

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1902. Heft 5.

Ueber die chemische Zusammensetzung des norwegischen Holztheers.*)

Von Dr. J. Alfred Mjøen.

Der Holztheer, welcher sowohl bei der Darstellung von Holzessig, als auch bei der Bereitung von Holzkohle in Meilern als Nebenproduct erhalten wird (Hauptzeugniss ist er nur in seltenen Fällen), zeigt in seiner chemischen Zusammensetzung und in seinen physikalischen Eigenschaften je nach seiner Abstammung eine so reiche Mannigfaltigkeit, wie sie bei Stein- und Braunkohlentheer schwerlich zu finden ist. Diese Verschiedenheit der Holztheersorten geht schon aus der wechselvollen Beschaffenheit der zur Verkohlung Verwendung findenden zahlreichen Holzarten hervor. Die Harze und Balsame enthaltenden Nadelhölzer liefern beispielsweise einen Theer, welcher auf das werthvolle Kienöl verarbeitet wird (hauptsächlich in Russland); aus den an sauren Bestandtheilen reichen Laubhölzern gelangt in den Theer vorwiegend Kreosot; speciell Birkenarten ergeben das zur Appretirung von Juchtenleder in ausgedehntem Maasse angewandte Birkentheeröl, u. s. w.

Wenn wir erwägen, welche Veränderungen im Allgemeinen bei chemischen Reactionen Temperatur, Luftzutritt oder-abschluss und Ähnliches hervorzurufen im Stande sind, so ist leicht einzusehen, dass die Bereitungsweise einen wesentlichen Einfluss auf die Art und Menge der Theerbestandtheile ausübt. Es sind in dieser Beziehung 2 Hauptgruppen von Holztheer zu unterscheiden:
1. Fabriktheer, welcher bei der Verkohlung in Retorten ohne Luftzutritt (zur Holzessigfabrikation) als Nebenproduct erhalten wird,
2. Meilertheer, bei der Herstellung von Holzkohle in Meilern erhalten, ein Verfahren, bei dem von unten nach oben eine stetige langsame Luftströmung stattfindet und die leichtflüchtigeren Körper zum grössten Theile verloren gehen, ohne auf die Rückstände oder bei einer zweiten Destillation weiter wirken zu können. Endlich spielt auch noch der Feuchtigkeitsgehalt des Holzes eine nicht un wesentliche Rolle. Das zur Ver-

kohlung in Retorten bestimmte Holz bleibt gewöhnlich so lange an der Luft liegen, bis ein ungefährer Gleichgewichtszustand zwischen der Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft und dem Wassergehalt des Holzes eingetreten ist.

Die Werthbestimmung eines Holztheers ist bei dieser Fülle von wechselnden Bestandtheilen nach einer allgemein anwendbaren Untersuchungsmethode nicht durchzuführen und die jeweiligen Vorversuche müssen den Weg zeigen, auf welchem man die einzelnen Gruppen zu trennen vermag.

Bei der Wahl von Ausgangsmaterial für die nachstehende Arbeit habe ich darauf Rücksicht genommen, dass die oben genannten zwei Hauptgruppen vertreten sind, und habe zwei norwegische Theersorten, eine fabrikmässig gewonnene und eine von Bauern erzeugte untersucht.

Der hier in Betracht kommende fabrikmässig dargestellte Theer wird aus Sägespänen — Tannenspäne gemischt mit einer unbedeutenderen Menge von Föhrenspänen — bereitet. Diese, die längere Zeit in Wasser gelegen haben und somit ziemlich ausgewaschen sind, werden in rotirenden Trommeln getrocknet, bis sie 33—53 Proc. Wasser verloren haben, oder bis der Wassergehalt 1—3 Proc. beträgt, und werden darauf zu festen Briketts gepresst. Bei der trocknen Destillation dieser Briketts erhält man ausser Kohle, Rohessig, Holzgeist, Aceton, etc. ca. 5 Proc. Theer. Dieser Theer wurde in Arbeit genommen. (Theer A. siehe unten.)

Der zweite von mir untersuchte Theer ist ein Meilertheer, von Bauern in Gudbrandsdalen zubereitet. (Theer B. Vergl. S. 107.) Andere Theersorten — deutsche, österreichische, finnische —, die ich in Händen gehabt, habe ich hie und da, um ein klareres Bild zu bekommen, zu vergleichenden Versuchen herangezogen. —

A. Holztheer aus Sägespänen.

Von einer norwegischen Fabrik¹⁾, wo Holztheer aus Sägespänen und Abfällen durch trockene Destillation in Retorten zubereitet wird, wurden mir 80 kg bereitwilligst zur

*) Mit der goldenen Medaille der wissenschaftlichen Gesellschaft Christiania preisgekrönte Arbeit.

Verfügung gestellt. Der Theer hat eine braunschwarze bis schwarze Farbe, saure Reaction, durchdringenden Geruch, ist mehr empyreumatisch und weniger „fett“ als die meisten Theersorten. Er hat ein specifisches Gewicht von 1,07 und sinkt daher in Wasser unter.

Stickstoff und Schwefel konnten nach den bekannten Methoden von Lassaigne und Schönn nicht nachgewiesen werden.

I. Fractionirte Destillation.

400 g wurden in einer Glasretorte der fractionirten Destillation unterworfen. Schon bei 65° fingen²⁾ die ersten Tropfen an, als gelbe Flüssigkeit überzugehen, während das Thermometer langsam und ziemlich regelmässig stieg. Gleichzeitig machte sich ein fortwährendes starkes Knistern, verursacht durch Anwesenheit von Wasser, bemerkbar. Die zuerst übergehende Flüssigkeit, deren

Dämpfe die Augen stark angriffen, trennte sich in zwei Schichten, eine obere, stark lichtbrechende, gelbe Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und eine untere, wässrige, saure Flüssigkeit. Bei ca. 110° hörte das Knistern auf und kam erst bei 182° wieder zum Vorschein, was darauf schliessen liess, dass bei dieser Temperatur Wasser abgespalten³⁾ wurde. Durch weiteres Erhitzen ging das Thermometer wieder ziemlich gleichmässig in die Höhe, stieg um 190° etwas langsamer und später gleichmässig bis 283°. Hier spaltete sich aufs Neue mehr Wasser ab. Je weiter die Destillation vorrückte, um so schwerer und öliger wurde das Destillat; so schwammen z. B. die später übergehenden Wassertropfen auf der öligen Schicht, während beim ersten Destillat sich das Wasser nach unten sammelte. Die Vorlagen wurden gewechselt, sobald man glauben

Tabelle I.

Siedepunkte der Fractionen °	Gewicht der Fractionen g	3 Tropfen, auf einem Uhrgläse angezündet, brannten	Eine kleine Probe des Destillats mit Kalkwasser im Reagenz- gläse behandelt	Eine kleine Probe des Destillats mit Eisenchlorid- lösung im Reagenzgläse behandelt
56—75	33	mit russender Flamme		
75—90	29	- - -		
90—95	20	- - -		
95—100	19	- - -		
100—115	32	- - -		
115—130	48	- - -		
130—145	47	erst durch längere Berühr- ung mit Flamme		
145—160	36	nicht bei gewöhnlicher Temperatur		
160—170	40	nicht	keine Veränderung	die schwach gelbliche Farbe wurde etwas dunkler
170—180	33	-	- -	etwas dunkler
180—190	55	-	- -	noch dunkler
190—200	111	-	- -	noch dunkler
200—210	232	-	- -	färbte sich ebenso beim Stehen mehr
210—220	206	-	- -	momentan schwarzbraun
220—230	269	-	- -	- -
230—240	157	-	- -	- -
240—250	113	-	- -	- -
250—260	52	-	- -	dunkel rothbraun
260—270	21	-	- -	- -
270—280	17	-	- -	- -
280—290	13	-	- -	- -
290—300	17	-	- -	- -
300—310	7	-	schwach gelblich	-
310—360	20	-	- -	einen grünlichen Schimmer
360—400	19	-	- -	-
über 400	23	-	- -	-
Rückstand Wasser abge- trennt und abgespalten ⁴⁾ Verlust	900 149 182 2900			

²⁾ Wo nicht anders angegeben, beziehen sich die Siedepunktsangaben immer auf Quecksilberkugel in Dampf.

³⁾ Dass diese Erscheinung keine Abtrennung von mechanisch beigemengtem Wasser, wie die erst

beschriebene, war, sondern eine Abspaltung von chemisch gebundenem Wasser, wurde durch spätere Versuche (im geschlossenen Rohre) bewiesen.

⁴⁾ Dieses Wasser oder vielmehr diese wässrige Lösung trennte sich hauptsächlich von den ersten Fractionen ab.

konnte, dass ein Stillstand des Thermometers stattfand, jedoch war zwischen 65° und 450° ein absoluter Stillstand nicht bemerkbar, ausser bei den oben erwähnten Wasserabspaltungen, bei denen sogar eine Temperaturniedrigung stattfand. Gegen Schluss der Destillation, wo das Destillat noch langsam überging, blähte sich das schwarze pechartige Residuum sehr stark auf und verhinderte, dass die Destillation fortgesetzt werden konnte. Die Destillation wurde mit etwas grösseren Mengen von 2900 g wiederholt und in kleineren Fractionen aufgefangen.

