

Was bedeutet die Angabe, daß die Linie auf  $+3$  bis  $-4$  X-Einheiten mit der berechneten übereinstimmt? Wenn die Linie beweisend sein soll, dann müßte sie mindestens auf eine X-Einheit mit der berechneten übereinstimmen und durch die zugehörige  $\beta$ -Linie gestützt sein. Es müßte ferner angegeben sein, welche Koinzidenzen in Betracht kommen oder ausgeschlossen sind, d. h., welche Linien das Photogramm sonst noch zeigt. Ehe hierüber nicht genauere Angaben vorliegen, ist noch kein Beweis für die Entdeckung des Elementes Nr. 61 erbracht.

#### Nachschrift.

Als die vorstehende Abhandlung schon im Druck war, erschien in Nr. 2953 der „Nature“ vom 5. Juni 1926 ein von J. A. Harris, L. F. Yntema und Prof. B. S. Hopkins selbst verfaßter Bericht über das Element Nr. 61. Inhaltlich deckt er sich zwar im wesentlichen mit der Abhandlung in der „News Edition“ der Industrial and Engineering Chemistry, er enthält aber doch einige neue Angaben über die Fraktionierung, über das Absorptionsspektrum und den röntgenspektrographischen Befund, zu denen ich mich noch äußern möchte.

Zur Begründung dafür, daß die Fraktionierung der Bromate zur Abtrennung von 61 geeigneter sein soll als die Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate, wird behauptet, daß es leichter sei, einen kleinen Betrag eines Elementes von einer großen Menge eines zweiten abzutrennen, wenn ersteres sich in den schwerer löslichen Fraktionen befindet. Es ist nämlich zu erwarten, daß in der Reihe Neodym (60) — 61 — Samarium (62) mit steigender Ordnungszahl die Löslichkeit der Bromate sinkt, während die der Magnesiumdoppelnitrate steigt. Beim Fraktionieren der Bromate ist also 61 in den weniger löslichen Kopffractionen, beim Fraktionieren der Magnesiumdoppelnitrate dagegen in den Endlaugen zu erwarten, in beiden Fällen neben Samarium. Meines Erachtens hat die Anreicherung in den schwerer löslichen Fraktionen vor der in den leichter löslichen prinzipiell keinen Vorteil. Ich habe das Element 61 weder in den Endlaugen der Magnesiumdoppelnitrate noch in den schwerer löslichen Anteilen der basischen Fraktionierung gefunden, die viel wirksamer ist als die fraktionierte Kristallisation. In der Reihe Neodym — 61 — Samarium sinkt nämlich mit steigender Ordnungszahl ebenso wie die Löslichkeit der Bromate auch die Basizität, so daß sich 61 mit Samarium in den ersten Fällungen, welche die schwächeren Basen enthalten, hätte anreichern müssen. Was mich von der Wahl der Bromate zur Fraktionierung von Cererden abhielt, ist der Umstand, daß die Bromate der seltenen Erden zwischen Neodym und den Yttererden ein Minimum der Löslichkeit zeigen, das etwa bei Samarium oder Europium zu liegen scheint. Es ist deshalb zu erwarten, daß die Löslichkeit der in der Nähe des Minimums liegenden Bromate von 61, Samarium, Europium und Gadolinium, einander sehr ähnlich sein wird, und daß man in den schwerer löslichen Bromatfraktionen ein Gemenge der beiderseitigen Nachbarn des Samariums oder Europiums finden wird.

Auch in dem neuen Bericht vermisse ich eine Angabe darüber, was alles aus dem neodymreichen Material, das der Bromatfraktionierung unterworfen wurde, herauskristallisiert worden ist.

