

alkohol aufwies, zeigte das morsche 0,16%, das vermoderte 0,4%. Die Gesamtergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Methylalkohol und Essigsäure sind

Tabelle 2.
Zusammensetzung von Kiefernholzern.

Kiefernholz	Cellulose 0/0	Lignin 0/0	Durch 1 0/0iges Alkali aus- gezogene Stoffe		Wasser 0/0	Asche 0/0	Flüchtige Säuren 0/0	Methyl- alkohol 0/0
			wasser- löslich 0/0	wasser- unlöslich 0/0				
gesund	58	23	4,4	0,7	9,4	0,2	2,6	0,01
morsch	47	20	10,3	5,6	10	2	3,7	0,17
halbvermodert . . .	23,3	23,6	12,5	12,1	10,6	2,5	5,9	0,4
völlig vermodert*)	6	20,1	—	—	—	7,5 (sand- haltig)	—	—

*) Von dieser Probe stand nur wenig zur Verfügung.

neben Glucuron- oder Galacturonsäure und Zuckerstoffen charakteristische Bestandteile der Pectine. So liefert z. B. nach den grundlegenden Untersuchungen von Ehrlich²⁾ und seinen Schülern die Pectinsäure der Rübe bei der Hydrolyse von 100 Teilen:

Galacturonsäure	64,8 %
Methylalkohol	6,7 %
Essigsäure	12,8 %
Arabinose	11,7 %
Galactose	13,1 %

Ehrlich spricht die Rübenpectinsäure als Ester-säure an, in deren Komplex von den vier Molekülen der vorhandenen Galacturonsäure zwei Carboxylgruppen mit zwei Molekülen Methylalkohol verestert sind, während die andern beiden Carboxylgruppen sich frei als solche vorfinden. Die Essigsäure liegt als Triacetylverbindung vor.

Bei der Hydrolyse der Pectinsäure des Flachses (100 Teile) wurden von Ehrlich erhalten:

Galacturon- und Glucuronsäure	61,15 %
Methylalkohol	4,13 %
Essigsäure	8,62 %
Arabinose	10,9 %
Xylose	10,9 %
Galactose	13,6 %

Der stete Methylalkoholgehalt der Pectinstoffe kann zu erheblichen Täuschungen führen, wenn der Ligningehalt morscher Hölzer lediglich nach dem Zeisel-Fantoschen Verfahren beurteilt wird. Aus dem Befund von 0,4% Methylalkohol in dem hier untersuchten halb vermoderten Holz errechnet sich eine Methoxylzahl von 4. Nun haben Rose und Lisse im frischen Holz nach Zeisel-Fanto die Methoxylzahl 3,94, im vermoderten den Wert 7,8 gefunden. Aus der Zunahme um etwa 4 Einheiten ist auf starke Anreicherung des methoxylhaltigen Lignins geschlossen. Der Irrtum wäre zutage getreten, wenn nicht nur nach Zeisel-Fanto mit Jodwasserstoff der Gesamtgehalt an Methoxylgruppen, sondern außerdem nach v. Fellenberg der in Esterform vorliegende, schon mit verdünntem Alkali abspaltbare Methylalkohol bestimmt und in Abzug gebracht wäre.

Auf ein Anwachsen des Ligningehalts beim Vermodern des Holzes kann weder aus den vorliegenden Methoxylzahlen noch aus dem Verhalten der Hölzer beim Willstätter-Krullischen Verfahren (siehe oben) geschlossen werden. Damit ist die Grundlage der Lignintheorie erschüttert. Zur Kohlenbildung haben Lignin und Cellulose beigetragen. Die Cellulose geht während des Vermoderungsprozesses durch Hydrolyse und Oxydation

in Oxycellulose über, außerdem entstehen Pectinstoffe. Die Glucuronsäurekomponente der Oxycellulose wandelt sich sehr leicht, schon beim Eindampfen mit Wasser, in Huminsäuren um, aus denen weiterhin die Kohle entsteht. Oxycellulose findet sich noch im nächsten Umwandlungsprodukt des Holzes, dem Torf, in beträchtlichen Mengen, wie schon im vorigen Jahre nachgewiesen wurde⁴⁾. [A. 111.]

Bemerkungen über die präparative Darstellung von Phenylcyanat aus Benzacid.

Von H. WIELAND, München.

(Eingeg. 30. Juni 1926.)

Ein bedauernswerter Unfall, der sich vor kurzem bei der Ausführung dieser Reaktion im Freiburger Laboratorium zugetragen hat, veranlaßt mich — zur Verhütung weiteren Mißgeschicks — folgende Bemerkungen zu der in der letzten Auflage von „Gattermanns Praxis“ (S. 136) gegebenen Vorschrift zu machen:

Die Zersetzung des Benzacids wird durch Erwärmen seiner Lösung in Benzol nach Schroeter (Ber. 42, 2339) vorgenommen. Nachdem die Stickstoffentwicklung zu Ende gekommen ist, wird die Apparatur zur Vakuumdestillation umgestellt, nun aber das Benzol bei Atmosphärendruck abdestilliert, damit mit aller Sicherheit etwaige Reste des Acids vollends zersetzt werden. Bei allen Operationen muß stets im Wasserbad, darf niemals mit freier Flamme erhitzt werden. Das Tragen einer Schutzbrille ist bei der Vakuumdestillation, wie auch in dem Abschnitt „Zur Verhütung von Unfällen“ (S. 74) allgemein vorgeschrieben, unerlässlich.

Nach vielfacher Erfahrung kommt es nie zu einer stürmischen Zersetzung oder gar Explosion, wenn man sich genau an die im „Gattermann“ gegebene und oben erläuterte Vorschrift hält. Zweifellos war bei dem Unfall in Freiburg noch unzersetztes Acid vorhanden, als mit der Vakuumdestillation begonnen wurde; bei rascher Steigerung der Temperatur hat sich dieses dann explosionsartig zersetzt.

Die Reaktion wird im hiesigen Institut in allen Teilen nochmals genau durchgeprüft. Bis zum Abschluß dieser Prüfung möchte ich raten, das Präparat nur unter Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln darzustellen zu lassen. [A. 179.]

Zur technischen Analyse von Indanthren-Farbküpen.

Von Ing. GUSTAV DURST und Dr. HANS ROTH, Konstanz.

(Eingeg. 16. Mai 1926.)

Die Küpenfärberei gehört heute noch zu den schwierigsten Problemen, die dem Färber gestellt werden. Bei den meisten andern Farbstoffen hat das eigentliche Ansetzen des Farbbades mit chemischen Vorgängen nichts zu tun, einzig der Dispersitätsgrad wird durch Temperaturänderungen, Salzzusätze usw. dem Färbverfahren angepaßt, und es ist bei vielen Färbungen auch ein leichtes, die erzeugte Färbung wieder abziehen und dadurch Verbesserungen von vorgekommenen Fehlfärbungen zu bewirken. Nur bei den Küpen- und vor allem den Indanthrenfarben geht dem eigentlichen Färbeprozess das Verküpen, das heißt Auflösen in alkalischen Reduktionsmitteln voraus; anders sind die Indanthrene überhaupt nicht in Lösung zu bringen. Als Alkali dient gewöhnliches Ätznatron, als Reduktionsmittel Hydrosulfit. Die Indanthrenküpen sind kolloidale Lösungen von küpen-saurem Natron, und die diesen Salzen zugrundeliegenden

²⁾ Biochem. Ztschr. 168, 263 und 169, 13 [1926].

⁴⁾ Z. ang. Ch. 38, 339 [1925].