Einige von den in nebenstehender Tabelle I verzeichneten Fractionen wurden in einem Ladenburg'schen Kolben wieder fractionirt:

Fraction 200—210° ergab:

Tabelle II.

Grad	Gramm
bis 180	3
180—185	4
185—190	6
190—195	11
195—200	26
200—205	34
205—210	40
210—215	22
215—220	22
220—225	13
225—230	11
230—235	8
240—250	4
Residuum	16
Verlust	12
	232

Fraction 210—220° ergab:

Tabelle III.

Grad	Gramm
bis 185	3
185—200	9
200—205	17
205—210	22
210—215	46
215—220	40
220—225	21
225—230	11
230—235	7
235—240	5
Residuum	13
Verlust	12
	206

Fraction 220—230° ergab:

Tabelle IV.

Grad	Gramm
bis 200	3
200—205	6
205—210	25
210—215	53
215—220	47
220—225	42
225—230	27
230—235	18
235—240	12
240—250	8
Residuum	17
Verlust	11
	269

Fraction 230—240° (157 g) Anfangstemperatur 205°. Letzte Fraction 265—270°.

Fraction 240—250° (113 g) Anfangstemperatur 220°. Letzte Fraction 270—280°.

Fraction 250—260° (52 g) Anfangstemperatur 230°. Letzte Fraction 280—290°.

Die angegebene Destillation, besonders die wiederholten Fractionirungen der einzelnen Fractionen zeigten, was für ein complicirtes Gemisch von unzähligen Körpern der Theer ist und wie unmöglich es ist, bei Versuchen im Kleinen zu einer Trennung zu gelangen nur auf dem Wege der Fractionirung, die im Grossen ausgeführt, z. B. mit 2—3 cbm Theer, sehr gute Dienste leisten könnte. Sie zeigten weiter, welchen Einfluss die Temperatur auf die Zersetzung der im Theer vorhandenen Körper ausübt, eine Thatsache, welche bei den späteren Manipulationen in Betracht gezogen wurde.

Um eine Trennung zu bewerkstelligen ohne Anwendung von hohen Temperaturen, wurde eine

II. Destillation mit Wasserdampf angestellt:

400 g Theer wurden mit Wasserdampf destillirt, wobei eine hellgelbe Flüssigkeit überging. Das erste Destillat trennte sich in eine untere wässrige Schicht und eine obere Schicht aus leichtem Theeröl. Bei weiter fortgeschrittenener Destillation wurde das Theeröl schwerer und sank in Wasser unter. Die Vorlage wurde gewechselt und das schwere Theeröl für sich aufgefangen.

400 g Theer gaben 33 g leichtes Theeröl.
58 - schweres -

Die Destillation mit Wasserdampf (auch überhitzten Wasserdampf versuchte ich) wurde wiederholt, aber trotzdem eine solche Destillation mehrere Tage lang weiter geführt wurde, ging verhältnissmässig wenig über.

Die bis jetzt angestellten Versuche, die ich alle als Vorversuche bezeichnen will, wurden in verschiedener Weise wiederholt. Dabei zeigte sich, dass je nach der zu einer Destillation verwendeten Zeit das Residuum ein grösseres oder kleineres war, mit anderen Worten, dass die Temperatur zersetzend wirkte, weiter, dass eine Fraction, welche fast farblos überging, fortwährend neue Mengen von undestillirbarem Residuum absetzte, weiter, dass die verschiedenen Fractionen sich unter Einfluss von Luft und Licht färбten und dass die Zersetzung durch stärkere Reagentien beschleunigt wurde.

Stellt man sich als Aufgabe, die im Theer vorhandenen chemischen Körper — wenn auch nur gruppenweise — zu trennen, ohne dass dieselben eine zu grosse Zersetzung erleiden, so muss nach den durch die oben

erwähnten Vorversuche gewonnenen Erfahrungen die Aufgabe die sein:

1. Die Destillation möglichst rasch und bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen.

2. Unter möglichstem Ausschluss von Luft und Licht zu arbeiten.

Ersteres konnte am besten durch Destillation im Vacuum berücksichtigt werden, letzteres durch Arbeiten in geschlossenen Gefäßen und Aufbewahren in dunklem Raume, sowie z. B. durch Trocknen im Kohlensäurestrom statt mit Luft etc. etc. Eine Destillation im Vacuum hat nicht allein den Vortheil, dass wegen der Temperaturerniedrigung die Zersetzung verringert wird, sondern auch den, dass, in Folge der viel rascheren Abnahme der Tension des höher siedenden als der des flüchtigen Körpers, die Trennung eine vollständigere wird.

III. Destillation im Vacuum⁵⁾.

9600 g Theer wurden in 4 Portionen destilliert. Das schwach gelb gefärbte Destillat wurde in 3 Fractionen aufgenommen.

Tabelle V.

9600 g ergaben:		Proc.
zwischen 58 u. 130°	1369 g	{ leichtes Holzöl davon 439 g wässrige Flüssigkeit.
- 130 - 170°	3552 -	{ schweres Holzöl davon 20 g wässrige Flüssigkeit.
- 170 - 295°	2333 -	
Residuum	1979 -	20,4
Verlust	367 -	4,0
	9600 g	100

Von den 1369 g der ersten Fraction trennten sich 439 g schwach gelb gefärbte wässrige Lösung von dem darauf schwimmenden Holzöl ab. Von den späteren Fractionen gelang es nur mit Mühe, ca. 20 g des abgespaltenen sauren Wassers zu sammeln. Das

⁵⁾ Die Destillation wurde in einer mit Helm versehenen kupfernen Blase ausgeführt. Zwischen Helm und Blase wurden Asbestringe gelegt und der Helm mit eisernen Schrauben festgehalten. Sehr fein geriebener Gyps wurde zum Dichten derjenigen Stellen benutzt, die einer grösseren Hitze ausgesetzt waren, nachdem gröberes Gypspulver sich als unbrauchbar erwiesen hatte. Für Sicherheitsflasche, Vorlage und Manometer wurde Paraffin oder Lack zum Dichten angewendet. Die Feuerung musste Anfangs sehr vorsichtig geleitet werden, um ein plötzliches Übersteigen der Flüssigkeit zu vermeiden. Bei grösseren Destillationen habe ich später kleinere Flammen auf die Seite der Kupferblase gerichtet und so die Theermasse etwas mehr von oben nach unten erhitzt. Die Destillation ging dann ruhig von statthen. Ich brachte das Vacuum auf 9 mm Druck. Bei sehr rascher Destillation sank der Druck bis auf 50 mm. Leider war es nicht möglich, den Druck constant zu halten, es schien sogar, dass der zu den verschiedenen Tageszeiten schwankende Wasserverbrauch der Hochschule denselben beeinflusste. —

zuerst übergegangene, schon als solches vorhandene saure Wasser beträgt beinahe 4,6 Proc. von der Theermasse, mit den 20 g später abgespaltenen Wassers ca. 4,7 Proc.

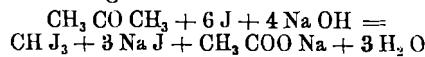
Die von der ersten Fraction (1369 g) vom Wasser abgetrennten 930 g leiches Theeröl sowohl wie die zweite (3552 g) und dritte (2333 g) Fraction wurden in Arbeit genommen, um auf

IV. Chemischem Wege

die in ihnen enthaltenen Körper: Aldehyde, Ketone, Fettsäuren, Phenole, Kohlenwasserstoffe, Ester, Alkohole und andere Verbindungen von einander zu trennen. Die verschiedenen Fractionen wurden zwar getrennt verarbeitet, aber der Gang der Trennung war bei allen Fractionen und auch bei den verschiedenen Theersorten fast immer derselbe und wird daher ein für allemal hier angegeben.

a) Aldehyde und Ketone.

1. Bestimmung⁶⁾ der jodoformbildenden Substanzen (Aceton) in der wässrigen Lösung⁷⁾. 1 ccm der wässrigen Lösung wurde in einem Messzylinder zu 10 ccm Doppel-Normal-Natronlauge zugegeben und mit 5 ccm Doppel-Normal-Jodlösung versetzt. Nach einem Stehen wurden 10 ccm alkoholfreier Äther (über Natrium destilliert) hinzugefügt, tüchtig geschüttelt und das Volumen der Ätherschicht nach dem Absetzenlassen abgelesen (9,5 ccm). Von letzterer wurden mit einer Pipette 5 ccm abgehoben und auf einem gewogenen Uhrgläse zum Verdunsten gebracht. Nach zweistündigem Stehen im Exsiccator wurde das Jodoform gewogen und auf Aceton⁸⁾ berechnet nach der Gleichung:



1 Molekül Jodoform (394) entspricht also 1 Molekül Aceton (58).

Gefunden wurden 0,19 g Jodoform. Man berechnet nach der Gleichung:

$$\frac{58 \cdot a \cdot 100 \cdot x}{394 y},$$

wo a die gefundene Jodoformmenge, x die Anzahl ccm der abgelesenen Ätherschicht

⁶⁾ Die Methoden, welche jetzt fast allgemein angewendet wird, ist von Kraemer angegeben worden. (Berichte 13, 1002.)

