

Analytisch-technische Untersuchungen

Methoxyl-Bestimmung im Holz.

(Beiträge zur chemischen Analyse des Holzes. I.)

Von Dr. WILLIBALD ENDER.

(Mitteilung aus dem Holzforschungsinstitut der Forstlichen Hochschule Eberswalde.)

(Eingeg. 21. Februar 1934.)

Für die Bestimmung von Methoxyl-Gruppen gibt es mehrere Methoden, unter denen die bekannte Bestimmung nach *Zeisel* (und ihre zahlreichen Modifikationen, z. B. nach *Stritar*, *Bamberger*, *Vieböck* und anderen¹⁾) in der organischen analytischen Chemie die größte Verbreitung gefunden hat. Sie besitzt aber gewisse Nachteile, die darin bestehen, daß man ziemlich teure Analysensubstanzen verwenden muß, daß sie weiterhin als gravimetrische Bestimmung langwierig und auch umständlich ist und daß schließlich bei der Analyse von Naturprodukten ihre Anwendung bedenklich erscheint, weil oft nicht von vornherein die Gewißheit besteht, daß außer Methyljodid (oder Äthyljodid bei Äthoxylbestimmungen) keine anderen flüchtigen Jodverbindungen bei der Behandlung der zu untersuchenden Substanz mit Jodwasserstoffsäure entstehen²⁾. Bei der Behandlung von Holz mit Jodwasserstoffsäure ist die Bildung von Furfurol nicht ausgeschlossen, und dieser Aldehyd scheint auf die Methoxylbestimmung nach *Zeisel* einen störenden Einfluß auszuüben³⁾.

Ein anderer Weg zur Bestimmung des Methoxylgehaltes pflanzlicher Stoffe ist von *Fellenberg*⁴⁾ vorgeschlagen worden. Nach dieser Methode werden die Methoxylgruppen zuerst mit 72%iger Schwefelsäure in der Hitze verseift, dann wird der abgespaltene Methylalkohol durch Destillation isoliert und angereichert, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Formaldehyd übergeführt und dieser mit fuchsin-schwefeliger Säure colorimetrisch bestimmt. Abgesehen davon, daß diese Methode sehr umständlich ist und deshalb sorgfältigstes Einarbeiten erfordert, bestehen folgende Bedenken: 1. die Fehlerquellen colorimetrischer Bestimmungen sind verhältnismäßig groß; 2. bei der Anwendung der Methode auf Holz wird zumindest der aus dem Lignin abgespaltene Formaldehyd (Dioxy-methylengruppen: $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$) als Methylalkohol bestimmt, wahrscheinlich aber auch noch andere Substanzen.

H. Pringsheim und *E. Kuhn*⁵⁾ fällten zuerst evtl. gebildetes Furfurol mit Phenylhydrazin, konzentrierten und reinigten dann die verdünnten Lösungen durch Destillation und bestimmten den Methylalkohol durch Oxydation mit Bichromatschwefelsäure nach *Nicolou*⁶⁾. Aber auch in dieser Modifikation ist eine Methoxylbestimmung noch sehr kompliziert und deshalb nicht zuverlässig genug, da durch so viele Zwischenbehandlungen der zu untersuchenden Lösung die Analysengenauigkeit nicht gefördert wird.

Die quantitative Verseifung der Methoxylgruppen kann sowohl mit starker Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,4–1,7) als auch mit 72%iger Schwefelsäure durchgeführt werden. Die Bestimmung des abgespalteten Methyljodids oder Methylalkohols kann aber nur dann exakte Schlüsse auf den Methoxylgehalt des untersuchten

Materials erlauben, wenn feststeht, daß nur Methylalkohol durch die Bestimmungsmethode erfaßt wird. Dies ist der Fall, wenn für die Bestimmung des Methylalkohols eine für diesen charakteristische Reaktion herangezogen wird. *Fischer* und *Schmidt*⁷⁾ haben die Bildung von Methylnitrit aus Methylalkohol und salpetriger Säure zu einer zuverlässigen Bestimmungsmethode ausgearbeitet, die sich auch bei der Analyse stark verdünnter und unreiner Methylalkohollösungen gut bewährt⁸⁾.

Die Verseifung der Methoxylgruppen.

