

Ob die besprochene Reaktion zu einer Quecksilber-Bestimmungsmethode führen wird, muß dahingestellt bleiben, bestimmt aber läßt sie sich ausbauen zu einer Methode zur quantitativen Erfassung von Eisenpentacarbonyl, die alsdann lediglich in einer Säure-Titration besteht (vergl. obige Zersetzungsgleichung).

Was die Reaktion von Pentacarbonyl mit anderen Quecksilberverbindungen anlangt, so haben Versuche mit Mercuribromid bzw. -jodid bislang noch zu keinen greifbaren Ergebnissen geführt. Hingegen wirkt Mercuriacetat in Aceton-Lösung sowohl als auch in Wasser auf Pentacarbonyl prompt ein. Mercurinitrat, in Wasser gelöst, zeigt anfänglich eine gelbliche Fällung, die jedoch alsbald verschwindet, d. h. in schmutzig-graugrün übergeht. Es hat den Anschein, daß die Nitratgruppen nach Eintritt der ersten Reaktion den Carbonylrest weiterhin afoxydieren, wobei offenbar Quecksilber-Abscheidung erfolgt. Mit Mercuronitrat tritt unter lebhafter Gasentwicklung sofort Quecksilber-Abscheidung ein. Mercurisulfat zeigt in wäßriger Lösung gleichfalls Einwirkung unter Bildung eines gelblichen Niederschlags.

Außerdem haben wir Arbeiten begonnen, die die Einwirkung anderer Metallsalze (Zn, Ag, Sn) auf Carbonyle zum Gegenstand haben; wir bitten, uns dieses Gebiet noch für kurze Zeit zu überlassen. Untersuchungen über die Einwirkung von Hydrazinen auf Eisenpentacarbonyl sind nach dem Erscheinen der interessanten Arbeit von Hieber und Sonnenkalb²⁾ unsererseits eingestellt worden. Der eine von uns (Hock) war hierbei zu ähnlichen Ergebnissen wie die genannten Autoren gelangt. Auch eine Untersuchung über die Einwirkung von Ammoniak auf Pentacarbonyl ist im Gange.

Bei der Einwirkung von Pyridin auf Eisenpentacarbonyl ist es uns nicht gelungen, das von Kunz und Kreß³⁾ beschriebene Derivat vom Eisenheptacarbonyl zu erhalten, vielmehr stehen wir, wie Hieber und Sonnenkalb, der Existenz eines Eisenheptacarbonyls skeptisch gegenüber.

Der I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges. möchten wir an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank für das uns liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellte Eisenpentacarbonyl aussprechen.

326. Richard Falck und Werner Coordt: Der Methoxyl-Gehalt beim Lignin- und Cellulose-Abbau des Holzes.

[Aus d. Mykolog. Institut d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]
(Eingegangen am 1. September 1928.)

In der ersten Mitteilung über den Lignin- und Cellulose-Abbau des Holzes¹⁾ sind zwei verschiedene Arten des Holzabbaues in bezug auf den Verbrauch von Cellulose und Lignin nachgewiesen worden: Korrosion und Destruktion. Der Lignin-Gehalt wurde damals nach der Methode von H. Urban ermittelt. Als charakteristischer Bestandteil des Lignins ist die Methoxylgruppe analytisch leicht bestimmbar.

Die erste Arbeit soll nun durch Mitteilung des Methoxyl-Gehaltes in den bei der obengenannten Untersuchung verwendeten Substanzen ergänzt werden. Die Gewichtsprocente für Lignin und Methoxyl sind in ver-

²⁾ B. 61, 1424 [1928].

³⁾ B. 60, 367 [1927].

