

Über den Vorlauf des finnländischen Kienöles (II. Mitteilung), sowie Theoretisches über die Holzdestillation.

Von Prof. Dr. OSSIAN ASCHAN, Helsingfors.

(Eingeg. 16./10. 1918.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ wurden hauptsächlich diejenigen Fraktionen dieses Vorlaufes untersucht, die bei etwa 60–150° sied. Dabei wurden folgende Bestandteile nachgewiesen: Benzol, Toluol, Xylol; größere Mengen von Sylvan, außerdem ziemlich wahrscheinlich Furan und Dimethylfuran, Aldehyde, ohne daß ihre Zusammensetzung festgestellt wurde; Ester von Fettsäuren; Diacetyl und Acetylpropionyl (wahrscheinlich noch weitere Homologe). Von diesen Körpern waren Furan und Sylvan vor geraumer Zeit²⁾ von A t t e r b e r g in dem Vorlauf eines schwedischen Kienöls nachgewiesen; außerdem hatte der Genannte auch Benzol und Toluol aufgefunden, ohne jedoch anzugeben, ob sie direkte Destillationsprodukte waren.

Die vorliegende Mitteilung betrifft die unter 60° siedenden Anteile, und zum Schluß werden einige theoretische Gesichtspunkte über die Bildung der in diesem Vorlauf vorfindlichen Körpergruppen mitgeteilt.

Als Rohmaterial diente dasselbe von Herrn Fabrikbesitzer M a t h i a s B o n n gütigst gelieferte, aus dem rohen Kienöl mit Dampf ohne Kalkzugabe herausdestillierte Material (Rohprodukt I); der Zusatz von Kalk wird von den Fabriken angewandt, um die gelbe bis gelblichgrüne Farbe des Kienöles (Diacetyl, Acetylpropionyl usw.) möglichst zu entfernen. Später wandte ich außerdem ein zweites Rohprodukt an, das Herr B o n n auf meine Bitte unter starker Winterkälte aus den bei der Kienöldestillation entweichenden Dämpfen in langen eisernen Röhren an der Luft kondensieren ließ (Rohprodukt II). Auffallenderweise zeigte sich dieses Material weit ärmer an niedrigsiedenden Körpern als das ältere, wohl wegen der trotzdem ungenügenden Luftkühlung.

Das gelb- bis rotbraun gefärbte scharfrichende Rohprodukt I zeigte jetzt (März 1912) die Dichte D_{15}^{15} 0,8965, die also gegenüber der früher (1906) gefundenen (D_{15}^{15} 0,8720) auf eine recht bedeutende Kondensation der ungesättigten Bestandteile hinwies. Unter Anwendung der Fagerlindschen, mit einem kleinen Dephlegmator versehenen Perlenkolonne (Höhe der Perlenschicht etwa 70 cm, Breite des Siederohres etwa 8 cm; Bezugsquelle die Firma R u d o l f G r a v e in Stockholm) wurden zwei Portionen von je 8 kg langsam (ca. 100–200 Tropfen in der Stunde aus dem mit Eis und Kochsalz gekühlten Schlangenrohr) aus einer Kupferblase destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden³⁾:

Fraktion	Gewicht	D_{15}^{15}
bis 30°	403 g	0,7724
30–35°	98 „	7950
35–40°	93 „	7894
40–45°	174 „	7934
45–50°	242 „	8155
50–55°	883 „	8703
55–60°	965 „	8963
60–65°	1280 „	8967
65–70°	318 „	8852
70–75°	510 „	8615
75–80°	449 „	8497
80–85°	381 „	8548
85–90°	585 „	8583
90–95°	743 „	8644
95–100°	— „	—

Von 55° an war das Destillat gelb gefärbt. In dem Destillationsrückstand setzte sich ein festes, gelbes Kondensationsprodukt ab. Die Fraktion 95–100° dunkelte stark nach und war nach einigen Monaten gelbbraun.