Es ist vorteilhaft, der eigentlichen Verseifung eine Verzuckerung der Kohlenhydrate (Cellulose, Hemicellulosen usw.) vorzugehen zu lassen; man erreicht dadurch vor allem, daß das Lignin gleichmäßig mit der Schwefelsäure in Berührung kommt.

2 g Holz (Sägemehl, mit Äther extrahiert, lufttrocken) werden in 60 cm³ gut gekühlte, 72%ige Schwefelsäure (in einem Destillierkolben, 500–1000 cm³) eingetragen. Schütteln des Kolbens ist zu vermeiden, damit die Substanz nicht zu hoch an der Wandung hängen bleibt. Man kann Holzmehl und Säure aber gut mischen, wenn man sich dazu eines Glasstabes bedient, der an einem Ende durch ein Schlauchstück mit einem 3–4 cm³ langen Glasstäbchen verbunden ist. Durch leichten, seitlichen Druck gegen die Kolbenwandung läßt sich das Glasstäbchen nach dem gründlichen Durchröhren des Reaktionsgemisches aus der Schlauchverbindung bequem herausquetschen. Es bleibt dann während der Destillation im Kolben. Nach dem Mischen der Substanzen wird der Kolben mit einem Tropftrichter versehen und über einen absteigenden, gut wirkenden Kühler (Schlangenkühler nach *Hanak*⁹⁾) mit einer Vorlage — z. B. *Erlenmeyer*, 250 cm³ — verbunden. In das Trichterrohr und in das Hauptröhr des Kühlers gibt man vor Beginn der Destillation einige Tropfen Wasser und verschließt den kleinen Trichter mit einem angefeuchteten Wattebausch. Nach der Destillation wird durch beide Röhre eine geringe Wassermenge in die Vorlage gespült.

Man läßt die Reaktionsmischung bei Zimmertemperatur mindestens 2–3 h, am besten aber über Nacht, stehen. Dann wird langsam mit ganz kleiner Flamme erhitzt. Die Mischung bläht sich auf und gerät allmählich im Verlauf von 20–30 min in schwaches Sieden. Nun läßt man das Gemisch noch weitere 30 min sieden, wobei aber nur wenige Tropfen überdestillieren dürfen. Nach dem Abkühlen des Kolbeninhaltes werden durch den Tropftrichter 100 cm³ Wasser zugegeben, 90 cm³ abdestilliert, dann weitere 50 cm³ Wasser zugegeben und wieder 40 cm³ abdestilliert.

Im Destillat oder in einem aliquoten Teil davon wird dann der Methylalkohol nach der früher beschriebenen Methode⁸⁾ bestimmt. Eine Reinigung oder Anreicherung des methylalkoholhaltigen Destillats durch weitere Destillationen ist im allgemeinen nicht nötig. Nur dann, wenn der Methoxylgehalt des zu untersuchenden Materials sehr gering ist (schwach verholztes Material, Bast, Zellstoff usw.), muß durch weitere Destillationen der Methylalkohol im Destillat angereichert werden, da die durch den geringen Methoxylgehalt bedingte höhere Einwaage auch größere Mengen Schwefel-

¹⁾ *F. Vieböck* u. *Schwappach*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2818 [1930]. *V. Vieböck* u. *Brecher*, ebenda 63, 3207 [1930]. Vgl. ferner die umfassende Zusammenstellung in *H. Meyer*, Analyse und Konstitutionsermittlung organ. Verbindungen, 5. Aufl. Berlin 1931, S. 487–496.

²⁾ *Walter Fuchs*, Die Chemie des Lignins, Berlin 1926, S. 52.

³⁾ *E. Heuser* u. *H. Schmelz*, Cell. Chem. 1, 51 [1920].

⁴⁾ *Fellenberg*, Mitt. aus dem Gebiet der Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene 7, 42 [1916]; 8, 1 [1917]. Chem. Ztrbl. 1916, I, 530; 1917, II, 1154.

⁵⁾ *H. Pringsheim* u. *E. Kuhn*, Angew. Chem. 32, 286 [1919].

⁶⁾ *Nicolou*, Bull. de la Soc. chim. 3, 17 u. 899 [1897]; Chem. Ztrbl. 1897, I, 268 u. 1257.