¹⁾ B. 60, 225 [1925].

schiedenen Phasen der Zersetzung miteinander verglichen worden, ebenso die Volumprocente, die sich auf gleiche Holzvolumina (100 ccm) beziehen. Auf diese Weise soll geprüft werden, ob das Lignin durch die beiden erwähnten Abbauprozesse Veränderungen erfährt, soweit sich dies am Methoxyl-Gehalt feststellen läßt. Ferner ist geprüft worden, welcher Anteil des Methoxyl-Gehaltes im Holze aus dem Extrakt stammt und welcher dem Lignin zukommt. In dieser Arbeit sind daher in erster Linie die Methoxyl-Werte von extrahierten (durch Alkohol-Benzol-Gemisch) Holzproben verglichen worden. Zur Ergänzung ist dann der Methoxyl-Gehalt vom Ausgangsmaterial, d. h. vom nicht extrahierten Holz, und von den Extrakten aus den in verschiedenen Stadien befindlichen Proben beider Zersetzungsarten angegeben worden.

Angewandte Holzproben.

Korrosion: Rotfaule, etwa 40-jährige Fichte. In Abständen von je 1 m wurden Holzscheiben entnommen, die die verschiedenen Stadien, vom gesunden Holz — A — beginnend, in guter Abtrennung boten, da Befall und Zersetzung vom Wurzelkopf nach oben fortschreitend kontinuierlich erfolgen. A gesund; B schwach angegriffen; C mittelmäßig angegriffen; D stark zersetzt; E sehr stark zersetzt.

Destruktion: Merulius-fauler (echter Hausschwamm) Fichtenbalken. Drei Stadien des Befalls unterschieden und abgetrennt: M I, M II und M III. Als Material dienten dieselben Proben, die der oben genannten Untersuchung zugrunde lagen, und die bei ihr enthaltenen Extrakte.

A. Der Methoxyl-Gehalt im gesunden und im zersetzten Holz. 1. Analysen-Ergebnisse (Angaben in Gewichts-Prozenten.)

Probe	im nicht-extrahierten Holz		im extrahierten Holz		im Alkohol-Benzol-Extrakt	
	gef.	Mittel	gef.	Mittel	gef.	Mittel
Korrosion						
A	4.29, 4.37	4.33	4.13, 3.98	4.06	10.33, —	10.33
B	4.26, 4.31	4.29	3.85, 3.79	3.82	14.05, 13.88	13.97
C	4.43, 4.47	4.45	3.77, 3.69	3.73	9.12, 8.94	9.03
D	3.27, 3.20	3.24	2.88, 2.87	2.88	9.86 —	9.86
E	4.75, 4.99	4.87	3.88, 3.76	3.82	10.57 —	10.57
Destruktion						
M I	4.60, 4.70	4.65	4.27, 4.40	4.34	8.67 —	8.67
M II	6.38, 6.37	6.38	6.40, 6.39	6.40	8.48, 8.32	8.40
M III	8.31, 8.43	8.37	8.44, 8.34	8.39	9.46, 9.30	9.38

2. Vergleichende Gewichts-Prozente im extrahierten Holz bei der Korrosion.

	Probe A	B	C	D	E
Lignin-Gehalt	23.55	22.18	20.50	16.08	15.10% ³⁾
Methoxyl-Gehalt	4.06	3.82	3.73	2.88	3.82% ²⁾

²⁾ Das benutzte Ausgangsmaterial war vorher mit Alkohol-Benzol-Gemisch (1:1) extrahiert worden. Die obigen Zahlen beziehen sich auf extrahiertes Holz.

³⁾ B. 60, 231 [1927].

3. Vergleichende Volum-Prozente im extrahierten Holz bei der Korrosion. (Gewichtsanteile in 100 ccm Holz.)

Probe	A	B	C	D	E
Lignin-Gehalt	11.80	9.63	8.04	5.12	2.17 % ³⁾
Methoxyl-Gehalt	2.05	1.65	1.46	0.92	0.55

Berechnungsweise: Die Zahlen aus Tabelle 2 wurden auf nicht-extrahiertes Ausgangsmaterial umgerechnet und mit dem zugehörigen spezif. Gewicht dieses Materials multipliziert, wie dies schon in der früheren Arbeit durchgeführt wurde. Beispiel: Methoxyl-Gehalt 4.06 %; Extrakt 3.1 %; spez. Gewicht 0.52.

$$4.06 \times 96.9 \times 0.52 / 100 = 2.05 \text{ Volum-}\%$$

Die Zahlen aus Tabelle 2 und 3 zeigen, daß bei der Korrosion mit Abnahme des Lignin-Gehaltes auch der Methoxyl-Gehalt entsprechend sinkt.