Über das Absorptionsspektrum der Fraktionen, die 61 enthalten sollten, wird jetzt folgendes berichtet: „Two bands, one at  $5816 \text{ \AA. U.}$  and another at  $5123 \text{ \AA. U.}$ , that had shown very faintly in supposedly pure neodymium, became stronger in some fractions as the other neodymium bands disappeared.“

Das neuerdings genannte Band 5123 gehört ebenso wie das bei 5816 einem sehr starken und breiten Absorptionsgebiet an — etwa zwischen 5350 und 5000 gelegen —, welches bei mittleren Konzentrationen als ein breiter schwarzer Streifen erscheint und sich erst bei starker Verdünnung in mehrere schmale Streifen auflöst. Die Lage und Intensität dieser Streifen wird natürlich ebenfalls durch steigende Mengen Samarium und anderer Erden in steigendem Maße verändert, was Harris, Yntema und Hopkins nicht berücksichtigt haben. Wir haben in Fraktionen, welche ein derartig verändertes Neodymspektrum zeigten (das sich auch synthetisch erhalten läßt), bei der röntgenspektroskopischen Prüfung nie eine Andeutung für das Vorhandensein von 61 gefunden. In letzter Zeit hat Dr. A. Grimm mit einem verbesserten Röntgenspektrographen unter Bedingungen, welche noch den Nachweis von 0,01 % einer Beimengung gestatteten, meine früher hergestellten Fraktionen, die 61 enthalten konnten, abermals geprüft, wieder mit völlig negativem Erfolg.

Über das Ergebnis ihrer Röntgenanalyse berichten Harris, Yntema und Hopkins jetzt folgendes: „A mean value of five determinations of  $2.2781 \text{ \AA. U.}$  was found for the  $L\alpha$  line and one determination of  $2.0770 \text{ \AA. U.}$  for the  $L\beta_1$  line. A faint indication of the  $L\beta_2$  line was also noted.“

Ich vermisse hier eine Angabe darüber, welches Spektralgebiet aufgenommen wurde, wie groß die Dispersion war, welche Linien das Spektrogramm überhaupt zeigt und in welchem Intensitätsverhältnis. Am überzeugendsten wäre es gewesen, wenn das Spektrogramm reproduziert worden wäre. Aber vermutlich sind die dem Element 61 zugeschriebenen Linien so schwach, daß sie sich nicht reproduzieren lassen. Der Umstand, daß der für 61  $L\alpha$  berechnete Wert nur als Mittelwert von fünf Messungen erhalten werden konnte, spricht gleichfalls dafür, daß die beobachtete Linie so schwach war, daß ihre Lage nicht genau ermittelt werden konnte. Wenn aber dies der Fall ist, dann kann die zugehörige  $\beta$ -Linie, deren Lage sich durch eine einzige Messung ermitteln ließ, nicht mehr sichtbar sein.

Es behebt also auch die neue Veröffentlichung über die Entdeckung des Elementes 61 meine Zweifel an ihrer Wirklichkeit noch nicht, und es bleibt abzuwarten, ob die in Aussicht gestellten Versuche zur Anreicherung des Elementes Erfolg haben werden. [A. 120.]

## Lignin- und Oxycellulosetheorie.

Von Professor Dr. J. MARCUSSON.

Staatliches Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 15. Mai 1926.)

Eine Hauptstütze der Fischer-Schraderschen Lignintheorie bilden Untersuchungen von Rose und Lisse über den Holzerfall. Die genannten Forscher haben festgestellt<sup>1)</sup>, daß beim Vermodern des Holzes der Cellulosegehalt mehr und mehr abnimmt, während Methoxylzahlen und Alkalilöslichkeit steigen. Die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit sind in nachfolgender Tab. 1 zusammengestellt. Aus den angeführten und aus eigenen Versuchen haben Fischer und Schrader den Schluß gezogen, daß die Cellulose durch Pilze unter Bildung von Gasen zerstört werde, und daß eine erhebliche Anreicherung des methoxylhaltigen Lignins erfolge. Nur das Lignin soll bei der weiteren Umwandlung des Holzes in Kohle übergehen.

<sup>1)</sup> Journ. of Ind. and Eng. Chem. 9, 284 [1917].

Demgegenüber hat sich ergeben, daß ein beträchtlicher Teil der Cellulose bei der Vermoderung Oxycellulose bildet und sich über diese Oxydationsstufe gleichzeitig mit dem Lignin in Kohle umwandelt. Ferner konnte festgestellt werden, daß eine Anreicherung des Lignins beim Vermodern des Holzes überhaupt nicht stattfindet, die für morsches Holz charakteristischen hohen Methoxylzahlen sind durch Pectinstoffe, die erhöhte Alkalilöslichkeit durch Oxycellulose bedingt.