⁷⁾ *Fischer* u. *Schmidt*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 693 [1924]; 59, 679 [1926].

⁸⁾ Siehe diese Ztschr. 47, 227 [1934].

⁹⁾ *A. Hanak*, Chem.-Ztg. 56, 984 [1932].

säure und Wasser für die Verseifung erfordert, wodurch das erste Destillat für die Bestimmung des Methylalkohols zu umfangreich und zu verdünnt ist. Jedenfalls ist es notwendig, bei jeder Destillation mehr als die Hälfte — ungefähr zwei Drittel — der Flüssigkeit überzudestillieren, wenn der Methylalkohol quantitativ in das Destillat übergeführt werden soll.

Tabelle 1. (Die Zahlen geben den Methoxylgehalt in % des abs. trockenen Holzes an.)
Bast und Cambialschicht.

Kiefer I Bast %	Kiefer II Bast %	Kiefer I Camb. %	Kiefer II Camb. %	Buche I Camb. %	Buche II Camb. %	Fichte I Camb. %	Fichte II Camb. %
0,64	0,66	1,48	1,39	2,19	1,86	1,83	1,98
0,64	0,67	1,57	1,45	2,09	2,02	1,91	2,00
		1,58	1,39	2,24	1,99	1,88	2,02
					1,95		
Max. Diff.:	0,01	0,10	0,06	0,15	0,16	0,08	0,04
			Holz.				
	Kiefer I %	Kiefer II %	Kiefer III %	Kiefer IV %	Kiefer V %	Kiefer VI %	Kiefer III*) %
	3,65	3,55	3,76	3,82	3,95	3,83	2,99
	3,66	3,66	3,62	3,74	3,81	3,75	3,23
							3,00
							3,53
Differenz:	0,01	0,11	0,14	0,08	0,14	0,08	0,54

*) Keine Verzuckerung, nur 25 min erhitzt.

Die quantitative Aldehyd- und Ketonbestimmung mit Hydroxylaminsalz.

Von Dr. HERMANN SCHULTES,

(Eingeg. 18. November 1933.)

Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag.

Bei meinen Arbeiten kam für die Bestimmung geringer Mengen von Benzophenon wegen des Vorhandenseins ungesättigter Verbindungen die Bisulfitmethode (1) nicht in Frage; deswegen wurde das alte Verfahren (2) der meist rasch verlaufenden Oximbildung gewählt und verbessert. Die durch einfache Zugabe von Hydroxylaminsalzlösung zur Lösung eines Aldehyds oder Ketons frei werdende Säure wurde acidimetrisch bisher unter Verwendung von Methylorange als Indikator bestimmt. Dieser besitzt Zwitterionennatur und ist wahrscheinlich aus diesem Grunde unverlässlich und man erhält immer zu geringe Werte. In einigen Arbeiten (3) der neuesten Zeit sind diese mittels empirischer Faktoren rechnerisch ausgeglichen worden. Insofern hat vielleicht *Kolthoff* (4) recht, wenn er noch kürzlich von einer Unbrauchbarkeit der Methode schrieb. Auch ist sie im „*H. Meyer: Analyse und Konstitutionsermittlung usw.* (1932)“ unerwähnt geblieben. Als gut brauchbarer Indikator erwies sich das Bromphenolblau, das gegenüber Methylorange ($\text{pH} = 3,0 - 4,4$) bei einem um 0,2 höherem pH auf alkalischer Seite (4,6) deutlich nach Blau umschlägt.

Wegen der zu erzielenden Genauigkeit ist jetzt die Hydroxylaminmethode möglich auch bei wissenschaftlichen Analysen von Stoffen mit Aldo- bzw. Ketogruppen, soweit diese rasch unter Oximbildung reagieren.

Die Ausführung der Bestimmung gestaltet sich sehr einfach: Die zu bestimmende Lösung wird mit Hydroxylaminsulfat (etwa so viel, wie cm^3 0,1n NaOH verbraucht werden) versetzt, mit 3–5 Tropfen Indikator versehen und dann nach kurzem Umschütteln mit 0,1n NaOH in der Kälte sofort titriert, falls nicht bei langsamer reagierenden Stoffen vorheriges Erhitzen erforderlich ist (z. B. Präp. 1). Trübe Lösungen werden vorher durch Zugabe von Alkohol geklärt.