4. Der Methoxyl-Gehalt in Prozent, bezogen auf den zugehörigen Lignin-Gehalt bei der Korrosion.

Probe	A	B	C	D	E
	17.24	17.22	18.20	17.91	(25.30) %

Die Zahlen wurden aus Tabelle 2 errechnet; Beispiel: Lignin-Gehalt 23.55 %; Methoxyl-Gehalt 4.06 %.

$$4.06 \times 100 / 23.55 = 17.24 \%$$

Der Methoxyl-Gehalt des Lignins bleibt bei der Korrosion in allen Stadien annähernd gleich mit Ausnahme des letzten Stadiums, wo er unregelmäßig erhöht ist.

5. Vergleichende Gewichts-Prozente bei der Destruktion.

Probe	A	M I	M II	M III
Lignin-Gehalt	23.55	24.60	42.98	56.58 % ³⁾
Methoxyl-Gehalt	4.06	4.34	6.40	8.39 % ⁴⁾

6. Vergleichende Volum-Prozente bei der Destruktion. (Gewichtsanteile in 100 ccm Holz.)

Probe	A	M I	M II	M III
Lignin-Gehalt	11.80	11.20	12.00	10.90 % ³⁾
Methoxyl-Gehalt	2.05	1.77	1.77	1.57

Berechnungsweise: Die Zahlen wurden aus Tabelle 5 in gleicher Weise berechnet wie die in Tabelle 3, nur mit dem Unterschied, daß bei M II 20 % und bei M III 30 % Schwund berücksichtigt werden mußten.

Wie der Lignin-Gehalt, so bleiben auch die Methoxyl-Prozente in allen Destruktions-Stadien annähernd konstant.

7. Der Methoxyl-Gehalt in Prozent, bezogen auf den zugehörigen Lignin-Gehalt bei der Destruktion.

Probe	A	M I	M II	M III
	17.24	17.64	14.89	14.83 %

Die Zahlen wurden aus Tabelle 5 errechnet.

Der Methoxyl-Gehalt des Lignins bleibt bei der Destruktion nur im ersten Zersetzungs-Stadium bestehen, beim 2. und 3. Stadium ist er im gleichen

⁴⁾ Der Methoxyl-Gehalt wurde in extrahiertem Holz bestimmt.

Verhältnis vermindert und zwar um ungefähr 3%. Bei vorgeschrittener Destruktion hat das zurückbleibende Lignin in den vorliegenden Proben also einen um ungefähr 3% verringerten Methoxyl-Gehalt.

B. Der Methoxyl-Gehalt in den Extrakten.

Die Extrakte wurden durch Behandlung des Holzes mit einem Alkohol-Benzol-Gemisch (1:1) gewonnen.

8. Vergleichende Gewichtsprocente der Extrakte.

Probe	A	B	C	D	E	MI	MII	MIII
Extrakt-Gehalt im Holz in %	3.1	4.0	5.0 ^{b)}	3.7	4.7	8.25 ^{b)}	12.8	18.8
Methoxyl-Gehalt im Extrakt in %	10.33	13.97	9.03	9.86	10.57	8.67	8.40	9.38
Methoxyl-Gehalt des Extraktes, auf Holz umgerechnet, in %	0.32	0.56	0.45	0.36	0.50	0.71	1.08	1.76

Der prozentuale Methoxyl-Gehalt des Extraktes aus dem gesunden Holz und aus den verschiedenen Zersetzungsstadien zeigt keine sehr erheblichen Differenzen⁶⁾. Er hat einen Durchschnittswert von etwa 10% bei den durch Korrosion, von etwa 9% bei den durch Destruktion zersetzten Holzproben. Aus diesem Grunde richtet sich der Methoxyl-Anteil im Extrakt in erster Linie darnach, ob das Extrakt-Prozent durch die Zersetzung vermehrt oder vermindert wird. Bei der Korrosion wird der Extrakt-Gehalt nicht verändert, dafür auch das extrahierbare Methoxyl-Prozent des Holzes beim Korrosionsprozeß wenig beeinflusst. Bei der Destruktion steigt der Extrakt-Gehalt mit dem Zersetzungsgrad, und dem entspricht auch der Anstieg des Methoxyl-Anteiles, der in den Extrakt übergeht: Der Methoxyl-Gehalt bleibt im korrosiv zersetzten Holz etwa derselbe, während er im destruktiv zersetzten mit dem Zersetzungsgrad ansteigt.

