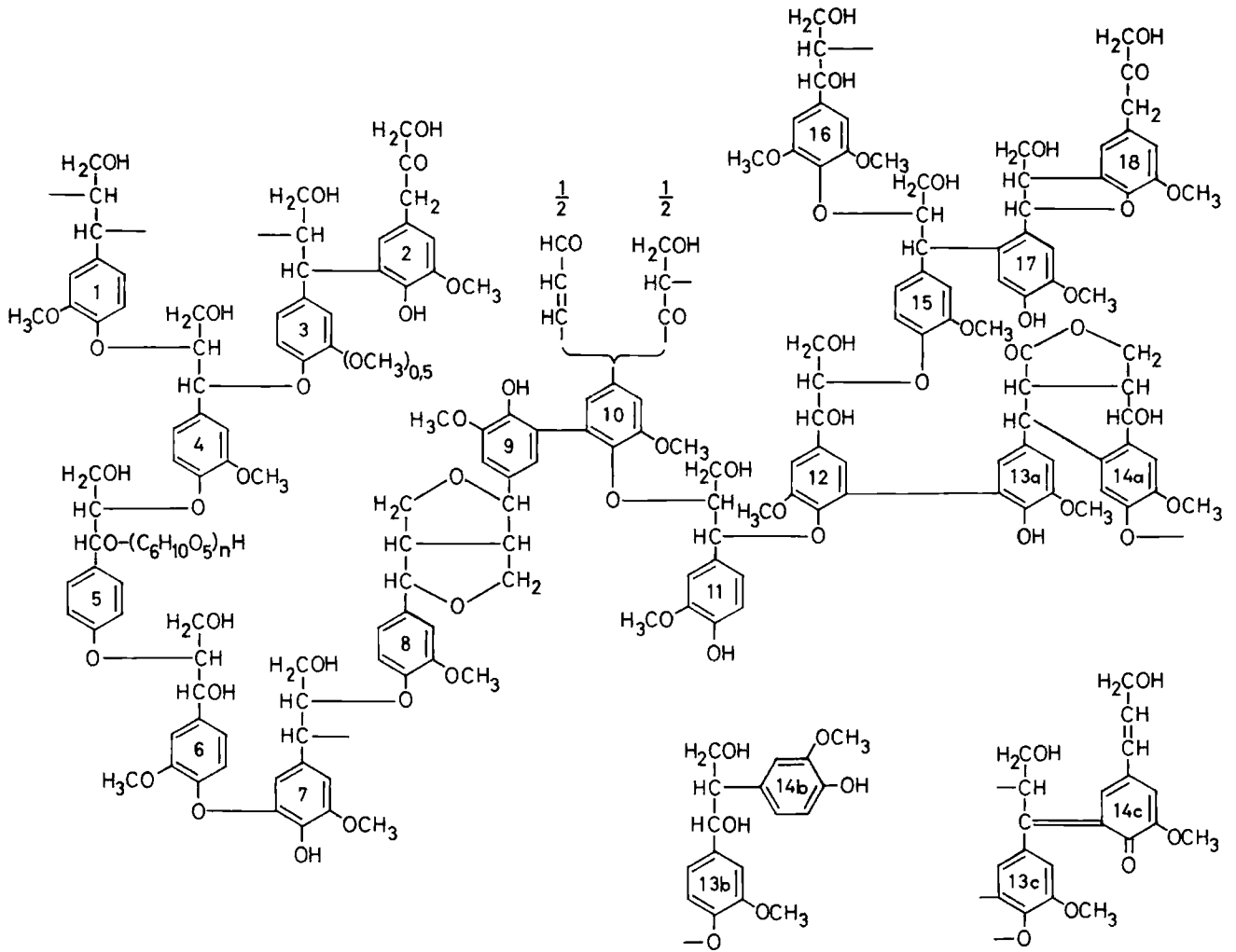


Bild 1. Konstitutionsschema des Fichtenlignins [Freudenberg, Neish 1968]

Der Ligninbaustein Coniferylalkohol hat dazu die Möglichkeit an mindestens vier Stellen des Moleküls Bindungen einzugehen, die, selbst bei Berücksichtigung der Tatsache, daß bevorzugt Bindungen an der phenolischen OH-Gruppe und am β -Kohlenstoffatom entstehen, eine sehr große Zahl von Kombinationen möglich machen [Kürschner 1966]. K. Freudenberg [Freudenberg 1964; Freudenberg, Harkin 1964] entwarf ein Modell des Fichtenholzlignins, das im Ausschnitt mehrere nachgewiesene Kombinationen der Phenylpropan-Einheiten zeigt (Bild 1).

Ligningerüste, die durch hydrolytischen Abbau der Polysaccharide gewonnen werden, zeigen die Durchdringung der Zellwand und das Fehlen eines übermolekularen Ordnungssystems [Jayme, Fengel 1961; Sachs, Clark, Pew 1963; Côté, Timell, Zabel 1966]. Auch bei schonend isoliertem Lignin, wie es beispielsweise nach dem Verfahren von A. Björkman [1956] gewonnen wird, konnten bisher keine übermolekularen Strukturen entdeckt werden (Bild 2).

Der verzweigte Bau der Ligninmoleküle in der Zellwand gestaltet die Isolierung sehr schwierig. Man kann ein chemisch verändertes Lignin durch hydrolytischen Abbau der Polysaccharide erhalten, wie es bei den verschiedenen quantitativen Verfahren geschieht. Diese Verfahren sind meist Variationen der Säurehydrolyse, wie sie von P. Klason [1908] und E. Hägglund [1923] vorgeschlagen wurde. Chemisch unverändertes Lignin erhält man durch

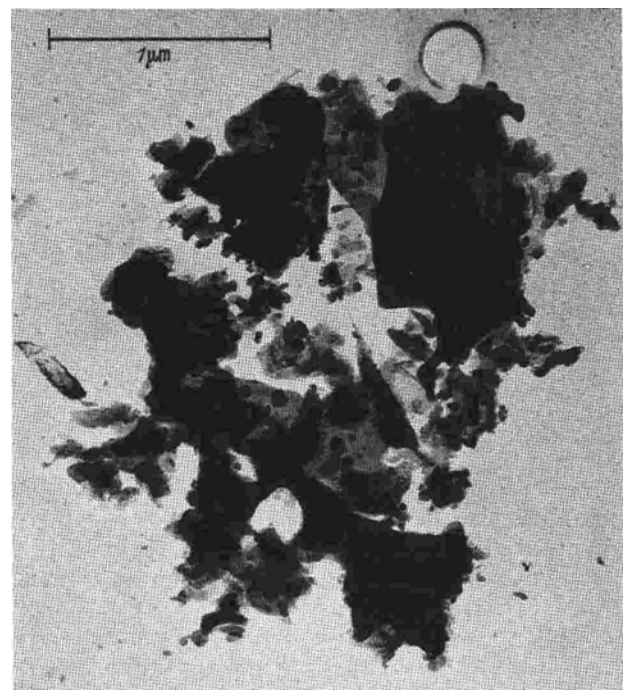


Bild 2. Lignin aus feingemahlenem Fichtenholz. Elektronenmikroskopische Aufnahme

teilweises Lösen des Lignins mit neutralen Lösungsmitteln [Brauns 1939; Björkman 1956]. Allerdings ist dazu eine starke mechanische Zertrümmerung der Holzstruktur notwendig (z. B. durch Schwingmahlung), so daß auch die Ligninmoleküle nur in Bruchstücken erhalten werden [Freudenberg 1965]. Auch durch enzymatischen Abbau der Polysaccharide wurde Lignin isoliert [Nord, Schubert 1951], doch auch dabei treten Veränderungen an den Ligninmolekülen auf.

Zur Charakterisierung des Lignins genügt in vielen Fällen die Bestimmung einzelner Gruppen (z. B. Methoxylgruppen) oder definierter Abbauprodukte.