⁷⁾ Da das erstgenannte Ausgangsmaterial von 9,6 kg nicht immer genügte, wurden außerdem 30 kg Theer in Arbeit genommen. Im Folgenden werden sich daher die Berechnungen bald auf 30 kg, bald auf 9,6 kg beziehen.

⁸⁾ Ausser Aceton können noch andere jodoformbildende Substanzen im Theer vorhanden sein, z. B. Propionaldehyd, Methyläthylketon u. a. Diese Körper sind aber nur in minimalen Quantitäten vorhanden.

(9,5) und y die gewonnene Anzahl ccm der ätherischen Lösung (5 ccm) bedeutet.

Setzen wir die gefundenen Zahlen ein, so haben wir:

$$\frac{58 \times 0,19 \times 100 \times 9,5}{394 \times 5} = 5,30.$$

Die gefundene Zahl giebt die Volumprocente an. Will man die Gewichtsprocente haben, dividirt man die gefundenen Volumprocente mit dem spec. Gew. der untersuchten Flüssigkeit.

$$\frac{5,30}{0,97} = 5,46 \text{ Gew.-Proc.}$$

Nach Vereinbarung hat man, um die Prozentzahl direct zu ermitteln, folgenden Factor festgesetzt:

Man multipliziert die gefundene Jodoformmenge mit 28⁹⁾ und dividirt mit dem spec. Gew. der Flüssigkeit. Ist die gefundene Jodoformmenge wie hier 0,19 g, so hat man

$$\frac{0,19 \cdot 28}{0,97} = 5,48 \text{ Proc.,}$$

(spec. Gew. d. Flüssigkeit)

also praktisch dieselbe Zahl wie bei der ersten Berechnung.

2. Bestimmung der jodoformbildenden Substanzen im leichten Holzöl. 1 ccm des leichten Holzöls wurde genommen und genau nach dem unter a. 1. angegebenen Verfahren bestimmt.

Jodoform gefunden 0,19.

$$\frac{0,19 \cdot 28}{0,97} = 5,48 \text{ Proc.}$$

Nach Hinz¹⁰⁾ erhält man genauere Resultate, wenn der Acetongehalt durch eine vorläufige Prüfung auf ca. 1—1½ Proc. gebracht wird. In diesem Falle wurden 10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit mit 90 ccm Wasser verdünnt und 1 ccm davon titriert.

3. Bestimmung der Aldehyde und Ketone in den leichten und schweren Holzölen.

Zeigte nach den üblichen Methoden nach der Reinigung der dargestellten Körper 0,806 Proc.

b) Bestimmung der Fettsäuren.

Die Fettsäuren wurden in der abgeschiedenen wässrigen Lösung durch Titirung bestimmt, und im leichten und schweren Holzöl durch verschiedene Methoden, die unten näher angegeben sind.

In der wässrigen Lösung wurden die Fettsäuren mit $\frac{1}{2}$ N.-Natronlauge titriert und auf Essigsäure berechnet, nachdem ein Versuch gezeigt hatte, dass die aus dem Theer aus-

geschiedenen Phenole in so verdünnter Lösung kaum durch Natronlauge mit titriert werden konnten. Die aus verschiedenen Destillationen erhaltenen sauren wässrigen Lösungen schwankten etwas im Säuregehalt. Eine Destillation ergab 5,9 Proc. Säuregehalt.

Aus den Holzölfraktionen wurden die Fettsäuren durch Ausschütteln mit Sodalösung von 10 Proc., 5 Proc. und 3 Proc. entfernt. Die gesammelten Lösungen wurden zur Concentration und zum Verjagen von etwa mitgerissenen Phenolen eingedampft und mit Schwefelsäure angesäuert. Die oben schwimmenden Fettsäuren konnten zum grössten Theil abgehoben werden. Die im Wasser schwebenden Fettkügelchen wurden mit Äther entfernt und nach dem Verdunsten des Äthers und Trocknen im Exsiccator mit den andern Fettsäuren gewogen.

Säuren gefunden	366 g
Nach der Reinigung	328 -

Ein anderes Verfahren zur Bestimmung der Säuren wurde mit neuen Mengen Theer vorgenommen:

Die Holzölfraktionen wurden mit Kalk neutralisiert, Anfangs mit gelöschem Kalk, zum Schluss mit Calciumcarbonat, bis kein Aufbrausen mehr stattfand. Durch Calciumcarbonat sollte verhindert werden, dass Phenole als Calciumsalze mitgenommen wurden.

Nach der Trennung wurde die Lösung der Calciumsalze zum Trocknen eingedampft, worauf erst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen wurde.

Um aus diesen so dargestellten Calciumsalzen (besonders dem essigsauren Calcium) den Säuregehalt zu bestimmen, hat Fresenius¹¹⁾ eine Methode angegeben.

Die oben gefundenen Zahlen summirt und auf Theer berechnet:

5,9 Proc. Säuregehalt in 459 g wässriger Lösung geben auf 9,6 kg Theer berechnet	0,281 Proc. (Später Versuche mit neuen Theermengen gaben etwas höhere Zahlen.)
328 g Säuren aus den Holzölen gewonnen und auf 9,6 kg Theer berechnet	3,41 -
Gesamtgehalt von Fettsäuren	3,691 Proc.

Aus einer neuen Menge Theer (2,2 kg) wurden die Kalksalze, so wie oben angegeben, dargestellt und nach dem Waschen und Trocknen gewogen.

Gefunden 96,366 g.
Das Kalksalz wurde nach der Methode von Fresenius auf die Säuremenge geprüft. Das Destillat von 5,120 g Kalksalz verbrauchte 23 ccm n. NaOH.

⁹⁾ Statt 28 wird mitunter der Factor 29 angegeben.

¹⁰⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 27, 182.

¹¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie 5, 315 u. 14, 172.

23 ccm. n. NaOH entsprechen 1,38 g Essigsäureanhydrid.

$5,120 : 1,38 = 96,36 : x = 25,9$ g Anhydrid
in der ganzen Menge Kalksalz.

Auf 2,2 kg Theer berechnet = 1,17 Proc.
flüchtige Fettsäuren.

Um die einzelnen Fettsäuren zu isolieren, wurden grössere Mengen Theer durch Ausschüttelungen mit Sodalösung verarbeitet. Das so erhaltene unreine Säuregemisch wurde fraktionirt, destillirt und die einzelnen Fractionen, wieder fractionirt, gefällt. Barium- und Magnesiumsalze wurden dargestellt. Bei der Analyse dieser Salze lagen die Zahlen oft zwischen den homologen Säuren, oft sehr nahe an denselben, aber wegen Mangels an Material bekam ich die Salze nicht so rein, dass ich die gefundenen Zahlen als zuverlässig hier angeben kann. Von Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Capronsäure¹²⁾ wurden die Salze ziemlich rein erhalten. Um Essigsäure von den nächstliegenden homologen Fettsäuren zum Identificiren zu trennen, wurde Gebrauch gemacht von der grossen Verschiedenheit der Löslichkeit der Bariumsalze in Alkohol. Bei Propionsäure wurde das Bleisalz benutzt.

c) Phenole und Phenolderivate.

Die von der Sodalösung im Scheide-trichter abgetrennte Theerfraction wurde auf Phenole und Phenolderivate verarbeitet, indem sie mit 10—15 Proc. Natronlauge ausgeschüttelt wurde. Die Lauge muss so stark sein, weil die Phenole sich dann leichter an Natrium binden. Die starke Lauge hat aber den Übelstand, dass Kohlenwasserstoffe mitgelöst werden. Um dies zu verhindern, wurde die Mischung nach dem Schütteln mit Wasser verdünnt und nochmals geschüttelt. Dabei scheiden die Kohlenwasserstoffe sich wieder aus. Bei den niedriger siedenden Fractionen kann man gut verdünnen bis auf 5 Proc. Lauge und noch mehr; die Trennung geht doch glatt vor sich wegen des grossen Unterschiedes im spec. Gew. der beiden Flüssigkeiten. Bei den höher siedenden Fractionen, deren spec. Gew. sich dem einer 5-proc. Lauge nähert, bringt die Verdünnung Schwierigkeiten. Man muss hier

¹²⁾ Mit genügenden Mengen Ausgangsmaterial, sagen wir ca. 800—1000 kg, könnte man gewiss ohne zu grossen Schwierigkeiten eine Reihe von homologen Fettsäuren in der angegebenen Weise isoliren. Da der Prozentgehalt an Fettsäuren aber ein so geringer ist, haben die einzelnen Säuren weniger Interesse, besonders da diese früher von andern Forschern so oft in Holztheer nachgewiesen worden sind. Bei der Beurtheilung des Theers als solcher spielt aber der Gesamtgehalt an Fettsäuren, besonders der wasserlöslichen, eine Rolle, und ich habe deshalb späterhin eine Methode angegeben, um diese für praktische Bedürfnisse bestimmen zu können.

erst im Scheidetrichter die Kohlenwasserstoffe von den gelösten Natriumphenolaten trennen und nachher aus den letzteren die gelösten Kohlenwasserstoffe durch Verdünnen mit Wasser herauscheiden.

Um zu prüfen, ob nach dem Verdünnen mit Wasser noch Kohlenwasserstoffe vorhanden waren, wurden die alkalischen Lösungen manchmal mit Äther ausgeschüttelt. Dabei kam meistens nur wenig heraus.