9. Vergleichende Volumprocente der Extrakte.

Probe	A	B	C	D	E	MI	MII	MIII
Extrakt-Gehalt im Holz in %	1.7	1.8	2.0	1.2	0.7	3.63	4.8	5.6
Methoxyl-Gehalt des Extraktes, auf Holz umgerechnet, in %	0.17	0.22	0.18	0.12	0.08	0.31	0.34	0.41

Die Berechnung geschah in der gleichen Weise wie in Tabelle 3 und 6.

Da das Volumprozent des Extraktes sich im korrosiv zersetzten Holz mit fortlaufender Zersetzung etwas verringert, während es bei der Destruktion ansteigt, verringern sich auch die Methoxyl-Volumprocente des Holzes bei der Korrosion von etwa 0.2 auf 0.1%, während sie bei der Destruktion von etwa 0.2 bis 0.4% ansteigen.

^{b)} Die nochmalige Bestimmung des Extraktes ergab die obigen Gehalte gegenüber dem früheren von 2.1% bei Holz C und 7.5% bei Holz MI.

⁶⁾ Die Methoxyl-Zahl für das I. Stadium der Korrosion scheint mit einem Fehler behaftet zu sein.

10. Zur Kontrolle der vorstehenden Schlußfolgerung wurden die Methoxyl-Gehalte im Extrakt mit den Methoxyl-Gehalten im zersetzten Holz, und zwar vor und nach der Extraktion derselben, verglichen.

Die folgenden Tabellen sind sämtlich auf ursprüngliches, also nicht-extrahiertes Ausgangsmaterial umgerechnet.

a) Korrosion; Gewichtsprozente:

Probe	A	B	C	D	E
Methoxyl-Gehalt:					
im nicht-extrahiert. Holz	4.33	4.29	4.45	3.24	4.87 %
im extrahiert. Holz	3.94	3.67	3.65	2.77	3.64 %
im Extrakt, ber. aus der Differenz	0.39	0.62	0.80	0.47	1.23 %
im Extrakt bestimmt	0.32	0.56	0.45	0.36	0.50 %

b) Korrosion; Volumprozente:

Probe	A	B	C	D	E
Methoxyl-Gehalt:					
im nicht-extrahiert. Holz	2.25	1.93	1.78	1.07	0.73 %
im extrahiert. Holz	2.05	1.65	1.46	0.91	0.55 %
im Extrakt, ber. aus der Differenz	0.20	0.28	0.32	0.16	0.18 %
im Extrakt bestimmt	0.17	0.22	0.18	0.12	0.08 %

c) Destruktion; Gewichtsprozente:

Probe	A	M I	M II	M III
Methoxyl-Gehalt:				
im nicht-extrahiert. Holz	4.33	4.65	6.38	8.37 %
im extrahiert. Holz	3.94	4.01	5.58	6.81 %
im Extrakt, ber. aus der Differenz	0.39	0.64	0.80	1.56 %
im Extrakt bestimmt	0.32	0.71	1.08	1.76 %

d) Destruktion; Volumprozente

Probe	A	M I	M II	M III
Methoxyl-Gehalt:				
im nicht-extrahiert. Holz	2.25	2.05	2.02	1.93 %
im extrahiert. Holz	2.05	1.76	1.77	1.57 %
im Extrakt, ber. aus der Differenz	0.20	0.29	0.25	0.34 %
im Extrakt bestimmt	0.17	0.31	0.34	0.41 %

Diese Zahlen bestätigen, daß bei der Korrosion die Methoxyl-Gehalte im extrahierten Holz und im Extrakt mit fortschreitender Zersetzung sich nur wenig verändern und etwa in demselben Grade abnehmen, während bei der Destruktion das extrahierte Holz methoxyl-ärmer, der Extrakt methoxyl-reicher wird.