Bei der Erwärmung von Holz oder von isoliertem Lignin zerbricht ab einem bestimmten Temperaturbereich die verzweigte Struktur der Ligninmoleküle. Es entstehen unterschiedliche Bruchstücke, die unter Einfluß der Wärmeenergie weiter zerfallen, wobei allerdings kein einheitliches End- oder Zwischenprodukt zu erwarten ist. Es konnte eine ganze Reihe monomerer thermischer Abbauprodukte nachgewiesen werden, die bei Nadelholzlignin vorwiegend Guajacol- und Brenzkatechin-Derivate sind [Fletcher, Harris 1952; Kratzl, Czepl, Gratzl 1965; Zavarin, Snajberk 1965; Zavarin, Snajberk, Smith 1965; siehe auch Sandermann, Augustin 1963a]. Die Seitengruppen dieser Verbindungen werden zum Teil noch abgespalten, so daß unter den Pyrolyseprodukten auch einfachere Verbindungen wie Phenol, Kreosol, Kresole, Guajacol usw. zu finden sind. Vergleichsversuche von E. Zavarin und K. Snajberk [1963] mit Cellulose zeigten, daß die phenolischen Abbauprodukte vom Lignin stammen müssen. Auch die Versuche von M. Košík, M. Dandárová und R. Domanský [1969] ergaben lediglich einen Anstieg der Anzahl der Doppelbindungen bei der thermischen Zersetzung von Holzpolysacchariden. Die genannten Versuche wurden im allgemeinen bei höheren Temperaturen im Bereich von 500 bis 900° C durchgeführt.

In tieferen Temperaturbereichen konnten Veränderungen an Lignin mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse nachgewiesen werden. So findet man ein endothermes Maximum bei 120 ... 150° C und ein erstes exothermes Maximum bei 260 ... 300° C [Domanský, Rendoš 1962; Sandermann, Augustin 1963b; Košík, Gerátová, Rendoš, Domanský 1968]. Mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie fanden H. Hatakeyama, J. Nakano, A. Hatano und N. Migita [1969], daß bei isoliertem Lignin bereits bei 60 bis 80° C Wasserstoffbrücken aufgebrochen werden und daß zwischen 100° C und 180° C Veränderungen im Schwingungsverhalten der aromatischen Kerne auftreten. Im Bereich zwischen 100° C und 200° C hatte bereits früher D. A. I. Goring [1963] ein Erweichen von Lignin festgestellt.

Bei der Erwärmung von Fichten- und Buchenholz auf 200° C nimmt nach K. Kratzl und H. Silbernagel [1955] die Ausbeute an Vanillin bzw. Vanillin-Syringaldehyd bei Nitrobenzoxidation mit zunehmender Behandlungsdauer ab. Im Äthanolextrakt von Buchenholz, das auf 245° C erwärmt worden war, fanden W. Sandermann und H. Augustin [1964] größere Mengen phenolischer Substanzen, Vanillin, Coniferylaldehyd und Syringaldehyd.

Wie bereits früher beschrieben [Kollmann, Fengel 1965; Kollmann, Schmidt, Kufner, Fengel, Schneider 1969] wurde bei einer ganzen Reihe von Untersuchungen eine Zunahme des Hydrolysenrückstandes, der als Ligningehalt bestimmt wird, beobachtet. Nach einer Heißwasserextraktion der thermisch behandelten Holzproben wird nach R. O. H. Runkel und K. D. Wilke [1951]

sowie W. Klauditz und G. Stegmann [1955] kein Anstieg, eher eine Abnahme des Ligningehaltes festgestellt. R. O. H. Runkel und K. D. Wilke [1951] sind der Ansicht, daß der Ligninanteil höchstwahrscheinlich durch harzartige Polykondensate und Zuckerhumine erhöht wird.

Als sehr interessantes Ergebnis ist in diesen Zusammenhang der Befund von K. Kürschner und A. Melcerová [1965] an dauererwärmtem Buchenholz zu werten. Bei Temperaturen bis 100° C nahm dabei in den ersten 14 Tagen der Ligningehalt zu, danach nahm er ab. Bei 160° C zeigte sich eine sehr starke Ligninabnahme, so daß nach 14 Tagen der Ligningehalt 0% betrug.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungsreihe konnte bereits eine Veränderung im physikalisch-chemischen Verhalten des Lignins bei Wärmebehandlung des Holzes mit Hilfe des Elektronenmikroskopes festgestellt werden [Fengel 1966c].

Methoden

Probenvorbereitung

Wie bereits in einer früheren Arbeit [Fengel 1966a] genauer beschrieben, wurde Fichtenholzmehl (*Picea abies* Karst.) im Trockenschrank jeweils 24 h bei 100° C, 120° C, 150° C, 180° C und 200° C erwärmt.

Extraktion

Die wärmebehandelten Holzproben wurden 6 h mit Methanol-Benzol (1:1) extrahiert und anschließend an der Luft getrocknet. Zur Bestimmung des Extraktgehaltes wurden die Auszüge im Vakuum-Rotationsverdampfer eingedampft, im Exsikkator getrocknet bis die Gewichtsabnahme nur noch gering war und dann ausgewogen.

Aufbereitung des Methanol-Benzol-Extraktes

Die ausgewogenen Mengen des Extraktes (Absolutwerte zwischen 0,25 g und 0,37 g) wurden in der 10fachen Volumenmenge absoluten Äthanol aufgenommen. 2 ml von der Lösung wurden in einen 100 ml Scheidetrichter gegeben, mit etwa 15 ml Wasser verdünnt und dreimal kurz mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde im Rotationsverdampfer eingedampft und der Rückstand mit 5 ml absolutem Äthanol aufgenommen. Die alkoholische Lösung wurde auf Kieselgelplatten aufgetragen und dünn-schichtchromatographisch getrennt (siehe unten).

Bestimmung des Ligningehaltes

Der Ligningehalt der methanol-benzol-extrahierten Holzproben wurde nach dem von R. O. H. Runkel und K. D. Wilke [1951] veränderten Verfahren von E. Hägg-lund [1939] durch Hydrolyse des Polysaccharidanteils mit 72%iger Schwefelsäure unter Zusatz von Bromwasserstoffsäure und Auswaage des nicht hydrolysierten Rückstandes bestimmt. Bei einem Teil der Proben erfolgte nach der Methanol-Benzol-Extraktion eine Extraktion mit heißem Wasser (3 h, 100° C).

Bestimmung des Methoxylgehaltes

Die Bestimmung des Methoxylgehaltes erfolgte bei isoliertem Lignin und bei Holz nach dem von F. Vieböck und A. Schwappach [1930] angegebenen Verfahren durch Überführung der CH₃O-Gruppen mit siedender Jodwasserstoffsäure in Methyljodid, aus dem im Umsatz mit Brom Jodsäure entsteht, die titrimetrisch bestimmt wird. Es

ergaben sich zunächst einige Schwierigkeiten, verursacht durch die Konstruktion der Bestimmungsapparatur, die nach Angaben in Analysenvorschriften [Sieber 1951; Gattermann-Wieland 1953] angefertigt war. Es störte zum einen das ständige heftige Stoßen der Flüssigkeit im Reaktionskolben, zum anderen das ständige Überlaufen der Wäscherflüssigkeit in die erste Vorlage, wodurch der Wäscher innerhalb kurzer Zeit leer war. Die Apparatur wurde daraufhin folgendermaßen abgeändert: 1. Als Reaktionskolben wurde ein Spitzkolben verwendet, in den ein ausgezogenes CO₂-Einleitungsrohr fast bis zum Boden reicht. 2. Der Wäscher wurde verlängert und das Verbindungsrohr zur Vorlage schräg nach oben abgewinkelt. Mit der in Bild 3 dargestellten Apparatur wurde bei Vanillin und Syringaldehyd als Testsubstanz der theoretische Methoxywert erhalten.

Lignin aus feingemahlenem Holz

Unter Zugrundelegung der Vorschrift von A. Björkman [1956] wurde das Lignin folgendermaßen isoliert: Etwa 10 g (genau eingewogen) lufttrockenen, extrahierten Fichtenholzmehls wurden mit 350 ml Toluol (über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet) in einen 750 ml fassenden Porzellanbecher gegeben und 470 g Porzellankugeln (Durchmesser 12 mm) hinzugefügt. Die Luft zwischen Deckel und Flüssigkeitsspiegel wurde durch Einleiten von Stickstoff verdrängt, der Porzellanbecher wurde verschlossen und auf einer Schwingmühle 48 h geschüttelt. Danach wurde die Toluollösung vom Holzmehl abzentrifugiert, im Vakuum eingedampft, getrocknet und gewogen. Holzmehl, Porzellanbecher und Kugeln wurden sehr sorgfältig durch Trocknen über Paraffinspänen von Toluol befreit. Anschließend erfolgte eine Schwingmahlung des Holzmehls mit 325 ml Dioxan, das je 100 ml 4 ml Wasser enthielt, unter Stickstoff 48 h lang. Danach wurde die Dioxanlösung abzentrifugiert und das Holzmehl nochmals 16 h mit neuem Dioxan gemahlen. Die vereinigten Dioxanlösungen wurden im Vakuum-Rotationsverdampfer eingedampft. Das erhaltene Rohprodukt wurde nach der Vorschrift von A. Björkman [1956] umgefällt und das Reinprodukt ausgewogen.