Beim Zusatz von sehr wenig Natronlauge zu der Theerfraction reagirte die Mischung alkalisch. Dadurch konnte man sich zu der Annahme verleiten lassen, dass sehr wenige in Natronlauge lösliche Phenole vorhanden waren. Dieses erwies sich aber als falsch. Beim weiteren Zusatz von Lauge (nachdem die Mischung schon alkalisch reagirte) fand eine bedeutende Temperaturerhöhung (von 18° auf 39° C.) statt, und erhebliche Quantitäten lösten sich in Natronlauge.

Die Ausschüttelungen mit Natronlauge wurden mit derselben Theerfraction 4—5 mal wiederholt (um Verschmieren zu vermeiden, unter Kühlung). Die indifferenten Körper, meist aus Kohlenwasserstoffen bestehend, wurden für weitere Behandlung zur Seite gestellt.

Die Natronausschüttelungen hatten eine braunschwarze Farbe, während vor dem Schütteln mit Lauge die meisten Fractionen fast farblos oder hellgelb waren. Nachdem die verschiedenen Natronausschüttelungen gesammelt waren, wurde bis zur sauren Reaction Schwefelsäure hinzugefügt und die Mischung geschüttelt. Eine schwarze ölartige Masse sammelte sich auf der Oberfläche und liess nach dem Abheben die untere wässrige Schicht als eine unklare, rothbraun gefärbte Flüssigkeit zurück. Diese wurde mit Äther (auch Chloroform und Essigäther wurden benutzt) geschüttelt, wobei die letzten Spuren von Phenolen angenommen wurden und die wässrige Lösung ganz klar zurückblieb. Nach dem Verdunsten des Äthers wurden die so gewonnenen phenolartigen Körper den abgehobenen Phenolen zur gemeinsamen weiteren Verarbeitung beigegeben.

Gefunden wurden 4580 g Phenole und phenolartige Körper, nachdem Spuren bei-gemischten Wassers entfernt worden waren.

Die so erhaltenen Rohphenole wurden durch Wiederauflösen und Ausfällen, sowie durch Destillation gereinigt. Die gereinigten Phenolderivate wogen

4290 g.
4290 g auf 9,6 kg Theer berechnet = 44,7 Proc.

Kreosot.

Wie aus der ersten Destillation (S. 98) ersichtlich, steigerte sich das Quantum der

einzelnen Fractionen ziemlich regelmässig und erreichte um 200° herum ein Maximum. Zwischen 180—250° gingen von den 2900 g Theer 1143 g über, d. i. fast 40 Proc. Bei der Destillation im Vacuum (vgl. S. 100) zeigte sich ein ähnliches Verhältniss, obwohl die Temperaturangaben hier etwas nach unten gerückt waren. Eine Destillation, welche besonders zum Zwecke der Kreosotgewinnung vorgenommen wurde, ergab zwischen 180 und 280° — 4055 g aus 9,4 kg Theer = 42,4 Proc.

Es zeigte sich weiter, dass diese Fractionen um 200° herum zum grössten Theil aus Phenolen und Phenolderivaten bestanden. Mehrere Holztheere — norwegische, deutsche, österreichische etc. — zeigten in dieser Beziehung viel niedrigere Zahlen.

So ergab z. B. ein von mir untersuchter Buchenholztheer 41 Proc., ein böhmischer Fichtentheer 17 Proc., ein norwegischer Kienetheer 21,5 Proc., während der vorliegende Retortentheer aus Sägespänen 44,7 Proc. mit Natronlauge ausschüttelbare phenolartige Körper ergab.

Bekanntlich wird nun das Handelskreosot dargestellt aus einer Fraction des Holztheers (Buchenholztheer), welche zwischen 200 und 220° liegt. Ja man hat sogar auf Kreosot die Definition gebraucht, „dargestellt aus dem zwischen 200 und 220° siedenden Anteil“ etc.

Da Kreosot kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von mehreren phenolartigen Stoffen ist, so hat man eine bestimmte Fraction festsetzen müssen, welche als Ausgangsmaterial verwendet werden darf. Dies ist um so mehr nötig, als die chemischen Körper Guajacol und Methylkreosol zusammen mit Xylenolen, Kresolen¹³⁾ etc. nicht in constanten, sondern in wechselnden Mengenverhältnissen vorhanden sind.

Da der vorliegende Holztheer (aus Sägespänen) erhebliche Mengen von Phenolderivaten enthält, und da diese besonders um die bei Kreosotdarstellung festgesetzte Fraction (200—220°) herum ihre Siedepunkte hatten, lagen die folgenden Fragen nahe an der Hand:

Wie verhält sich das aus einer Fraction 200—220° dargestellte Präparat zu dem in Ph. N. oder A. D. R. als officinell eingeführten Kreosot?

Haben die aus diesem Theer darstellbaren Phenole, so wie die aus Buchenholztheer dargestellten, einen therapeutischen Werth?

Um diese Fragen zu beantworten, wurde eine grössere Menge dieses Theers auf Kreosot

verarbeitet. Das Verfahren war dasselbe wie das für die Darstellung des officinellen Kreosotes gebräuchliche.

Durch Waschen mit sehr verdünnter Natronlauge wurden Carbonsäure und Fett-säure entfernt, und das zwischen 205 und 220° Übergehende als Kreosot aufgefangen.

Dass das von mir dargestellte Kreosot mit dem officinellen Buchenholztheerkreosot identisch sein könnte, ist aus den oben angeführten Gründen ausgeschlossen. Es gelang mir aber, ein Kreosot darzustellen, an dessen Brauchbarkeit ich Hoffnungen zu knüpfen wage¹⁴⁾. Sein antiseptischer und besonders sein therapeutischer Werth können nicht in kurzer Zeit bestimmt werden. Die vorläufigen Untersuchungen zeigten gute Resultate und werden jetzt von den ersten Physiologen weiter geführt.

Es bleibt noch übrig, darauf aufmerksam zu machen, dass der Retortentheer aus Sägespänen, in dem das von mir dargestellte Kreosot enthalten ist, mir von den Fabriken zugeschickt wurde mit der Bemerkung, dass er viel billiger sei, wie die übrigen in den Handel gelangenden Theersorten, ja sogar für ein Viertel des gewöhnlichen Preises geliefert werden könne.

Diese Thatsache, in Verbindung mit den oben angeführten Resultaten (grosse Ausbeute), berechtigt wohl zu der Annahme, dass man einige Hoffnungen an die Zukunft dieses aus norwegischen Theersorten bisher nicht dargestellten Erzeugnisses knüpfen darf.

d) Kohlenwasserstoffe und andere indifferente Körper.

Nachdem die Aldehyde, Ketone und Fettsäuren herausgenommen und weiter alle mit Natronlauge entfernbaren Phenole und Phenolderivate sorgfältig ausgeschüttelt waren, wurden die indifferenten Körper mit Wasser gewaschen, um Natronlauge wegzunehmen. Darauf wurde im Scheidetrichter getrennt, getrocknet und gewogen.

Gefunden: 2160 g
auf 9,6 kg Theer berechnet = 22,5 Proc.

Aus den höher siedenden Kohlenwasserstoffen wurde nach dem Fractioniren der Versuch gemacht,
Reten
darzustellen.

¹⁴⁾ Die Angaben über die fabrikmässige Darstellung von Kreosot sind nicht übereinstimmend. So wird im Commentar zum A. D. R. die Fraction zwischen 200 und 220° gegeben. Nach andern aber soll es 205—220° sein. („Chem. Industrie u. Pharmacie“, Weidinger u. A.)

¹⁵⁾ Ich muss noch hinzufügen, dass nicht alle von mir gekauften Buchenholztheerkreosote die Reinheits- sowie die Identitätsproben bestanden.

¹³⁾ Marasse hat im Buchenholztheerkreosot auch Kresylalkohol gefunden. Berichte 1, 99 und 2, 71.

In den höchst siedenden Anteilen des Fichtentheers hat Renard¹⁶⁾ Reten gefunden, wie auch Ekstrand in den zwischen 380 und 400° siedenden Anteilen. Wegen seines hohen Siedepunktes bleibt Reten bei den Destillationen häufig im Rückstand (Pech, Asphalt). Man schreibt in den letzten Jahren einem Retengehalt in Pech oder Asphalt eine gewisse Bedeutung bei der Beurtheilung resp. Identificirung des letzteren zu.

Da man früher Reten gefunden hat besonders in dem aus Nadelhölzern dargestellten Holztheer, war eine Anwesenheit von Reten auch im vorliegenden Theer zu vermuthen. Ich habe die Versuche in der Weise gemacht, dass die zwischen 380 und 410° übergehenden Anteile für sich aufgefangen und in einem Eisschrank mehrere Wochen zur Krystallisation hingestellt wurden. Auch wurde das von den früheren fractionirten Destillationen zurückgebliebene Pech in kleinen Retorten von schwer schmelzbarem Kaliglas erhitzt, und die kleinen Mengen, welche bei ca. 400° übergingen, aufgefangen. Wiederholte Versuche ergaben alle negative Resultate. Da es mir gelang, in andern Theersorten das Reten leicht und glatt zu bekommen, schliesse ich aus den wiederholten Versuchen, dass in diesem Theer, resp. dem daraus entstandenen Pech kein Reten vorhanden ist.