C. Der Methoxyl-Gehalt des nach der Urbanschen Methode aus gesundem und zersetztem Holz erhaltenen Lignins.

11. Die verarbeitete Substanz stammte aus der Arbeit von Falck-Haag und war, wie erwähnt, nach der Methode von H. Urban³⁾ ermittelt worden.

Das Lignin des Holzes

A	C	D	M II	enthält
11.26	13.39	11.96	11.17 %	Methoxyl.

Vorstehende Werte sind kleiner als der Methoxyl-Gehalt von Ligninen, die nach andern Methoden dargestellt worden sind. W. Fuchs hat in seiner Monographie über das Lignin⁷⁾ die Daten zusammengestellt. Darnach enthält das Schwefelsäure-Lignin von Coniferenholz 13.95—16.40% Methoxyl; das Salzsäure-Lignin 11.60—14.67% Methoxyl; ein durch alkalischen Aufschluß gewonnenes Lignin 13.55% Methoxyl; dagegen beträgt der Methoxyl-Gehalt von genuinem Lignin 21.5%.

12. Unter der Voraussetzung, daß das mit Alkohol-Benzol-Gemisch extrahierte Holz nur Methoxylgruppen enthält, die am Lignin gebunden sind, müßte der Methoxyl-Gehalt des dargestellten Lignins dem Methoxyl-Gehalt des extrahierten Holzes entsprechen.

Man vergleiche die zugehörigen Zahlen:

Probe	A	B	C	D	M I	M II	M III
Methoxyl-Gehalt des Lignins:							
nach Tabelle 4 und 7	17.24	17.22	18.20	17.91	17.64	14.89	14.83%
nach Tabelle 8	11.26	—	13.39	11.96	—	11.17	—

Bei einem Vergleich vorstehender Zahlen ersieht man, daß große Unterschiede vorhanden sind, und zwar ist der Methoxyl-Gehalt der nach Urban isolierten Lignine im allgemeinen um ungefähr 6% niedriger als im extrahierten Holz. Bei der vorgeschrittenen Destruktion beträgt dieser Unterschied nur rund 3%, so daß hier nach dem Methoxyl-Gehalt dreierlei Lignine zu unterscheiden sind: 1. das Lignin im gesunden, korrodierten und schwach destruierten Holz, 2. das Lignin in stark destruiertem Holz (M III) und 3. das nach Urban dargestellte Lignin. Die isolierten Lignin-Präparate haben durch die chemische Behandlung eine Veränderung erlitten, zum mindesten einen Verlust von ungefähr 6% Methoxyl. Dagegen bleibt das Lignin, das beim Abbau des Holzes auf biologischem Wege durch Korrosion und in den ersten Stadien der Destruktion erhalten wird, im Methoxyl-Gehalt zunächst unverändert. Erst wenn bei der Destruktion die Cellulose größtenteils aufgezehrt ist, wird der Methoxyl-Gehalt gemindert (Probe M III), aber nicht so stark wie bei der chemischen Reindarstellung. Das durch den fadenpilzlichen Destruktionsprozeß in großer Menge erhältliche Lignin erscheint demnach mit Bezug auf den Methoxyl-Gehalt weniger verändert als das auf chemischem Wege erhältliche.

327. Franz X. Erben: Über Chlor-arsinoso-chinin (III. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Rudolf-Spitals in Wien.]

(Eingegangen am 25. August 1928.)

In der früheren Mitteilung¹⁾ wurde darauf hingewiesen, daß die Synthese des Chlor-arsinoso-chinins aus Dehydro-chinin mit Arsen-trichlorid eine Temperatur von 130—135° durch einige Stunden erfordert. Niedrigere Temperaturen ergaben Produkte mit geringerem Arsengehalt.

⁷⁾ W. Fuchs, Die Chemie des Lignins, Berlin 1926.

¹⁾ Erben und Philippi, Über Chlor-arsinoso-chinin (Zweite Mitteilung), B. 60, 122 [1927].