Äthanolyse

Von den methanol-benzol-extrahierten Holzproben, deren Feuchtigkeitsgehalt bestimmt war, wurden jeweils etwa 300 mg genau in Glasampullen eingewogen und im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dabei blieben etwa 3% Feuchtigkeit in den Proben. In die Ampullen wurden 6 ml einer 3 Gew.-%igen HCl in absolutem Äthanol eingefüllt und die Ampullen sofort zugeschmolzen. Danach wurden sie im Trockenschrank bei 100° C 64 h er-

wärmt. Nach dem Erkalten wurden die Ampullen vorsichtig geöffnet und der Inhalt durch ein Faltenfilter filtriert. Der dabei in der Ampulle verbleibende Rest wurde dreimal mit je 2 ml absolutem Alkohol herausgespült und anschließend das Filter noch zweimal mit je 2 ml Äthanol nachgewaschen. Zu der alkoholischen Lösung wurden je 35 ml Wasser gegeben. Die Lösung blieb eine halbe Stunde

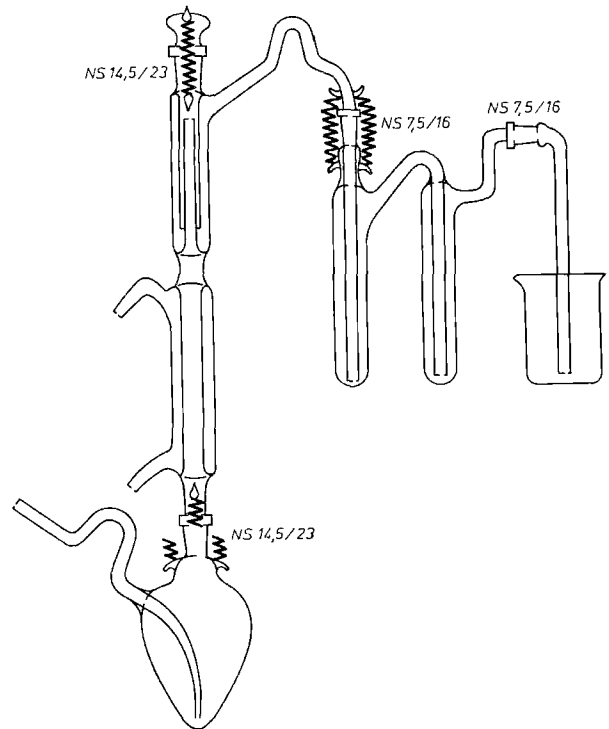


Bild 3. Apparatur zur Bestimmung des Methoxygehaltes

stehen. Anschließend wurde der Niederschlag abzentrifugiert, mit 10 ml Wasser im Zentrifugenglas nachgewaschen, getrocknet und ausgewogen (Äthanollignin). Die abzentrifugierte Lösung wurde dreimal kurz mit Äther ausgeschüttelt (jeweils gleiche Zeit durch Zählen bis 200). Vorversuche hatten gezeigt, daß sich bei sehr langem Schütteln mit Äther die Äthanolyseprodukte, wahrscheinlich durch die gebildeten Peroxide, zersetzten. Die Ätherauszüge von je zwei Parallelproben wurden vereinigt, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer bei 25 bis 30° C eingedampft. Die Rückstände wurden mit jeweils 5 ml absolutem Äthanol aufgenommen. Die äthanolischen Lösungen wurden auf Kieselgel- und Polyamidplatten chromatographisch getrennt.

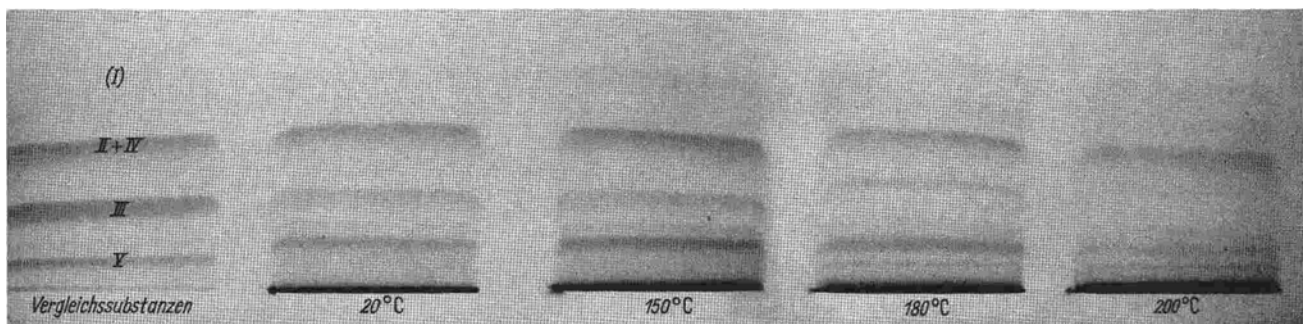


Bild 4. Dünnschichtchromatogramme der Äthanolyseprodukte von bei verschiedenen Temperaturen behandeltem Fichtenholz. Trennung auf Kieselgelplatten

Dünnschichtchromatographie

Der Auftrag der äthanolischen Lösungen erfolgte strichförmig mit einem automatischen Auftraggerät (Autoliner, Desaga), wobei jeweils 100 µl Lösung aufgetragen wurden. Bei den Methanol-Benzol-Auszügen wurden Kieselgelplatten, bei den Äthanolysenprodukten Kieselgel- und Polyamidplatten verwendet. Als Laufmittel dienten bei Kieselgelplatten Methylenchlorid [Kratzl 1961], bei Polyamidplatten Aceton-Wasser 1:1,5. Die entwickelten Platten wurden auf einem weißen Schreibmaschinenpapier liegend in kurz- und langwelligem UV-Licht (Fluotest Universal, Hanau) betrachtet. Die Flecke erschienen dabei dunkel auf hellblau fluoreszierendem Untergrund (Bild 4). Die Flecke wurden mit einer Präpariernadel angezeichnet und anschließend mit einer Rasierklinge abgehoben. Die abgeschabte Substanz wurde mit 10 ml Wasser 2 h in einem Erlenmeyerkolben geschüttelt und filtriert.

UV-spektroskopische Messung

Die Lösungen wurden in einem registrierenden Spektralphotometer (RPQ 20 AV, Zeiss) gegen eine von der jeweiligen Platte entnommenen Blindprobe im Wellenlängenbereich von 350 bis 230 nm gemessen. Daneben wurden spektralphotometrische Messungen am gesamten Methanol-Benzol-Extrakt und an Lignin aus feingemahlenem Holz in Dioxan (Uvasol, Merck) sowie an Heißwasserextrakten in Wasser durchgeführt.

Ergebnisse

Ligninisolierung

Der Ligningehalt, bestimmt in Form des Hydrolysenrückstandes, betrug im unbehandelten Fichtenholz (20° C) 27,3%. Bei den erwärmten Proben war bis zu einer Behandlungstemperatur von 180° C keine wesentliche Änderung des Ligninanteils festzustellen (Bild 5). Erst in Proben, die bei 200° C behandelt waren, erhöhte sich der Ligningehalt um etwa 2%. Nach einer Heißwasserextraktion nach der Wärmebehandlung lagen die Ligninwerte um knapp 1% höher und bei den 200° C-Proben stieg der Ligninanteil sogar etwas steiler an um etwa 3,5% (Bild 5).

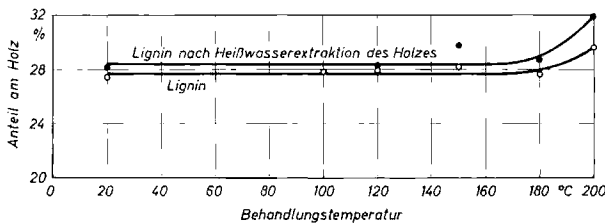


Bild 5. Ligningehalt von Fichtenholz in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes

Die Ausbeute des aus feingemahlenem Holz isolierten Lignins war sehr gering. Es wurde bei unbehandeltem Holz eine Rohausbeute von 1,5% und eine Reinausbeute von 0,4% erhalten. Die Ausbeuten erhöhten sich bei den erwärmten Proben etwas und betragen bei Holz, das auf 200° C erwärmt worden war, 6,2% Rohausbeute und 0,65% Reinausbeute.

Der Anteil des Äthanollignins, das bei der Äthanolysen anfällt, betrug bis zu einer Behandlungstemperatur von

150° C 6,5%. Ab einer Erwärmung auf 180° C steigt der Äthanollignin-Anteil und erreicht bei 200° C einen Wert von 8,0% (Bild 6).