Pech.

Der Rückstand von den früher genannten Destillationen bestand aus einer glänzenden, hartbrüchigen Masse von schwarzem Pech, die nach jeder Destillation losgehauen werden musste. Das Pech wurde gesammelt und gewogen.

Gefunden: 1979 g

auf 9,6 kg Theer berechnet = 20,6 Proc.

Andere Destillationen, besonders die, welche nicht im Vacuum vorgenommen wurden, ergaben viel mehr Rückstand und erreichten 31 Proc.

e) Alkohole.

Methylalkohol.

Wenn ich eine Probe der wässrigen Lösung, die sich von dem Vorlauf abtrennte, im Reagenzglase über einer Flamme erhitzte, entzündeten sich die Dämpfe und brannten mit wenig leuchtender Flamme. Dieses könnte von Methylalkohol oder von niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen herrühren. Aus dem Vorlauf wurde durch wiederholte fractionirte Destillation eine Fraction erhalten, die zwischen 65—70° aufgefangen wurde. Zur Reinigung wurde mit Wasserstoffsuper-

oxyd in alkalischer Lösung oxydiert und wieder fractionirt.

Der so erhaltene rohe Holzgeist war nicht so rein, dass die Zeisel'sche¹⁷⁾ Bestimmungsmethode benutzt werden konnte. Die einzige brauchbare Methode, um Methylalkohol in solchem rohen Holzgeist, resp. Holztheer, rasch und mit ziemlicher Sicherheit bestimmen zu können, wird von den Holztheerfabriken geheim gehalten.

Von den bekannten Methoden ist die von Krell¹⁸⁾ angegebene und später von Kraemer und Grodzki¹⁹⁾ modifizierte die beste.

Das Destillat wird auf 25 ccm mit Wasser aufgefüllt, hierauf umgeschüttelt und das Volumen des Methyljodids abgelesen. 7,8 ccm Methyljodid entsprechen 5 ccm reinem Methylalkohol.

Nach dieser Methode, die bei reinem Holzgeist vielleicht brauchbare Zahlen liefert, war es mir nicht möglich, übereinstimmende Resultate zu erreichen. Auf Theer berechnet, schwankten die erhaltenen Zahlen zwischen 0,3 und 2,3 Proc.

Allylalkohol.

Durch wiederholtes Destilliren der wässrigen Lösung (aus dem Vorlauf) über Ätzkalk erhielt ich eine kleine Menge einer bei 97° siedenden Flüssigkeit, welche den unangenehm stechenden Geruch des Allylalkohols besass und Bromadditionsvermögen zeigte.

V. Wasserbestimmungen.

a) Erhitzen im geschlossenen Rohre. 30 g Theer wurden einige Stunden in einem zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt; ein zweites Rohr mit 30 g auf 150° und ein drittes mit derselben Quantität mehrere Tage auf 300°.

Das erste Rohr hatte keinen Druck und zeigte nur ein paar Tropfen abgetrennten Wassers, das zweite zeigte ca. 1,5 ccm und das dritte Rohr, welches grossen Druck hatte, zeigte eine breite wässrige Schicht, die, mit einer Capillarröhre herausgenommen und gewogen, 5,5 Proc.²⁰⁾ der ursprünglichen Theermenge betrug.

Um zu erfahren, wie viel davon als Wasser schon im Theer vorhanden ist und wie viel sich beim Erhitzen bildet, mit anderen Worten, wie viel davon mechanisch abgetrenntes und wie viel chemisch abge-

¹⁷⁾ Monatshefte für Chemie 6, 989.

¹⁸⁾ Berichte 6, 1810.

¹⁹⁾ Berichte 7, 1495; 9, 1928.

²⁰⁾ Dass die abgetrennte wässrige Schicht nicht ausschliesslich Wasser war, und dass obige Zahl nur annäherungsweise gilt, liegt auf der Hand.

spaltenes Wasser ist, wurde eine kleine Menge Theer in einem Kolben schwach erhitzt und ein trockner Luftstrom hindurchgeleitet. Dabei oxydierte sich der Theer in solchem Grade, dass eine neue Portion genommen werden musste. Diese wurde im Kohlenwässerstrom getrocknet.

Der zu constantem Gewicht getrocknete Theer wurde im geschlossenen Rohr vier Tage lang auf ca. 360° erhitzt.

In denselben Ofen wurde als Vergleich ein zweites Rohr mit 10 ccm reinem, aus Holztheer dargestelltem Methylpyrogallussäuredimethyläther hineingelegt, ein drittes Rohr mit über Chlorcalcium getrockneten Kohlenwasserstoffen und ein vierthes Rohr mit zu constantem Gewicht getrockneten Phenolderivaten.

Nur das erste Rohr zeigte Wasserspaltung.

Das abgespaltene Wasser, mit einem Capilarsiphon herausgenommen, betrug 2,6 Proc.; ein wiederholter Versuch zeigte etwas mehr — ca. 2,9 Proc.

Nach diesem Versuch ist es wahrscheinlich, dass die Abspaltung nicht durch einzelne Körper, wie z. B. Methylpyrogallussäuredimethyläther, hervorgerufen wird, auch nicht durch Kohlenwasserstoffe für sich, sondern ohne Zweifel durch eine Einwirkung von aromatischen Alkoholen auf Kohlenwasserstoffe oder vielmehr von Carbonsäuren auf Kohlenwasserstoffe bei hoher Temperatur. Bekanntlich geht diese Reaction auch zwischen Phenolen und Aldehyden und zwischen Aldehyden und Kohlenwasserstoffen vor sich. Da aber Aldehyde nur in Spuren vorhanden waren, schreibe ich sie dem vorher genannten Körper zu.

b) Im Exsiccator. Eine genaue Wasserbestimmung im Theer bietet Schwierigkeiten, weil so viele leicht flüchtige Körper vorhanden sind. Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, hat Lecoque²¹⁾ folgende Methode zur Wasserbestimmung im Theer vorgeschlagen:

A. In einen Hempel'schen Exsiccator mit Chlorcalcium wird eine kleine genau abgerundete Menge Theer gebracht und der Exsiccator ausgepumpt.

B. In einen zweiten Exsiccator, worin nur lauwarmes Wasser ist, wird ebenfalls eine gewogene Theermenge gebracht, und der Exsiccator wird ausgepumpt.

Beide werden bis zum constanten Gewicht hingestellt.

Verlust in A sind Wasser + flüchtige Körper.

Verlust in B sind nur flüchtige Körper.
A — B = Wassermenge im Theer.

Gefunden: 4,1 Proc. Wasser.

Die Wasserbestimmungen wurden auch auf andere Weise ausgeführt, indem ich einen trocknen Luftstrom durch eine gewogene Menge Theer führte. Der Theer wurde schwach erhitzt und die entweichenden Dämpfe wurden durch Paraffin (zum Festhalten der Kohlenwasserstoffe) und darauf durch ein gewogenes Chlorcalciumrohr geleitet.

Gefunden: 4,8 Proc. Wasser.

VI. Identitäts- und Farbenreactionen.

Der Commentar zum A.D.R. giebt einige Farbenreactionen an (Eisenchlorid und Kalkwasser), welche als Identitätsproben für Holztheer — besonders aus *Pinus silvestris* bereitet — dienen sollen. Diese Proben, auf Theer A angewandt, bestätigen, was aus den ausgeführten Untersuchungen schon hervorgeht, dass Theer A sich von anderen Nadelholztheeren bedeutend unterscheidet. Meiner Erfahrung nach darf man aber diesen Farbenreactionen keinen grossen Werth beilegen, ebenso wenig wie einigen von Hirschon angegebenen Identitätsreactionen für Holztheere²²⁾.

Der Vollständigkeit halber sollen diese aber nicht in der Arbeit fehlen (Tabelle VI).

VII. Verbesserung des Theers.

Vorliegender Theer wurde mir von der Fabrik geschickt mit der Bemerkung, dass er als Theer Gewohnheit und Vorurtheil gegen sich habe.

Ich dachte es mir deshalb interessant, einen Vergleich mit dem in Norwegen viel gebrauchten finnischen Theer, welcher fast der einzige Theer ist, der von den Händlern in Christiania verkauft wird, zu ziehen.

Der Unterschied in äusseren Eigenschaften zwischen den beiden Holztheersorten war sehr auffällig und konnte an und für sich dem Marktabsatz des norwegischen Retortentheers Schwierigkeiten bereiten. Der norwegische Retortentheer ist von anderer Farbe, anderer Consistenz und hat außerdem einen penetranten unangenehmen Geruch, während der finnische Theer einen weit aromatischeren Geruch besitzt.

Der Unterschied in den chemischen Eigenschaften ist jedoch nicht so auffallend, wie der in den äusseren. Beide Theere besitzen viele Phenole, was für die Anwendung als Conservirungsmittel von Bedeutung ist, ja der Retortentheer hat sogar einen grösseren Gehalt an Phenolen, als der finnische. Letz-

²¹⁾ Chem. Ztg. 1898, S. 41.

²²⁾ Pharm. Zeitschr. Russland 1897.

Tabelle VI.
Identitäts- und Farbenreactionen.