Tabelle 1.  
Ergebnisse von Rose und Lisse.

Material	Cellulose %	Methoxyl- Gruppen %	alkali- löslich %	in kaltem Wasser löslich %	in heißem Wasser löslich %
Frisches Holz . . . .	59,0	3,9	10,6	4,0	2,2
Halbvermodertes Holz	41,7	5,2	38,1	1,8	4,2
Ganzvermodertes Holz	8,5	7,8	65,3	1,2	7,8

Im einzelnen ist folgendes zu bemerken: Zu den Versuchen wurden vier Proben Kiefernholz verwendet (wie denn auch Rose und Lisse von Nadelholz ausgegangen sind), und zwar gesundes, morsches, halb und völlig vermodertes Holz. Das Material wurde gemahlen und mit Benzol-Alkohol behufs Entfernung von Harz erschöpfend extrahiert. In dem so vorbereiteten Holz wurde der Gehalt an Cellulose, entsprechend dem Vorgehen von Rose und Lisse, nach Cross und Bevan durch Chlorierung bestimmt; zur Beurteilung des Ligningehaltes dienten nicht die leicht zu Trugschlüssen führenden Methoxylzahlen, sondern direkte Bestimmungen mit hochkonzentrierter Salzsäure nach Willstätter-Krull. Der Befund an Cellulose entsprach den Beobachtungen von Rose und Lisse; das gesunde Holz enthielt 58 %, das morsche 47 %, das halbvermoderte 23 %, das völlig vermoderte 6 % Cellulose. Die für Lignin gefundenen Werte waren 25, 32, 44 und 37 %. Es hat sich aber gezeigt, daß die im morschen Holz vorkommenden Huminsäuren durch hochkonzentrierte Salzsäure gleichzeitig mit dem Lignin abgeschieden werden, daß also die erhaltenen Werte zu hoch sind.

Um den von Huminsäuren herrührenden Fehler auszuschalten, wurde das Holz zunächst mit 1 % iger Natronlauge eine Stunde im Wasserbade erwärmt, die alkalische Lösung wurde dann abgetrennt und der unlösliche Rückstand mit hochkonzentrierter Salzsäure behandelt. Die nunmehr für den Ligningehalt des ursprünglichen Holzes ermittelten Zahlen waren 23, 20, 23,6 und 20,1 %, d. h. alle vier Holzproben enthielten nahezu die gleiche Ligninmenge.

Die in warmer verdünnter Natronlauge löslichen Anteile waren von Rose und Lisse indirekt, durch Wägung des Unlöslichen, bestimmt. Das gesamte Alkalilösliche wurde ohne weitere Isolierung als Humus angesprochen.

Diese Auffassung ist nicht richtig. Nähere Untersuchung hat ergeben, daß nur ein Teil des Alkalilöslichen aus wasserunlöslichen Humussäuren besteht, ein großer Teil ist wasserlöslich und zeigt die Reaktionen von Glucuronsäure, einer Aldehydcarbonsäure der Zuckerreihe, die ein charakteristisches Oxydationsprodukt der Cellulose ist. Glucuronsäure ist die wesentlichste Komponente der Oxycellulose, die man nach Tollens, Vignon und andern als eine Verbindung von Cellulose mit Glucuronsäure ansieht. Infolge der Bindung an Cellulose (oder Humusstoffe) wird die an sich wasserlösliche Glucuronsäure aus dem Holz durch Atmosphärien nicht ausgelaut, sondern zur weiteren Umwandlung in Huminsäure