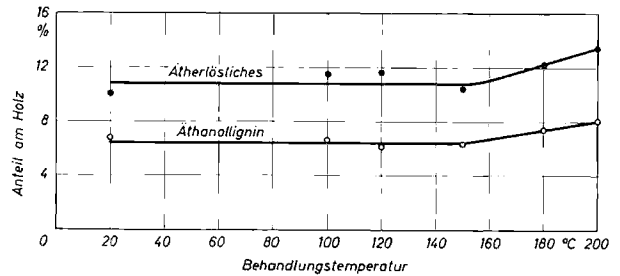


Bild 6. Anteil von Äthanollignin und ätherlöslichen Äthanolysenprodukten an Fichtenholz in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes

Methoxylgehalt

Der Methoxylgehalt in durch Säurehydrolyse isoliertem Lignin betrug 15,8%. Der Wert blieb bis zu einer Behandlungstemperatur von 150° C konstant, fiel aber dann zwischen 150° C und 200° C um etwa 2% ab. Bei Lignin aus feingemahlenem Holz lag der Methoxylgehalt bis 150° C bei 11,8% und nahm bei 200° C ebenfalls um etwa 2% ab (Bild 7).

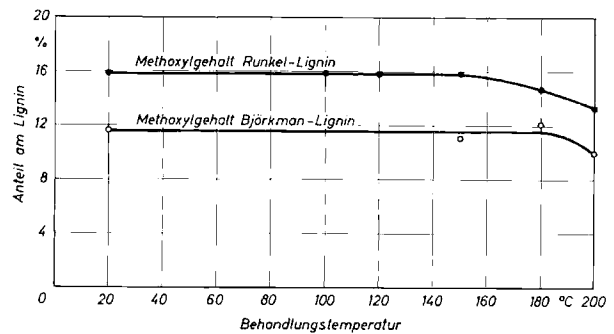


Bild 7. Methoxylgehalt von Fichtenlignin in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes

Rechnet man den Methoxylgehalt des Säurelignins auf seinen Anteil im Holz um, so ergibt sich bis 200° C kaum eine Änderung (Bild 8). Der geringe Abfall der Kurve um etwa 0,2% bei 200° C liegt innerhalb der Fehlergrenze. Die Kurve für den Methoxylgehalt des Holzes verläuft sehr ähnlich wie die für den Methoxylgehalt im Säurelignin (Bild 8).

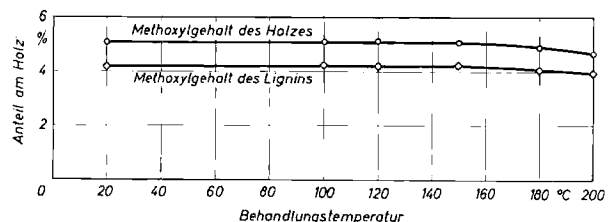


Bild 8. Methoxylgehalt von Fichtenholz und Fichtenlignin in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes

Methanol-Benzol-Extrakt

Der Methanol-Benzol-Auszug, der bei unbehandeltem Holz etwa 2% betrug, stieg ab einer Behandlungstemperatur von 150° C an und erreichte bei 200° C einen Wert von etwa 4% (Bild 9).

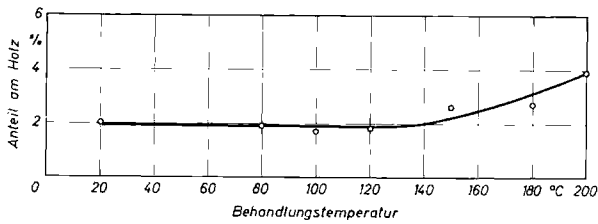


Bild 9. Anteil des Methanol-Benzol-Extraktes an Fichtenholz in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Holzes

Messung der UV-Absorption

Die Ergebnisse der UV-Absorptionsmessungen an Lignin, das aus feingemahlenem Fichtenholz isoliert wurde, sind in Bild 10 dargestellt. Die Kurve für Lignin aus unbehandeltem Holz (20° C) besitzt ein ausgeprägtes Extinktionsmaximum bei 280 nm, wie es für Lignin charakteristisch ist. Bereits bei einer Behandlungstemperatur des Holzes von 150° C ist dieses Maximum stark abgeflacht und bei 200° C ist es völlig verschwunden.

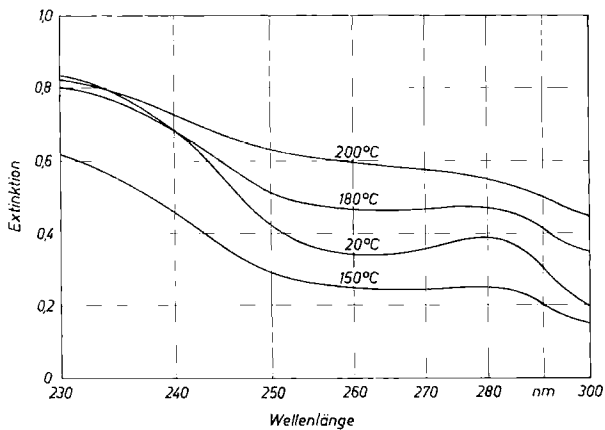


Bild 10. Extinktionskurven von Lignin aus feingemahlenem Fichtenholz, das bei verschiedenen Temperaturen vorbehandelt war

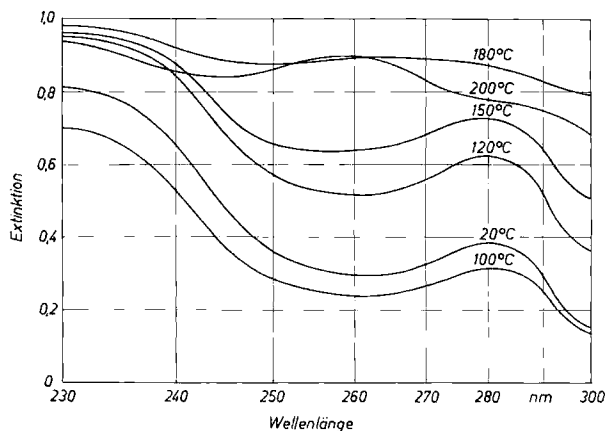


Bild 11. Extinktionskurven des Methanol-Benzol-Extraktes aus Fichtenholz, das bei verschiedenen Temperaturen vorbehandelt war

Beim Methanol-Benzol-Auszug (Bild 11) wird ebenfalls eine Absorption bei 280 nm festgestellt, die bis zu einer Behandlungstemperatur von 150° C deutlich zu erkennen ist. Nach einer Erwärmung des Holzes auf 180° C flacht die Kurve stark aus und bei 200° C tritt ein Maximum bei 260 nm auf. Ein Teil der Substanzen, die diese Absorptionen zeigen, lassen sich schon mit heißem Wasser aus dem Holz

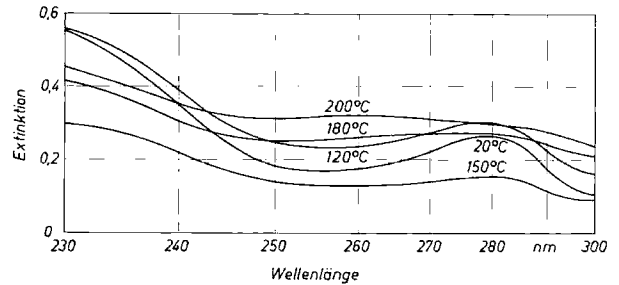


Bild 12. Extinktionskurven des Heißwasserextraktes aus Fichtenholz, das bei verschiedenen Temperaturen vorbehandelt war

ausziehen. Aus Bild 12 geht hervor, daß bei den Heißwasser-Extrakten sehr ähnliche Kurven wie beim Methanol-Benzol-Extrakt erhalten werden, wenn auch mit geringerer Extinktion. Extrahiert man das Holz zuerst mit Methanol-Benzol und anschließend mit heißem Wasser, so sind die Extinktionskurven für die Heißwasser-Auszüge sehr stark ausgeflacht (Bild 13). Andererseits sind im

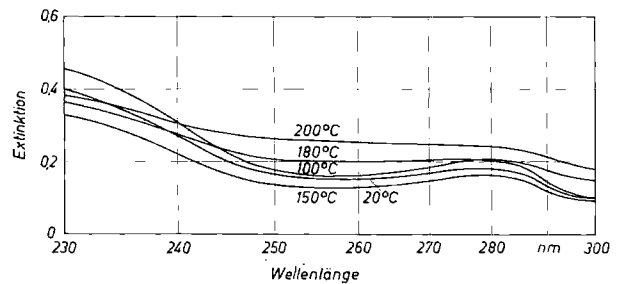


Bild 13. Extinktionskurven des Heißwasserextraktes nach einer Methanol-Benzol-Extraktion von Fichtenholz, das bei verschiedenen Temperaturen vorbehandelt war

Methanol-Benzol-Auszug auch Arabinose und Spuren anderer Zucker zu finden, wie sie im Heißwasser-Extrakt bereits nachgewiesen wurden [Fengel 1966a]. Nach einer Erwärmung des Holzes auf 200° C verschwindet die Arabinose im Methanol-Benzol-Extrakt.