Die Tabelle zeigt, daß unterhalb 30° ein Hauptprodukt vorhanden ist. In der Fraktion 30–35° ist ein Körper zu finden, der dem hohen spez. Gew. nach kein Kohlenwasserstoff sein kann. Ferner ist die Steigerung der Dichte in der Fraktion 50–55° auffallend: sie kann nicht allein auf dem darin mittels Natriumbisulfatlauge leicht nachgewiesenen großen Acetongehalt beruhen (D_{20}^{20} für Aceton 0,792), sondern ist wohl in Anbetracht der weiteren Steigerung der Konstante in den beiden folgenden Fraktionen von vorhandenem Sylvan bewirkt.

Sämtliche Fraktionen reagierten (jedoch die zwischen 90 und 100° siedenden mit abnehmender Leichtigkeit) unter Spiegelbildung mit dem T o l l e n s s c h e n R e a g e n s (eine frisch bereitete Auflösung des durch Zusammenmischen gleicher Volumina Silbernitratlösung [1:10] und Natronlauge [1:10] ausgefallten Silberhydroxyds in tropfenweise zugefügtem Ammoniak) schon in der Kälte oder beim schwachen Erwärmen, sowie mit dem gleichen Volumen P h e n y l h y d r a z i n unter Selbsterwärmung. Außerdem reagierten sämtliche Fraktionen mit fuchsin-schweflicher Säure unter Rotfärbung, sowie mit Permanganat unter Abfärbung.

Mit a m m o n i a k a l i s c h e r S i l b e r l ö s u n g (mit Ammoniak versetztes Silbernitrat, bis die erste Fällung aufgelöst worden war), sowie mit wässriger S u b l i m a t l ö s u n g geben die unter 30° siedende und die Fraktion 45–50° weiße Fällungen.

Mit N a t r i u m b i s u l f i t l ö s u n g reagierten außerdem die zwischen 50 und 70° siedenden Fraktionen unter Erzeugung krystallinischer Niederschläge in wechselnden Mengen.

Die grüne F i c h t e n s p a n r e a k t i o n wurde bei der unter 30°, sowie bei den zwischen 55–70° siedenden Fraktionen erhalten. Bei den darauffolgenden trat die schon in der früheren Mitteilung genannte, eigentümliche rote Färbung hervor, welche einer schwachen Pyrrolreaktion gleicht und von irgend einer unbekannten Substanz hervorgerufen wird.

Vor der Untersuchung der niederen Fraktionen wurden die bis 40° siedenden von neuem zweimal destilliert:

Fraktion	Erste Destillation	Zweite Destillation
1. bis 16°	90 g	41 g
2. 16–20°		13 „
3. 20–24°		33 „
4. 24–27°	205 „	63 „
5. 27–30°	etwa 150 „	135 „
6. 30–33°	19 „	47 „
7. 33–37°	21 „	11 „
8. 37–40°	12 „	12 „

Die erste Fraktion roch stark nach Acetaldehyd und gab mit Tollenschem Reagens, sowie fuchsin-schweflicher Säure starke Reaktion. Die Fraktion 24–27° zeigte wieder die grüne Fichtenspanreaktion, mit Salzsäure entstand eine bald unter Verharzung nachdunkelnde grüne Färbung.

Die mit ammoniakalischer Silberlösung, sowie Sublimatlösung in den ersten Fraktionen entstehenden, auch früher beobachteten weißen, krystallinischen Niederschläge wurden zunächst auf das reichlichere Vorkommen von Acetylenkohlenwasserstoffen⁴⁾ zurückgeführt. Da sie besonders stark in den Fraktionen 1 und 5 auftraten, glaubte man, daß hier Äthylacetylen (Kp. 14°) bzw. Isopropylacetylen (Kp. 28 bis 29°) vorliegen würden⁵⁾.

⁴⁾ Vgl. K u t s c h e r o w, Ber. 14, 1540 (1881); 17, 13 (1884).