befähigt. Die Isolierung der wasserlöslichen Säuren geschah folgendermaßen: Der mittels 1 % iger Natronlauge erhaltene Auszug des Holzes wurde mit  $\frac{1}{2}$  n-Salzsäure schwach angesäuert, wobei Ausfällung der Huminsäure erfolgte. Das Filtrat wurde im luftverdünnten Raum bei 40 ° größtenteils eingedampft, der Trockenrückstand mit 70–80 % igem Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung lieferte nach dem Eindampfen die löslichen Säuren, noch mit etwas Kochsalz verunreinigt, das besonders bestimmt wurde. Neben wasserlöslichen Säuren scheinen Pentosen vorzuliegen. Man erhielt aus dem gesunden Kiefernholz 4,4 %, aus dem morschen 10,3 %, aus dem vermoderten 12,5 %. An wasserunlöslichen Huminsäuren wurden gleichzeitig erhalten 0,7, 5,6 und 12,1 %. Die wasserlöslichen Säuren reduzierten ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung, gaben, bei vorsichtiger Isolierung, mit Naphthoresorcin und Salzsäure die Tollens'sche Glucuronsäurereaktion; der entstehende Farbstoff löste sich in Äther mit rotvioletter Farbe, die ätherische Lösung war im Spektroskop durch eine deutliche Bande gekennzeichnet, deren Mitte etwas rechts von der Natriumlinie lag. Wurden die löslichen Säuren mit verdünnter Salzsäure erhitzt, so destillierte Furfural über.

Dampfte man die wässrige Lösung der Säuren nicht im luftverdünnten Raum, sondern unmittelbar ein, so schieden sich Huminsäuren aus; die Huminsäurebildung verstärkte sich bei Gegenwart von Oxal- oder Salzsäure.

Bezüglich der wasserunlöslichen oben auf Grund der äußeren Beschaffenheit als Huminsäuren angesprochenen Säuren hat sich bei näherer Prüfung ergeben, daß sie bis zu 20 % durch hochkonzentrierte Salzsäure in Zuckerstoffe überführbar sind. Es liegen also Verbindungen von Säuren mit Kohlehydraten vor, wie sie für Oxycellulose charakteristisch sind. Man wird demgemäß schließen müssen, daß die wasserunlöslichen Säuren mindestens teilweise aus der Cellulose entstehen. Gegen eine erhebliche Mitbeteiligung des Lignins spricht auch der Umstand, daß bei allen untersuchten Holzproben der Ligningehalt fast der gleiche war.

Außer den bereits angeführten Bestandteilen sowie Wasser und Asche enthielten die Hölzer noch flüchtige Säuren (insbesondere Essigsäure) und Methylalkohol. Die Säuren wurden durch Erwärmen der Hölzer mit 1 % iger Natronlauge, Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, Abfiltrieren des Unlöslichen und Destillieren der wässrigen Lösung mit Wasserdampf gewonnen. Der Säuregehalt betrug beim gesunden Kiefernholz 2,6 %, ein Befund, der mit Literaturangaben im Einklang steht. Nach W. Cross<sup>2)</sup> entstehen bei der Hydrolyse des Holzes 1,2–2,8 % flüchtige Säuren, die als Gemisch von 75 % Essigsäure und 25 % Ameisensäure gekennzeichnet wurden. Diese Säuren sollen von Acetyl- und Formylgruppen des Lignins herrühren. Das hier untersuchte morsche Holz lieferte 3,7 %, das vermoderte 5,9 % flüchtige Säuren, die mit Alkohol und Schwefelsäure starke Essigätherreaktion gaben. Das Ansteigen des Essigsäuregehaltes beim Vermodern des Holzes ist auf Zersetzung der Cellulose zurückzuführen. Die Essigsäure ist aber nicht in freier Form vorhanden, sondern in wasserunlöslicher Bindung.

Der Gehalt der Hölzer an Methylalkohol wurde nach v. Fellenberg ermittelt. Die Proben wurden mit verdünnter Natronlauge erwärmt, der überdestillierende Methylalkohol wurde nach Entfernung von Aldehyden usw. mit Permanganat zu Formaldehyd oxydiert und in dieser Form mit fuchsin-schweflicher Säure colorimetrisch bestimmt. Während das Frischholz nur 0,01 % Methyl-

<sup>2)</sup> B. 43, 1526–1528 [1910].

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 Ehrlich<sup>2)</sup> 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 halbvermoderten 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 wurde<sup>4)</sup>. [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. Zweifelloos 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

<sup>2)</sup> Biochem. Ztschr. 168, 263 und 169, 13 [1926].

<sup>4)</sup> Z. ang. Ch. 38, 339 [1925].