Untersuchung der Äthanolysenprodukte

Die Ergebnisse der oben beschriebenen Untersuchungen zeigten, daß im Temperaturbereich zwischen 150° C und 200° C auch beim Lignin Veränderungen auftreten. Nähere Informationen sollten durch die Untersuchung der Äthanolysenprodukte erhalten werden. Das Verfahren der Isolierung von definierten Abbauprodukten durch Äthanolysen geht auf H. Hibbert [Hunter, Cramer, Hibbert 1939; Brickman, Pyle, Hawkins, Hibbert 1940; West, MacInnes, Hibbert 1943; Kulka, Hibbert 1943; Kulka, Fisher, Baker, Hibbert 1944] zurück.

Bei der Äthanolysen von Nadelholz entstehen aus dem Lignin die in Bild 14 wiedergegebenen Verbindungen. Die

Übertragung des Hibbertschen Aufschlusses in den Mikromaßstab und die papierchromatographische Trennung der monomeren Äthanolyseprodukte (Hibbert-Körper) gelang K. Kratzl und W. Schweers [1954a, b]. Ein abgewandeltes Äthanolyse-Verfahren sowie die spektralphotometrische Auswertung der papierchromatographisch getrennten Abbauprodukte wurde von O. Töppel [1960]

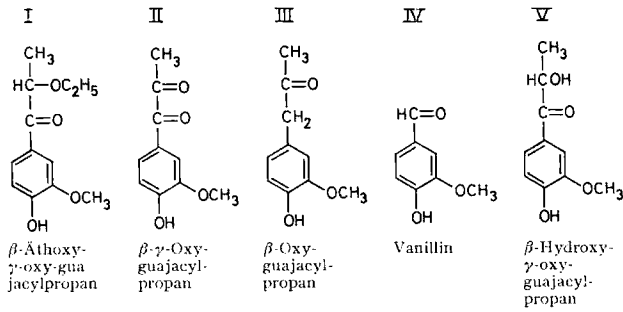


Bild 14. Bei der Äthanolyse von Nadelholz entstehende Abbauprodukte des Lignins

beschrieben. Etwas später trennte K. Kratzl [1961] verschiedene Hibbert-Körper auch auf Dünnschichtplatten.

Für unsere Untersuchungen erwiesen sich einige Abwandlungen der beschriebenen Verfahren als notwendig (siehe oben). Als Vergleichssubstanzen standen uns die Körper II, III, IV und V zur Verfügung¹. Der Körper I

wurde durch Verätherung des Körpers V erhalten, doch konnte kein quantitativer Umsatz erreicht werden, so daß bei dieser Verbindung eine Beschränkung auf Vergleichswerte notwendig war. Die Trennung der Vergleichssubstanzen gelang sowohl auf Kieselgel- wie auch auf Polyamidplatten. Auf Kieselgelplatten wurden die Körper I, III und V sehr sauber getrennt, die Verbindungen II und IV bildeten einen Fleck (Bild 4). Auf Polyamidplatten lagen alle 5 Körper getrennt nebeneinander vor.

Von den über die Platten gelaufenen Substanzen wurden UV-Absorptionskurven aufgenommen, die in Bild 15 aufgezeichnet sind. Es zeigt sich dabei, daß die Kurven der Substanzen von beiden Schichtarten praktisch gleich sind. Ein Unterschied besteht nur in der Extinktion der Gesamtkurve, besonders bei den Körpern III und IV, die bei gleicher Auftragsmenge bei über Polyamid gelaufener Substanz deutlich niedriger lag als bei über Kieselgel gelaufener (in Bild 15 nicht im tatsächlichen Verhältnis wiedergegeben). Bei Körper I ergibt sich nach dem Laufen über Polyamid keine charakteristische Kurve. Praktisch nicht zu unterscheiden sind nach der Extinktionskurve die Verbindungen IV und V. Es sind zwar im allgemeinen die beiden Maxima bei 280 nm und bei 310 nm beim Körper V gegenüber denen beim Körper IV etwas nach der kürzeren Wellenlänge hin verschoben, doch ist diese Verschiebung so gering, daß sie nicht ausreicht um eine Kurve eindeutig einem der beiden Körper zuzuordnen. Die übrigen Kurven unterscheiden sich deutlich voneinander.

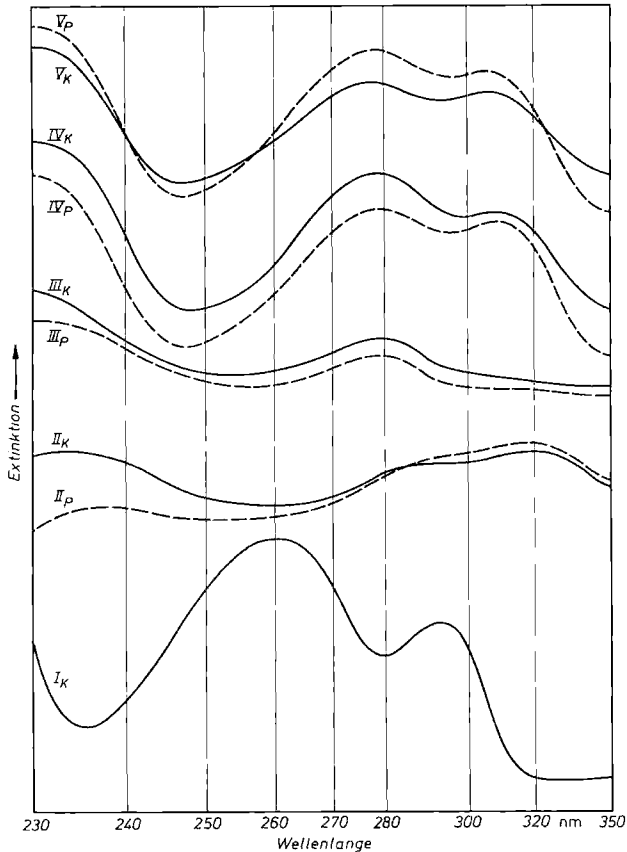


Bild 15. Extinktionskurven der Vergleichssubstanzen (Körper I, II, III, IV, V), die über Kieselgelplatten (ausgezogene Linien, Index K) und über Polyamidplatten (gestrichelte Linien, Index P) gelaufen waren

¹ Herrn Prof. Dr. K. Kratzl, Wien, sei auch an dieser Stelle herzlich für die Überlassung von Vergleichssubstanzen der Körper II, III und V gedankt.

Tabelle 1. R_f -Werte der Äthanolyseprodukte von Fichtenholzlignin auf Kieselgel- (K) und Polyamidplatten (P)

Körper	Vergleich	20° C	150° C	180° C	200° C
I _K	—	0,51	0,49	0,51	0,47
I _P	—	0,73	—	—	—
II _P	0,28	0,28	0,29	0,29	0,29
III _K	0,20	0,23	0,20	0,26	0,24
III _P	0,65	0,65	0,66	0,65	0,63
IV _P	0,39	0,41	0,41	0,42	0,41
V _K	0,06	0,10	0,11	0,10	0,09
V _P	0,53	—	—	—	—
II + IV _K	0,33	0,38	0,35	0,36	0,34

Im ätherlöslichen Anteil der Äthanolyseprodukte von Fichtenholz wurden die 5 Körper gefunden und anhand des R_f -Wertes (Tabelle 1) und der Extinktionskurven identifiziert. Auf Polyamidplatten erschien dabei der Körper V nicht, während er auf Kieselgelplatten deutlich zu erkennen war (Bild 4). Die quantitative Bestimmung der einzelnen Körper anhand der Extinktionskurven erfolgte