Herkunft des Theers	Mit Eisessig behandelt löste sich	Mit Benzol behandelt löste sich	Mit Schwefelkohlenstoffen löste sich	Mit Terpentin behandelt löste sich	Mit Äther behandelt löste sich	Mit Chloroform behandelten löste sich	Petrolätherauszug des Theer mit Kupferacetatlösung behandelt	Wässriger Auszug mit Theer mit Anilin und Salzsäure behandelt
A Norweger Retortentheer aus Sägespänen von Nadelholzern bereitet	klar	fast vollkommen (bis auf einzelne Harzpartikelchen)	unvollkommen	klar	unvollkommen (hinterbleibt flockiger Niederschlag, auch in der Wärme unlöslich)	unvollkommen (hinterbleibt flockiger Niederschlag, auch in der Wärme klar, beim Erkalten Trübung)	grünlich-bräune Färbung	rothe Färbung
B Meilertheer (Gudbrandsdalen)	klar	fast vollkommen (bis auf einzelne Harzpartikelchen)	unvollkommen	klar	klar	unvollkommen (hinterbleibt flockiger Niederschlag, auch in der Wärme unlöslich)	grünlich-bräune Färbung	rothe Färbung
C Meilertheer (Valders)	klar	unvollkommen (hinterbleibt flockiger Niederschlag)	wenig	wenig	sehr unvollkommen	unvollkommen	nicht verändert	rothe Färbung
D Finnischer Theer (durch Wertheim-Berlin bezogen)	klar	sehr unvollkommen	unvollkommen	klar	unvollkommen	unvollkommen	grün	rothe Färbung
E Laubholztheer (durch Wertheim-Berlin bezogen)	klar	klar	unvollkommen					

terer hat einen kleineren Fettsäuregehalt, aber der Unterschied ist nicht gross genug, um allein darauf Vortheile, resp. Nachtheile, für die praktische Anwendung zu bauen. Ganz anders verhielt es sich aber mit den wasserlöslichen Fettsäuren, d. h. mit dem Gehalt an Säuren, welche man durch Umrühren oder Umschütteln mit Wasser als wässrige Lösung bekommt^{23).}

Dabei zeigte sich ein eclatanter Unterschied, der aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

Tabelle VII.
Vergleichende Proben auf wasserlösliche Säuren in Theer.

Theer	100 ccm Theer mit 500 ccm Wasser geschüttelt, 25 davon mit $\frac{1}{2}$ N-Natronlauge titriert, ccm $\frac{1}{2}$ N-Natronlauge verbraucht	$\frac{1}{2}$ N-Natronlauge verbraucht auf 100 g Theer	Fettsäuren in Procenten (auf Essigsäure berechnet)
Norweger Retortentheer, aus Sägespänen bereitet	3,27	65	1,95
Meilertheer (Gudbrandsdalen)	0,34	6,8	0,204
Meilertheer (Valders)	0,72	14,4	0,432
Finnischer Theer	0,20	4,0	0,12
Laubholztheer	7,58	151,6	4,54
X, Retortentheer (wovon 6 Proc. leichtes Holzöl neben Säurewasser abdestillirt worden sind)	2,65	53,0	1,59
Y, Retortentheer (wovon mit Wasserdampf 12 Proc. leichtes Holzöl und 16 Proc. schweres Holzöl neben Säurewasser abdestillirt worden sind)	0,28	5,6	0,168

Mit Ausnahme von Laubholztheer hat der Retortentheer den grössten Gehalt an wasserlöslichen Säuren. X und Y bezeichnen Versuche, welche ich angestellt habe, um den Retortentheer durch theilweises Abdestilliren von dem grössten Theil der Säuren zu befreien. Erst wurde 6 Proc. leichtes Holzöl und Säurewasser abdestillirt (X), aber trotzdem behielt der Rückstand den grössten Theil der Säuren.

Um den Säuregehalt erheblich kleiner zu machen, bis er annäherungsweise dem finnischen Theer gleich käme, mussten 28 Proc.²⁴⁾ Holzöl neben Säurewasser ab-

²⁴⁾ Man muss hierbei nicht vergessen, dass der Theer selbst ein vorzügliches Lösungsmittel für viele Fettsäuren ist, so dass man bei blossem Schütteln mit Wasser nicht alle wasserlöslichen Säuren herausbekommen kann.

²⁵⁾ Dieses abdestillirte Holzöl brauchte kaum als wertlos betrachtet zu werden, falls man diesen Weg (Abdestilliren) einschlagen würde, um den Theer

destillirt werden (Y). Der zurückbleibende Theer war dann aber zu dick für den praktischen Gebrauch.

Viel besser schien es mir, den Theer von Säuren zu befreien durch einfaches Umrühren mit einem fünffachen Quantum von Wasser. Nach dem Absetzenlassen wird abgehoben, und wenn nötig, diese Operation wiederholt.

Dieses letztere Verfahren hat vor dem ersten (Abdestilliren) den Vortheil, dass man weniger von werthvollen Bestandtheilen verliert und ausserdem den Theer in viel weicherer Consistenz bekommt.

B. Theer in Meilern zubereitet.

Dieser Theer hat eine braunschwarze bis schwarze Farbe, eine schwach saure Reaction, einen aromatischen Geruch und ist viel weniger empyreumatisch als der Retortentheer (A). Er hat ein spec. Gew. von 1,06, ist aber trotz des geringen Unterschiedes im spec. Gew. vom Retortentheer von viel dickerer Consistenz.

Die bei dem Retortentheer angewandten Bestimmungsmethoden wurden im Allgemeinen auch bei dem Meilertheer gebraucht. Der Kürze halber werden deshalb da, wo die Methoden übereinstimmen, nur die Resultate und Zahlen angegeben.

Stickstoff und Schwefel konnten nach den bekannten Methoden von Lassaigne und Schönn nicht nachgewiesen werden.

VIII. Fractionirte Destillation.

Die ersten Tropfen fingen erst bei 96° an überzugehen (Theer A bei 65°) und die Fractionen lagen überhaupt bedeutend höher als bei Theer A. Während bei letzterem die Hauptmenge um 200° herum überging, war bei Theer B nur ein ganz kleiner Theil bei 200° hinübergegangen. Ein grösserer Theil ging sogar erst bei über 360° hinüber, so dass für die meisten Fractionen ein Stickstoffthermometer angewendet werden musste. Ein anderer Unterschied lag darin, dass bei Theer B weniger Pech zurückblieb. Bei sehr schneller Destillation im Vacuum wurde dieses auf 15 g Pech aus 250 = 6 Proc. heruntergesetzt. Bei grösseren Mengen vermehrte sich das Residuum. Nach einigen Vorversuchen wurden 6,4 kg Theer genommen und getrennt in:

	g	Proc.
Leichtes Holzöl	1440	22,5
Schweres Holzöl	3560	55,6
Wässrige Lösung, welche mit dem leichten Holzöl hinübergang .	200	5,0
Wässrige Lösung, welche mit dem schweren Holzöl hinübergang .	120	3,4
Residuum (Pech)	643	10,1
Verlust	437	6,8
	6400	100

Tabelle VIII.
Trockene Destillation verschiedener Holztheere.

Herkunft des Theers	Consistenz	Spec. Gew.	Leichtes Holzöl und Säurewasser	Schweres Holzöl	Pech	Verlust
A. Norwegischer Retortentheer aus Sägespänen von Nadelhölzern bereitet	Dünnflüssig unangenehmer, empyreumatischer Geruch	1,07	16,3 Proc.	56,8 Proc.	20 Proc.	6,6 Proc.
B. Meilertheer (Gudbrandsdalen)	Dickflüssig aromatischer Geruch	1,06	23,8 Proc.	60,7 Proc.	7,2 Proc.	8,2 Proc.
C. Meilertheer (Valders)	Dickflüssig aromatischer Geruch	1,06	22,6 Proc.	53,0 Proc.	9,8 Proc.	14,7 Proc.
D. Finnischer Theer (von Wertheim, Berlin, bezogen)	Dickflüssig aromatischer Geruch	1,05	23,0 Proc.	59,2 Proc.	10,7 Proc.	6,9 Proc.
E. Laubholztheer (von Wertheim, Berlin, bezogen)	Weniger dickflüssig	1,19	21,6 Proc.	30,6 Proc.	43,9 Proc.	3,9 Proc.
F. Fichtentheer (Böhmen)	Dickflüssig	1,12	16,0 Proc.	20,8 Proc.	58,0 Proc.	5,2 Proc.
G. Retortentheer (unbekannter Herkunft)	Etwas dünnflüssiger	1,04	27,2 Proc.	26,8 Proc.	41,1 Proc.	4,9 Proc.

brauchbarer zu machen. Es zeigte sich nämlich als ein vortreffliches Lösungsmittel für eine Reihe

von Körpern und könnte durch Schütteln mit Natronlauge (event. auch Schwefelsäure) des sehr unangenehmen Geruchs beraubt werden.