In der Tabelle 1 sind einige Methoxylbestimmungen angeführt, die an Holzmaterial von Fichte, Kiefer und Buche durchgeführt wurden. Bei den Bestimmungen im Bast und in der Cambialschicht wurde noch die von *Fischer* und *Schmidt* beschriebene, bei den anderen die in der zitierten Abhandlung*) vorgeschlagene Apparatur für die Bestimmung des Methylalkohols benutzt.

Die Werte fallen sehr gleichmäßig aus. Zum Vergleich sind am Ende der Zahlentafel noch einige Ergebnisse von Methoxylbestimmungen angeführt, bei denen das Holz ohne vorhergehende Verzuckerung der Kohlenhydrate direkt mit Schwefelsäure erhitzt wurde. Die Gesamtdauer der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Holz betrug in diesem Fall nur 25 min.

Zusammenfassung.

1. Es wird darauf hingewiesen, daß gegen die Anwendung der bisher üblichen Methoden zur Bestimmung von Methoxylgruppen bei manchen Naturprodukten, z. B. beim Holz und beim Lignin, Bedenken bestehen.

2. Es wird deshalb für die Bestimmung der Methoxylgruppen im Holz ein neuer Weg vorgeschlagen, derart, daß die Methoxylgruppen zuerst durch starke Schwefelsäure verseift werden, und daß dann der abgespaltene Methylalkohol über das Methylnitrit bestimmt wird.

3. Es erweist sich als notwendig, vor der Verseifung der Methoxylgruppen eine Verzuckerung der Kohlenhydrate durchzuführen und weiterhin die Reaktionsdauer während der Verseifung auf insgesamt 1 h zu erhöhen. [A. 29.]

Benutzte Reagenzien: 0,5n wäßrige Lösung von Hydroxylaminsulfat (Merck, reinst), neutral gegen den Indikator Bromphenolblau (Merck), 0,1 g in 100 cm^3 30%igem Alkohol, 0,1n Natronlauge. Als Testpräparate, für deren Beschaffung ich hauptsächlich Herrn Prof. F. Wenzel, Prag, zu großem Dank verpflichtet bin, fanden die unten benannten, vorher durch mehrmalige Umkristallisation bzw. Fraktionierung gereinigten Aldehyde und Ketone Anwendung.

Präparat	Verbrauch an 0,0992n NaOH	im Mittel cm^3	ber. mg	gef. mg	Fehler %
1. Benzophenon . . .	5,30; 5,30	5,30	96,0	95,7	—0,3
2. Acetophenon . . .	5,80; 5,90	5,85	70,0	69,7	—0,4
3. Benzaldehyd . . .	10,05; 10,015	10,10	10,68	10,62	—0,75
4. Acetaldehyd . . .	7,20; 7,20	7,20	31,7	31,5	—0,6
5. a) Butyraldehyd . .	9,80; 9,80	9,80	70,0	70,0	0,0
b) do. m. Methyl- orange	9,30; 9,50	9,40	70,0	67,2	—4,0
6. Capronaldehyd . .	6,55; 6,60	6,58	66,5	65,4	—1,6
7. Aceton	12,65; 12,70; 12,58	12,64	74,0	72,8	—1,6
8. Crotonaldehyd . .	6,05; 5,95; 6,00	6,00	42,2	41,7	—1,1

Anm.: Präp. 6–8 möglicherweise nicht ganz rein.

Wie am Beispiel des Crotonaldehyds gezeigt wird, können auch ungesättigte Aldehyde und Ketone exakt bestimmt werden. Die Unbrauchbarkeit des Methylorange zeigt Präparat 5 b (Farbumschlag sehr unscharf).

Demnach beruhen die in der Literatur angegebenen bei Aldehydbestimmungen erhaltenen zu geringen Werte auf dieser unkontrollierbaren Eigenschaft des Methylorange, indem man irrtümlicherweise die Hydroxylaminsalzlösungen stets gegen diesen Indikator „neutralisierte“.

Daß die Fa. Schimmel (Miltitz b. Leipzig) (5) den neuen Indikator schon gebrauchte, wie ich nach Abschluß dieser Untersuchung erfuhr, ist eine schöne Bestätigung für die weitgehende Verwendbarkeit der Methode. Aus