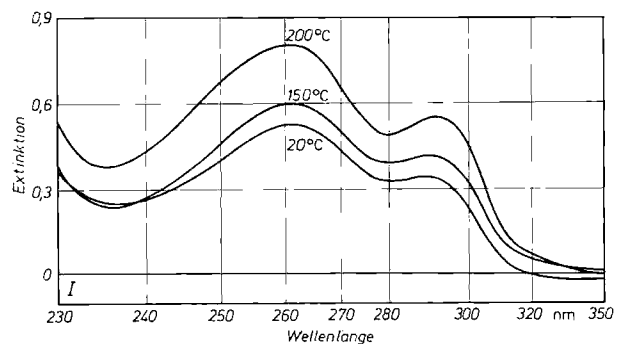


Bild 16. Extinktionskurven des Körpers I aus bei verschiedenen Temperaturen behandeltem Fichtenholz

Tabelle 2. Absoluter und relativer* Anteil der Äthanolyseprodukte am Holz

Behandlungs- temperatur	I		II		III		IV		V	
	absolut %	relativ	absolut %	relativ	absolut %	relativ	absolut %	relativ	absolut %	relativ
20° C	—	1,0	0,37	1,0	1,0	1,0	0,36	1,0	0,64	1,0
150° C	—	1,2	0,35	0,95	1,0	1,0	0,34	0,95	0,67	1,05
180° C	—	1,5	—	—	1,0	1,0	0,38	1,05	0,46	0,72
200° C	—	1,6	—	—	0,85	0,85	0,26	0,72	0,23	0,36

* bezogen auf 20° C $\hat{=}$ 1,0.

nach Trennung auf Kieselgelplatten bei Körper I und V, nach Trennung auf Polyamidplatten bei Körper II, III und IV. Dabei wurde die Extinktion der charakteristischen Maxima mit einer vorher aufgenommenen Eichkurve und mit einer mitgelaufenen Vergleichssubstanz verglichen und daraus der mengenmäßige Anteil bestimmt.

Als Beispiele für eine Zunahme (Körper I), für eine Abnahme (Körper V) und eine Veränderung (Körper II) dienen die Extinktionskurven der Bilder 16, 17 und 18.

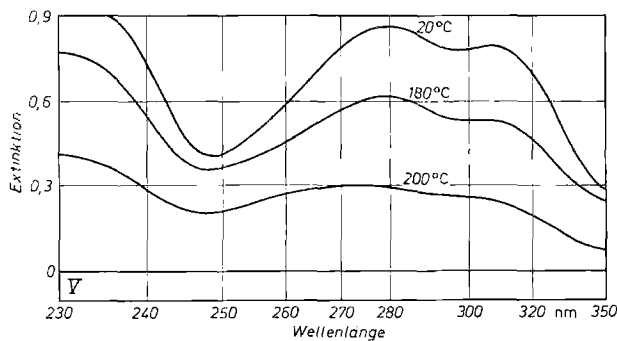


Bild 17. Extinktionskurven des Körpers V aus bei verschiedenen Temperaturen behandeltem Fichtenholz

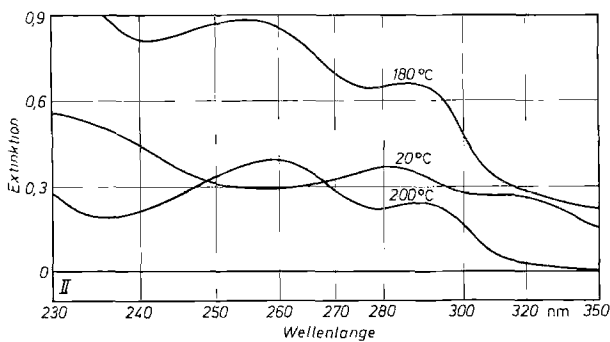


Bild 18. Extinktionskurven des Körpers II aus bei verschiedenen Temperaturen behandeltem Fichtenholz

Die Ergebnisse dieser Bestimmung sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. In graphischer Darstellung zeigt Bild 19 die relative Veränderung der einzelnen Äthanolyseprodukte nach der Wärmebehandlung des Holzes. Das Diketon (Körper II) liefert keine brauchbaren Ergebnisse, da sich diese Substanz sehr leicht verändert. Selbst bei sehr sorgfältigem Arbeiten unter Einhaltung exakter Zeiten für die einzelnen Schritte bei Trennung und Bestimmung konnten von der separierten Substanz mit dem R_f -Wert des Körpers II (Tabelle 1) nur bei Proben aus unbehandeltem und bei 150° C behandeltem Holz die dem Diketon entsprechenden Extinktionskurven einigermaßen reproduzierbar erhalten werden. Auf die leichte Umwandlung des Diketons

HOLZ als Roh- und Werkstoff

wiesen bereits O. Töppel [1960] sowie K. Kratzl und P. Claus [1962] hin.

Der Anteil des Körpers I nimmt schon nach einer Behandlungstemperatur von 150° C deutlich zu und erreicht bei 200° C das 1,6fache des Anteils im unbehandelten Holz. Der Körper V nimmt ab 180° C ab, die Anteile der Körper III und IV werden erst bei 200° C geringer.

Die Untersuchung des ätherlöslichen Anteils des Methanol-Benzol-Extraktes wurde auf die Bestimmung des

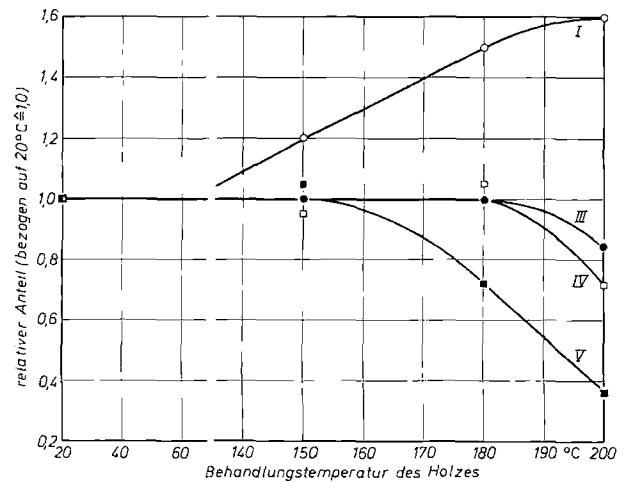


Bild 19. Relativer Anteil der Äthanolyseprodukte in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Fichtenholzes

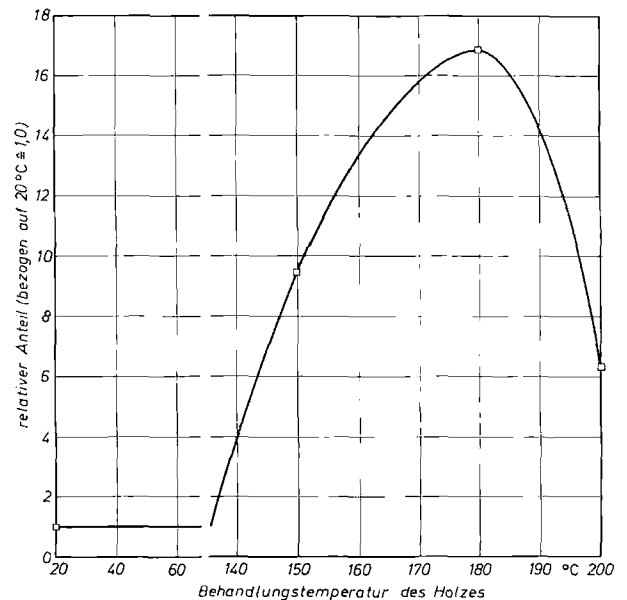


Bild 20. Relativer Anteil des Vanillins im Methanol-Benzol-Extrakt in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur des Fichtenholzes

Tabelle 3. Absoluter und relativer* Anteil des Vanillins am Methanol-Benzol-Extrakt

Behandlungs- temperatur	Anteil absolut %	relativ
20° C	0,21	1,0
150° C	1,97	9,4
180° C	3,53	16,8
200° C	1,33	6,3

* bezogen auf 20° C $\hat{=}$ 1,0.

Vanillins (Körper IV) beschränkt, für das sich bereits bei der visuellen Beurteilung der Dünnschichtplatten eine deutliche anteilmäßige Veränderung zeigte. Die Veränderung des Vanillinanteils im Methanol-Benzol-Extrakt mit steigender Behandlungstemperatur des Holzes ist in Tabelle 3 zusammengefaßt und in Bild 20 graphisch dargestellt. Der Vanillinanteil nimmt bis 180° C stark zu und fällt nach einer Behandlung bei 200° C wieder ab.