IX. Chemische Trennung.

	Proc.
a) Aldehyde und Ketone. Bestimmung der jodoformbildenden Substanzen (Aceton) in der vom leichten Holzöl abgetrennten wässrigen Lösung ergab 2,18 Proc.	
Auf Theer berechnet	0,068
Bestimmung der jodoformbildenden Substanzen in der vom schweren Holzöl abgetrennten wässrigen Lösung ergab 0,31 Proc.	
Auf Theer berechnet	0,0058
In den Holzölen gefunden 28,16 Proc.	
Auf Theer berechnet	<u>0,44</u>
Gesammtmenge der Aldehyde und Ketone im Theer	0,5138
	Proc.
b) Fettsäuren. Die Fettsäuren wurden bestimmt:	
1. Im Säurewasser, welches mit dem leichten Holzöl hinübergang. Auf Theer berechnet	0,30
2. Im Säurewasser, welches mit dem schweren Holzöl hinübergang. Auf Theer berechnet	0,07
3. Im leichten und schweren Holzöl. Auf Theer berechnet	<u>1,41</u>
Zusammen 1,78	

Das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren wurde nach Henriques zu 113 bestimmt.

c) Phenole und Phenolderivate. Um diese zu isoliren, wurde dasselbe Verfahren gebraucht, wie S. 102 ausführlich beschrieben worden ist.

Aus den leichten Holzölen gewogen 234,0 g
- - schweren - - 1128,0 g

Waschwasser:

Die Phenole wurden aus ihren Natriumsalzen mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Nach der Abtrennung der Phenole im Scheide-trichter oder mittels Siphons blieb eine wässrige Flüssigkeit zurück (im Ganzen 6 Liter), die noch kleine Mengen mitgerissener Phenole enthielt. Um den dabei entstandenen Verlust zu bestimmen, wurde ein aliquoter Theil davon (100 ccm) mit Kochsalz ausgesalzen und der Rest mit Äther ausgeschüttelt.

Gefunden 0,29 g.

0,29 g in 100 ccm = 17,4 g in 6 l = 17,4 g

Gesammtmenge der Phenole und Phenolderivate 1379,4 g

Auf 6,4 kg Theer berechnet 21,5 Proc.

d) Kohlenwasserstoffe und andere indifferenten Körper.

²⁵⁾ Chem. Revue über die Fett- und Harz-industrie, Rob. Henriques, Heft 9, 1898.

Aus dem leichten Holzöl wurden gewonnen	640 g
Aus dem schweren Holzöl	2240 g
Aus den Waschwässern wurde ein aliquoter Theil (100 ccm) herausgenommen und der Gehalt an Kohlenwasserstoffen bestimmt	<u>64,8 g²⁶⁾</u>
Zusammen	2944,8 g

Auf 6,4 kg Theer berechnet 46,01 Proc.

Die aus dem leichten Holzöl gewonnenen Kohlenwasserstoffe wurden destillirt. Sie siedeten zwischen 130 und 255° und wurden in 3 Fractionen aufgefangen (weitere Behandlung siehe unten).

Bei der Destillation der aus dem schweren Holzöl gewonnenen indifferenten Körper wurde eine Fraction über 360° aufgefangen. Diese letzte Fraction bildete eine zähe, dicke Flüssigkeit, und da ich festes Paraffin darin vermutete, wurde ein Theil davon mit Stickstoffthermometer fractionirt.

100 g wurden gewonnen. Die ersten ölichen Tropfen gingen bei 300° über. Thermometer in Dampf.

In 9 Fractionen aufgefangen:

Tabelle IX.			
I.	300°	310° ²⁷⁾	320°
II.	320°	325°	330°
III.	330°	335°	338°
IV.	338°	345°	
V.	345°	347°	349—350°
VI.	350°	355°	
VII.	355°	363°	365°
VIII.	365°	372°	
IX.	372°	385°	
X.	Rest war stark braun gefärbt und ging nicht über.		

Die Fractionen VIII und IX wurden fest bei Zimmertemperatur. Sie wurden 3 mal aus 80 Proc. Alkohol umkristallisiert, wobei ich weisse, perlmutterglänzende Blättchen erhielt.

Schmelzp. 98,5°. Siedep. 394°.

Unlöslich nur in Wasser und wenig löslich in kaltem Alkohol. Entfärbt nicht verdünntes Bromwasser, also eine gesättigte Verbindung.

Analyse:

0,2008 Substanz bei 80° getrocknet gaben 0,6791 CO₂ und 0,1380 H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₈	Gefunden
C = 92,31	92,24
H = 7,69	7,64

²⁶⁾ Dieser „Verlust“ kann bedeutend verringert werden, wenn man nach jeder Schüttelung zwei bis drei Tage zur Klärung der beiden Schichten stehen lassen kann.

²⁷⁾ Die mehr constanten Siedepunkte sind unterstrichen.

Molekulargewichtsbestimmung.

Methode der Siedepunktserhöhung nach Landsberger²⁸⁾ gab 232.

Berechnet 234 für C₁₈H₁₆.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure entstand Retenchinon. Beim Kochen mit alkoholischer Pikrinsäurelösung entstand ein gelbes Pikrat vom Schmp. 122° (Reten-pikrat 123°). Der Körper war also Reten.

Der Prozentgehalt von Reten im Theer konnte selbstverständlich nicht mit Genauigkeit festgestellt werden. Die von mir erhaltenen Zahlen deuten auf einen Gehalt von 4—5 Proc.

Ester. Die aus dem leichten Holzöl gewonnenen 640 g Kohlenwasserstoffe und indifferente Körper wurden destilliert und in drei Fractionen aufgefangen. Diese Fractionen sowohl wie Fractionen aus dem schweren Holzöl wurden durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge auf ihren Estergehalt hin geprüft:

Tabelle X.

		1/2 N.-Kali-lauge verbraucht	Als Ver-seifungszahl angegeben
Aus leichten Holzölen gewonnen	1. Fraction g 5,02	1,9	10,58
Aus leichten Holzölen gewonnen	2. Fraction g 5,24	1,8	9,60
Aus leichten Holzölen gewonnen	3. Fraction g 5,336	1,8	9,4
Aus schweren Holzölen gewonnen	Sp. zw. 170 u. 360° g 5,16	1,7	9,2
Aus schweren Holzölen gewonnen	Sp. über 360° g 5,54	1,4	7,0

Aus diesen obigen Versuchen geht hervor, dass der Gehalt an Estern ein so geringer ist, dass die aus der Verseifung mit Kalilauge entstandenen Säuren kaum zu isolieren sind.

Dagegen wurde die Menge der nicht verseifbaren Körper in folgender Weise bestimmt:

10 g des Gemisches von indifferenten Körpern wurden in 50 ccm alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler erhitzt und der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und nach dem Abdestilliren des Äthers und

²⁸⁾ Berichte 1898, 24. März.

²⁹⁾ Man kann sich auch aus der Verseifungszahl ein approximatives Bild von der Grösse des Estergehalts machen, wenn man die Verseifungszahlen der im Holztheer meistens vorkommenden Ester, z. B. Methylpyrogallussäuredimethylester und andere mit den obigen Zahlen vergleicht.

Trocknen über Chlorcalcium bis zum konstanten Gewicht im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt.

Gefunden 9,2 g.

Die wässrige Lösung, welche die eventuell vorhandenen Säuren — resp. Ester — als Kalisalze enthalten musste, wurde angesäuert. Dabei trübte sich die Lösung. Die gefällten Säuren wurden mit Äther herausgenommen und hinterliessen nach dem Abdunsten und Trocknen nur 0,6 g eines dunklen, zähflüssigen, sauer reagirenden Öles.

Der Versuch wurde, um etwas grössere Mengen von den rohen Säuren zu bekommen, mit 120 g wiederholt. Ich bekam 7,8 g, die nach dem Reinigen — Auflösen in Kalilauge und Wiederausfällen, bis sie klarer und heller wurden — 4,0 g betrugen. Lassen wir die kleinen Mengen von Alkoholen, welche durch das Verseifen der Ester entstehen und von dem Äther mit aufgenommen werden, ausser Acht, so kann man nach der Gleichung

$$120 : 4,0 = 100 : x, \quad x = 3,2$$

annähernd berechnen, wie viel Ester in der Mischung vorhanden sind.

Vom Theil (2944,8 g indifferente Körper) auf das Ganze (6,4 kg Theer) berechnet:

1,4 Proc. Ester im Theer³⁰⁾

Trennung der Kohlenwasserstoffe in aromatische und aliphatische. Durch Sulfuriren und ein mühsames Ausschüttelungsverfahren mit Äther wurden die Kohlenwasserstoffe annähernd zu 20 Proc. aliphatischen und 80 Proc. aromatischen Kohlenwasserstoffen bestimmt.

Pech.

Der Rückstand der trockenen Destillationen bestand aus einer glänzenden, hartbrüchigen Masse von schwarzem Pech, die nach jeder Destillation losgehauen werden musste. Das Pech wurde gesammelt und gewogen.

Gefunden 643 g
auf 6,4 kg Theer berechnet = 10,1 Proc.

X. Wasserbestimmung.

Nach der Methode von Lecoqque
gefunden . . 5,0 Proc. Wasser.

XI. Identitäts- und Farbenreactionen.

Die für Meilertheer ausgeführten Identitäts- und Farbenreactionen finden sich in Tab. VI S. 106.

³⁰⁾ Man muss dabei nicht vergessen, dass ein Theil der vorhandenen Ester durch Schütteln mit Natronlauge bei der Gewinnung der Phenole verseift wurde und dabei verloren ging.