Diskussion

Die Erfassung der Vorgänge, die sich am Lignin bei der Erwärmung des Holzes abspielen ist sehr schwierig, da die Ligninmoleküle durch ihren verzweigten Bau zwischen den Polysaccharid-Strukturelementen eingebaut sind und sich infolgedessen auch nicht unverändert abtrennen lassen. Zweifellos zeigen die bisher vorliegenden Untersuchungsergebnisse, daß schon bei verhältnismäßig niedrigen Behandlungstemperaturen des Holzes Veränderungen am Ligninmolekül auftreten. Kann man auch die thermisch bedingten Abbauvorgänge an isoliertem Lignin nicht direkt auf die Verhältnisse im Holz übertragen, so weisen entsprechende Untersuchungen doch darauf hin, daß schon bei Temperaturen unter 200° C am Ligninmolekül Umwandlungen stattfinden. Daß zuerst die Bindungen mit der geringsten Bindungsenergie, nämlich die Wasserstoffbrücken, gelöst werden, haben die IR-Untersuchungen von H. Hatakeyama, J. Nakano, A. Hatanö und N. Migita [1969] deutlich gemacht.

Die hier beschriebenen Untersuchungen lassen erkennen, daß bei den gewählten Versuchsbedingungen Veränderungen am Lignin sogar schon um 150° C stattfinden. Geringen Aussagewert für die thermischen Veränderungen am Lignin hat die quantitative Bestimmung in Form des Hydrolysenrückstandes. Es werden dabei nämlich auch hydrolyseresistente Umwandlungsprodukte der Polysaccharide erfaßt, die sich auch nicht durch eine Heißwasserextraktion entfernen lassen. Eine Abspaltung von Ligninbausteinen wird offensichtlich durch eine Zunahme von Polysaccharid-Umwandlungsprodukten überlagert, wodurch sich bei 200° C sogar eine Zunahme des „Ligningehaltes“ ergibt (Bild 5). Eine Zunahme um 1,5% bzw. 2% zeigen auch das Äthanollignin und die ätherlöslichen Äthanolyseprodukte bei Behandlungstemperaturen zwischen 150° C und 200° C (Bild 6). Da aber bei der Äthanolyse sowieso nicht das gesamte Lignin erfaßt wird, ist anzunehmen, daß durch den in diesem Temperaturbereich bereits starken Abbau der Polysaccharide [Fengel 1966b, 1967] das Lignin besser für den Äthanolyseprozeß zugänglich wird.

Auch der Anteil des Methanol-Benzol-Extraktes nimmt ab 150° C zu (Bild 9). In diesem Extrakt wurde ab dieser Temperatur eine deutliche Zunahme von Lignin-Abbauprodukten, speziell von Vanillin, festgestellt (Bild 20). Die Veränderungen an Lignin und im Methanol-Benzol-Extrakt, wie sie anhand der UV-Absorption bestimmt wurden, sind sehr ähnlich. Das Extinktionsmaximum bei 280 nm

beginnt nach einer Erwärmung auf 150° C abzuflachen und ist nach einer Erwärmung auf 200° C verschwunden (Bilder 10 und 11). Im Methanol-Benzol-Extrakt tritt bei der 200° C-Probe ein Maximum bei 260 nm auf. Ein Teil der Substanzen, die diese UV-Absorption zeigen, ist auch in Wasser löslich, und selbst nach 6 h Extraktion mit Methanol-Benzol sind noch geringe Mengen davon mit heißem Wasser ausziehbar (Bilder 12 und 13).

Beim Extrahieren von unbehandeltem Holz mit Methanol-Benzol werden offensichtlich schon geringe Mengen von Phenylpropan-Einheiten in Form von Vanillin und anderen Abbauprodukten abgespalten, denn es werden 0,21% Vanillin im Methanol-Benzol-Extrakt gefunden. Die Wärmeeinwirkung bei höheren Temperaturen setzt weitere Mengen von Abbauprodukten frei, die im Methanol-Benzol-Auszug zu finden sind. Mit der bei diesen Untersuchungen verwendeten dünn-schichtchromatographischen Trennung wurde im Methanol-Benzol-Auszug eine ganze Reihe von Substanzflecken erhalten, deren Anzahl sich bei höheren Behandlungstemperaturen erhöhte. Die Abnahme des Vanillinanteils zwischen 180° C und 200° C kann vielleicht durch thermisch bedingte Folgereaktionen am Vanillin erklärt werden.

Die Methoxygruppe kann als thermisch weitgehend stabil bezeichnet werden. Erst bei 180 bis 200° C wird ein kleiner Teil dieser Gruppen vom Lignin abgespalten (Bild 7). Die thermische Stabilität der Methoxygruppen wird auch daran deutlich, daß eine Reihe von thermischen Abbauprodukten des Lignins, die bei noch höheren Behandlungstemperaturen erhalten werden, noch die Methoxygruppe am Benzolkern tragen (siehe Zusammenstellung bei Sandermann, Augustin 1963a).

So überaus interessant die Verschiebung des Anteils der einzelnen Äthanolyseprodukte mit steigender Behandlungstemperatur des Holzes ist, die Interpretation der dafür verantwortlichen Reaktionen ist schwierig. Bereits L. Mitchell und H. Hibbert [1944] wiesen nach, daß sich die Äthanolysekörper I, II, III und V aus der Ketoalkoholverbindung (α -Hydroxy- β -oxy-guajacylpropan) bzw. dem entsprechenden Enol bilden. Die Untersuchungen von E. Adler [Adler, Lindgren, Saeden 1952; Adler 1961] ergaben, daß die Ketoalkoholverbindung bei der Äthanolyse aus der Arylglycerin- β -aryläther-Struktur entsteht. Aus dem Strukturbild (Bild 1) ist zu erkennen, daß diese Gruppierung recht häufig im Ligninmolekül vorkommt, und nach E. Adler [1961] sind 25 bis 30% aller Phenylpropan-Einheiten mit dem Phenolhydroxyl der nächsten Einheit veräthert.

Da die Äthanolyseprodukte von einer Struktureinheit des Ligninmoleküls abstammen, sollten die an den Äthanolyseprodukten beobachteten, thermisch bedingten Veränderungen schon an dieser Einheit stattgefunden haben. Am auffälligsten ist die Zunahme des Körpers I bei etwa gleichzeitiger Abnahme des Körpers V mit steigender Temperatur (Bild 19). Aus dem Reaktionsmechanismus ergibt sich, daß der β -Äthyläther (Körper I) aus dem β -Alkohol (Körper V) und Äthanol entsteht. Man muß also schließen, daß der Körper V nach einer Wärmebehandlung des Holzes leichter zu veräthern ist.

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, daß auch am Lignin bei verhältnismäßig niedrigen Behandlungstemperaturen des Holzes thermisch bedingte Veränderungen stattfinden, die sich auf verschiedene Eigenschaften des Holzes auswirken können. Das genauere Studium der Vorgänge, die sich im Temperaturbereich 150 bis 200° C abspielen, könnte weitere Einblicke in die Struktur des Ligninmoleküls ermöglichen.

Schrifttum

- Adler, E. 1961. Über den Stand der Ligninforschung. *Papier* 15: 604—609.
- Lindgren, B. O., Sacden, V. 1952. The β -Guajacyloxy of α -Veratrylglycerol as a Lignin Model. *Svensk Papperstidn.* 55: 245—254.
- Björkman, A. 1956. Studies on Finely Divided Wood. Part I. Extraction of Lignin with Neutral Solvents. *Svensk Papperstidn.* 59: 477—485.
- Brauns, F. E. 1939. Native Lignin I. Its Isolation and Methylation. *J. Am. Chem. Soc.* 61: 2120—2127.
- Brickman, L., Pyle, J. J., Hawkins, W. L., Hibbert, H. 1940. Structure of the Ethanolytic Products from Spruce and Maple Wood. *J. Am. Chem. Soc.* 62: 986.
- Côté, Jr., W. A., Timell, T. E., Zabel, R. A. 1966. Studies on Compression Wood. Part I: Distribution of Lignin in Compression Wood of Red Spruce (*Picea rubens* Sarg.). *Holz Roh-Werkstoff* 24: 432—438.
- Domanský, R., Rendoš, F. 1962. Zum Studium der Pyrolyse des Holzes und seiner Komponenten. *Holz Roh-Werkstoff* 20: 473—476.
- Fengel, D. 1966a. Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200° C. Erste Mitteilung: Heiß- und Kaltwasserextrakte von thermisch behandeltem Fichtenholz. *Holz Roh-Werkstoff* 24: 9—14.
- 1966b. — Zweite Mitteilung: Die Hemicellulosen in unbehandeltem und in thermisch behandeltem Fichtenholz. *Holz Roh-Werkstoff* 24: 98—109.
- 1966c. — Dritte Mitteilung: Thermisch und mechanisch bedingte Strukturänderungen bei Fichtenholz. *Holz Roh-Werkstoff* 24: 529—536.
- 1967. — Vierte Mitteilung: Das Verhalten der Cellulose im Fichtenholz bei thermischer Behandlung. *Holz Roh-Werkstoff* 25: 102—111.
- Fletcher, T. L., Harris, E. E. 1952. Products from the Destructive Distillation of Douglas Fir Lignin. *Tappi* 35: 536—539.
- Freudenberg, K. 1952. Die Entstehung des Lignins in der Pflanze. *Holzforsch.* 6: 37—42.
- 1964. Entwurf eines Konstitutionsschemas für das Lignin der Fichte. *Holzforsch.* 18: 3—9.
- 1965. Lignin: Its Constitution and Formation from p-Hydroxycinnamyl Alcohols. *Science* 148: 595—600.
- Harkin, J. M. 1964. Ergänzung des Konstitutionsschemas für das Lignin der Fichte. *Holzforsch.* 18: 166—168.
- Neish, A. C. 1968. Constitution and Biosynthesis of Lignin. Berlin/Heidelberg/New York: Springer.
- Gattermann, L., Wieland, H. 1953. Die Praxis des organischen Chemikers. Berlin: De Gruyter.
- Goring, D. A. I. 1963. Thermal Softening of Lignin, Hemicellulose and Cellulose. *Pulp Paper Mag. Can.* 64: T 517 bis T 527.
- Hägglund, E. 1923. Zur Kenntnis des Salzsäure-Lignins. *Cellulosechem.* 4: 73—77.
- 1939. *Holzchemie*. Leipzig: Akadem. Verlagsges.
- Hatakeyama, H., Nakano, J., Hatano, A., Migita, N. 1969. Variation of Infrared Spectra with Temperature for Lignin and Lignin Model Compounds. *Tappi* 52: 1724—1728.
- Hunter, M. J., Cramer, A. B., Hibbert, H. 1939. Studies on Lignin and Related Compounds. XXXVI Ethanolytic Products of Maple Wood. *J. Am. Chem. Soc.* 61: 516—520.
- Jayme, G., Fengel, D. 1961. Beitrag zur Kenntnis des Feinbaus der Fichtenholztracheiden. II. Beobachtungen an Ultradünnschnitten von delignifiziertem Holz und Ligningerüsten. *Holzforsch.* 15: 97—102.
- Klason, K. 1909. Diskussionsbeitrag zum Vortrag: Klein, A.: Die Verfahren der Holzzellstoff-Fabrikation. Bericht d. Hauptvers. Verein d. Zellst.- u. Papier-Chemiker, Berlin.
- Klauditz, W., Stegmann, G. 1955. Beiträge zur Kenntnis des Ablaufes und der Wirkung thermischer Reaktionen bei der Bildung von Holzwerkstoffen. *Holz Roh-Werkstoff* 13: 434—440.
- Kollmann, F., Fengel, D. 1965. Änderungen der chemischen Zusammensetzung von Holz durch thermische Behandlung. *Holz Roh-Werkstoff* 23: 461—468.
- Schmidt, E., Kufner, M., Fengel, D., Schneider, A. 1969. Gefüge- und Eigenschaftsänderungen von Holz durch mechanische und thermische Beanspruchung. *Holz Roh-Werkstoff* 27: 407—425.
- Košík, M., Dandárová, M., Domanský, R. 1969. Pyrolyse des Buchenholzes bei niedrigen Temperaturen IX. Chemische Veränderungen in Buchenholz während der Pyrolyse. *Holzforsch. Holzverw.* 21: 40—43.
- Košík, M., Gerátová, L., Rendoš, F., Domanský, R. 1968. II. Thermographie des Buchenholzes und seiner Komponenten. *Holzforsch. Holzverw.* 20: 15—19.
- Kratzl, K. 1961. Zur Biogenese des Lignins. *Holz Roh-Werkstoff* 19: 219—232.
- Billek, G. 1957. Zur Biogenese des Lignins. Synthese und Prüfung von Ligninvorstufen. *Holzforsch.* 10: 161—178.
- Claus, P. 1962. Zur quantitativen Bestimmung der monomeren Äthanolyseprodukte aus dem Lignin monocytyler und dicotyler Angiospermen. *Mh. Chemie* 93: 219—229.
- Czepel, H., Gratzl, J. 1965. Gaschromatographische Studien zur Pyrolyse des Lignins. *Holz Roh-Werkstoff* 23: 237—240.
- Schweers, W. 1954a. Über die papierchromatographische Trennung der monomeren Äthanolyseprodukte des Lignins. I. Mitteilung. *Mh. Chemie* 85: 1046—1054.
- — 1954b. — 2. Mitteilung. *Mh. Chemie* 85: 1166—1169.
- Silbernagel, H. 1955. Über das Verhalten von Buchenholz und Lignin bei thermischer Behandlung mit Wasser. *Mitt. Österr. Ges. f. Holzforsch.* 7: 71—78.
- Kulka, M., Fisher, H. E., Baker, S. B., Hibbert, H. 1944. Studies on Lignin and Related Compounds. LXXVII. Reinvestigation of the Ethanolytic Products of Maple Wood. *J. Am. Chem. Soc.* 66: 39—41.
- Hibbert, H. 1943. — LXXVII. Isolation and Identification of 1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-2-propanone and 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone from Maple Wood Ethanolytic Products. Metabolic Changes in Lower and Higher Plants. *J. Am. Chem. Soc.* 65: 1180—1185.
- Kürschner, K. 1966. *Chemie des Holzes*. Kurzer Abriß. Berlin: Cram.
- Melcerová, A. 1965. Über die chemischen Veränderungen des Buchenholzes bei thermischer Behandlung — Teil I. Chemische Veränderungen von Sägespänen bei 1—28-tägiger Erhitzung auf 80—160° C. *Holzforsch.* 19: 161—171.
- Mitchell, L., Hibbert, H. 1944. Studies on Lignin and Related Compounds. LXXX. The Ethanolytic Products of 1-Acetoxy-1-(4-acetoxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone and its Relation to Lignin Structure. *J. Am. Chem. Soc.* 66: 602—604.
- Nord, F. F., Schubert, W. J. 1951. Enzymatic Studies on Cellulose, Lignin and the Mechanism of Lignification. *Holzforsch.* 5: 1—9.
- Runkel, R. O. H., Wilke, K. D. 1951. Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. Zweite Mitteilung. *Holz Roh-Werkstoff* 9: 260—270.
- Sachs, I. B., Clark, I. T., Pew, J. C. 1963. Investigation of Lignin Distribution in the Cell Wall of Certain Woods. *J. Polymer Sci. Pt. C, No. 2*: 203—212.
- Sandermann, W., Augustin, H. 1963a. Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz. I. Mitteilung: Stand der Forschung. *Holz Roh-Werkstoff* 21: 256—265.
- — 1963b. — II. Mitteilung: Untersuchungen mit Hilfe der Differential-Thermo-Analyse. *Holz Roh-Werkstoff* 21: 305—315.
- — 1964. — III. Mitteilung: Chemische Untersuchung des Zersetzungsablaufs. *Holz Roh-Werkstoff* 22: 377—386.
- Sieber, R. 1951. *Die Chemisch-Technischen Untersuchungsmethoden der Zellstoff- und Papier-Industrie*. Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springer.
- Töppel, O. 1960. Zur Bestimmung der „Hibbert-Körper“. *Holzforsch.* 14: 139—146.
- Vieböck, F., Schwappach, A. 1951. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 63 (1930) 2818. Nach R. Sieber.
- Wardrop, A. B. 1957. The Phase of Lignification in the Differentiation of Wood Fibers. *Tappi* 40: 225—243.
- West, E., MacInnes, A. S., Hibbert, H. 1943. Studies on Lignin and Related Compounds. LXIX. Isolation of 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone and 1-Ethoxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone from Ethanolytic Products of Spruce Wood. *J. Am. Chem. Soc.* 65: 1185—1192.
- Zavarin, E., Snajberk, K. 1963. The Chemistry of the Natural Phlobaphenes. I. Pyrolysis of the Phlobaphenes from Redwood (*Sequoia sempervirens* Endl.). *Tappi* 46: 320—323.
- — 1965. — III. Pyrolysis of the Phlobaphenes from Five Representative Softwood Species. *Tappi* 48: 612—616.
- — Smith, R. M. 1965. II. Further Pyrolysis Studies of the Phlobaphenes from Redwood (*Sequoia sempervirens* Endl.). *Tappi* 48: 574—577.