Tabelle XI.

Übersicht über die in 4 Theersorten verschiedener Abstammung enthaltenen wichtigsten Verbindungen.

	A. Norwegischer Retortenheer aus Sägespänen von Nadel- hölzern bereitet	B. Meilertheer aus Gudbrands- dalen	Buchenholztheer aus Österreich	Böhmisches Fichten- theer
Wässrige Lösung ³¹⁾	— 4,45 Proc.	-- 5 Proc.	— 7,2 Proc. stark säure- haltig	— 3,7 Proc.
Aceton ³²⁾	0,4 Proc. — 0,8 Proc.	0,07 Proc. — 0,5 Proc.	— — —	— — —
Gesammt-Aldehyde und Ketone				
Essigsäure	0,36 Proc.	— 0,37 Proc.	— —	— —
Gesammt-Fettsäuren	Nachgewiesen wurden: Essigsäure Propionsäure Buttersäure Valeriansäure	3,64 Proc. —	1,78 Proc.	— — —
Guajacol und Kreosot	Kreosot ca. 20,00 Proc.	? ³³⁾ Auf Kreosot nicht ver- arbeitet.	Guajacol 10,5 Proc.	Kreosot ca. 7,5 Proc.
Gesammt-Phenole und Phenolderivate	— 44,7 Proc.	— 21,5 Proc.	— 41,0 Proc.	— 17,0 Proc.
Reten	Kein Reten gefunden	4-5 Proc.	— —	— —
Pech	— 20,6 Proc.	— 10,1 Proc.	— 21,0 Proc.	— 29,0 Proc.
Gesammt-Kohlenwasser- stoffe und andere in- differente Körper	— 22,5 Proc.	— 46,0 Proc. Von diesen ca. 20 Proc. aliphatische, ca. 80 Proc. aromatische Kohlen- wasserstoffe	— 18,0 Proc.	— 40,0 Proc.
Ester	— —	1,4 Proc.	— —	— —
Alkohole	Methyl- alkohol ca. 1,00 Proc.	— —	— —	— —
	Nachgewiesen wurde: Allylalkohol			

Stickstoffbasen sind in beiden Theersorten nicht vorhanden.

Schwefelhaltige Verbindungen sind in beiden Theersorten nicht vorhanden.

Ungesättigte Verbindungen (ausser Allylalkohol) machten sich durch ihr Bromadditionsvermögen und Geruch kennbar.

XII. Schlussbemerkungen.

Eine Übersicht über die Zusammensetzung eines norwegischen Theers zu geben, ist die Aufgabe dieser Arbeit. Ich habe daher Gewicht darauf gelegt, während der Arbeit

die chemischen Verbindungen so viel wie möglich gegen Änderungen zu schützen. Durch Hitze, Luft und Licht werden nämlich die oft sehr leicht veränderlichen Körper im Theer oxydiert und gespalten. Ich habe deshalb, so weit das geht, unter möglichstem Ausschluss

³¹⁾ Mit den in Tabelle XI angeführten Wasserzahlen können noch die Zahlen, welche bei den trockenen Destillationen erhalten sind, verglichen werden.

Retortenheer: 2900 g Theer ergaben 149 g wässrige Flüssigkeit = 5,1 Proc.

Retortenheer: 9600 g Theer ergaben 459 g wässrige Flüssigkeit = 4,78 Proc.

Meilertheer: 6400 g Theer ergaben 320 g wässrige Flüssigkeit = 5,0 Proc.

³²⁾ Tabelle XI zeigt einen grösseren Acetongehalt für Retortenheer, als für Meilertheer, was man schon nach der ersten Destillation erwarten konnte. Die Anfangstemperatur war nämlich 95°. Bei der Zubereitung von Theer in Meilern gehen die niedrigsiedenden Körper meistens verloren.

³³⁾ Auf Kreosot nicht verarbeitet, weil wenige Phenole darin enthalten, welche ihre Siedepunkte um 200° herum hatten.

von Hitze, Luft und Licht gearbeitet. Mit anderen Worten, ich habe mir als Aufgabe gestellt, klarzulegen, welche Körper im Theer vorhanden sind, und nicht, welche Körper man aus dem Theer erhalten kann, welche beiden Fragen sich der Unbeständigkeit der Theerbestandtheile wegen nicht mit einander decken.

Was die Zusammenstellung anbetrifft, kann hier und da das Aufgezeichnete als überflüssig aufgefasst werden, weil es für die Resultate keine directe Anwendung gefunden hat. Ich hoffe aber, durch diese Angaben Anhaltspunkte für die weitere Forschung gegeben zu haben, abgesehen davon, dass ich selbst die Absicht hege, die Untersuchungen über Holztheer weiter zu verfolgen.

Früher glaubte man, dass bei der trocknen Destillation von Holz sich erst Acetylen bilde und später bei den höheren Temperaturen durch Polymerisation die grösseren Atomcomplexe. Dieser Auffassung wird in letzter Zeit widersprochen, wenigstens scheint es sicher zu sein, dass die aromatischen Verbindungen direct gebildet werden. Wie das sich nun auch verhalten mag, interessant war es, bei den vielen Manipulationen der vorliegenden Arbeit, zu beobachten, welche Veränderungen die Temperatur in den im Theer vorhandenen Körpern hervorrief. Sicher müsste man viele Körper, die jetzt fast nutzlos sind, durch Behandlung mit höheren (bezw. niedrigeren) Temperaturen, — z. B. Leiten durch Röhren, deren Temperatur reguliert wird — in nützliche verwandeln können.

Wie man allmählich über die in Holztheeren enthaltenen Verbindungen Uebersicht bekommt, und über die Entstehung der chemischen Producte bei der Theerbildung zur Klarheit gelangt, so wird man es auch mit der Zeit mehr und mehr in seine Gewalt bekommen, die erwünschten Körper in grösserer Ausbeute zu erhalten.

Der Anapait, ein neues Kalkeisenphosphat von Anapa am Schwarzen Meere.

Von Dr. A. Sachs, Assistent am mineral. Univ.-Inst. zu Breslau.

Herr Dr. Krantz in Bonn erhielt durch einen Privatsammler ein Mineral mit folgendem Bericht: „Ich sende Ihnen zwei Exemplare eines von mir auf einer Reise nach Cisaukasien gefundenen Minerale, sowie einen Steinkern von Limonit, der mit feinen Kry stallen desselben Minerals bezogen ist. Dieses Mineral scheint nach meiner vorläufigen (oberflächlichen) Analyse bisher unbekannt gewesen zu sein, denn ich finde in keinem meiner

Handbücher eine derartig krystallirende Combination von Kalk + Eisenoxydulphosphat. Der Fundort ist ein oolithisches Limonitlager bei Anapa am Schwarzen Meer.“ Und in einem späteren Briefe theilt derselbe Herr mit, dass der Kalkgehalt seiner Schätzung nach mindestens 25 Proc. betrage, dass außer Phosphorsäure noch eine andere (vielleicht organische Säure) in kleiner Menge in dem Mineral vorhanden zu sein scheine, dass das ausgetriebene und überdestillirte Krystallwasser stark sauer reagire, und dass die Exemplare des neuen Minerals die Eisengrube Scheljesni Rog, zwischen Taman und Anapa gelegen, zum Fundort hätten.

Herr Prof. Dr. Hintze bestätigte durch Autopsie die Neuheit des Minerals, dessen nähere Untersuchung er mir freundlichst überliess.

Bei qualitativer Analyse wurde entsprechend den Angaben des Sammlers Kalk, Eisen, Phosphorsäure und stark sauer reagirendes Krystallwasser gefunden, nur von einer organischen Säure — die ja auch nur in Spuren vorhanden sein sollte — war nichts zu bemerken. Woher das Krystallwasser sauer reagirte, war nicht zu ermitteln, vielleicht war es etwas P_2O_5 . Die quantitative Analyse des in Wasser unlöslichen, in kalten Säuren aber leicht löslichen Minerale ergab folgende Zahlen:

Fe O =	18,07 Proc.
Ca O =	27,77 -
P_2O_5 =	35,51 -
H_2O =	18,47 -
Spur von Alkalien	

Summa: 99,82 Proc.

Da in dieser Analyse die Basen genau in dem Verhältniss zur Säure stehen, wie es der Formel R_3PO_4 entspricht, so handelt es sich hier um ein normales Salz der Orthophosphorsäure, und der gesammte Wassergehalt ist als Krystallwasser anzusehen, was auch noch dadurch bestätigt wird, dass alles Wasser bei etwas über 120° entweicht. Daraus ergiebt sich, dass das Mineral mit 4 Mol. Wasser krystallisiert, und dass ihm die Formel $Fe Ca_2(PO_4)_2 + 4 H_2O$ zuzuschreiben ist, der theoretisch folgende Werthe entsprechen:

Fe O =	18,09 Proc.
Ca O =	28,14 -
P_2O_5 =	35,68 -
H_2O =	18,09 -
Summa:	100,00 Proc.

Härte zwischen 3 und 4.

Spec. Gewicht = 2,81.

Vor dem Löthrohr auf Kohle rostfarbener Beschlag von Eisenoxyd bemerkbar, charakteristische Flammenfärbung nicht zu beobachten.