⁵⁾ Daß auch kein Crotonylen, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3$, (Kp. 27–28°) vorhanden war, wurde durch die Einwirkung von verd. Schwefelsäure (3:1), wobei nach A l m e d i n g e r (Russ. phys.-chem. Journ. 13, 392 [1881]) Hexamethylbenzol entstehen müßte, nachgewiesen. Es entstand ein festes, amorphes Produkt von grauer Farbe, das in allen Solvenzien unlöslich war, und woraus bei der Dampfdestillation nichts überdestillierte. Bei der Addition von unterchloriger Säure zu der Fraktion 27–28° wurde ein gelbliches Öl in kleiner Menge erhalten, dessen Chlorgehalt 34,63% betrug, wogegen das zu erwartende Produkt (F a v o r s k y, J. prakt. Chem. [2] 51, 533 [1895]) 45,47% hätte enthalten müssen. Crotonylen war folglich nicht vorhanden.

¹⁾ Angew. Chem. 20, 1811–1816 (1907); Finska Vetenskaps-societetens Bidrag 66, 177 (1907).

²⁾ Ber. 10, 206 (1877); 13, 879 (1880); vgl. auch H a r r i e s, ebenda 31, 38 (1898).

³⁾ Die Gewichtsmengen und spezifischen Gewichte zeigen die durch diese Perlenkolonne erzeugte vorzügliche Trennung.

Zur Entscheidung wurde die aus der Fraktion I (bis 16° siedend) erhaltene Silberfällung untersucht. Sie zeigte sich als entzündlich, war aber nicht explosiv. Beim Kochen mit Wasser entwickelte sich Ammoniak, gleichzeitig setzte sich ein schöner Metallspiegel auf die Glaswände auf. Zur Analyse wurden 0,1102 g der Fällung zweimal mit etwas verd. Salpetersäure und Salzsäure in einem Tiegel eingetrocknet. Beim Erhitzen des weißen Rückstandes wurden weiße Salmiakdämpfe abgegeben und zurück im Tiegel blieben 0,0619 g AgCl, entsprechend 42,27% Cl in der analysierten Substanz. Äthylacetylen, dessen normale Silberverbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{Ag}$, 67,03% Ag enthält, war folglich nicht vorhanden. Der starke Aldehydgeruch in der angewandten Fraktion und der erhaltenen Silbermenge nach lag offenbar das aus Acetaldehyd und ammoniakalischer Silberlösung darstellbare⁶⁾ Äthylidenimidsilbernitrat $(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_2 \cdot \text{AgNO}_3$ mit dem Gehalt Ag = 42,19% vor. Daß Acetaldehyd tatsächlich in dem Rohprodukt vorhanden war, ergab sich aus dem Verhalten der nicht unbedeutenden Fraktion 20–24°. Außer dem Geruch und dem starken Ausfall der spezifischen Aldehydreaktionen (Phenylhydrazin spaltet auch Wasser unter Trübung ab), wurde der Aldehyd in absolut ätherischer Lösung mittels Ammoniakgas in Aldehydammoniak verwandelt. Das erhaltene, sehr schön krystallisierte Präparat schmolz nach kurzem Trocknen über Schwefelsäure bei 92–94°. Da der Schmelzpunkt des Aldehydammoniaks in der Literatur als viel niedriger angegeben ist, so wurde ein Vergleichspräparat aus käuflichem Aldehyd dargestellt. Es schmolz bei 96–98°, nach dem Ausfällen seiner konz. absolut alkoholischen Lösung mit absolutem Äther bei 92–94°. Ein Gemisch der beiden Präparate zeigte denselben Schmelzpunkt. Da sich der Schmelzpunkt außerdem durch Umkrystallisieren nicht änderte, so ist diese Temperatur als der wahre Schmelzpunkt des Aldehydammoniaks zu betrachten.

Unter diesen Umständen waren auch die in den Fraktionen 24–27° bzw. 27–30° auftretenden starken Reaktionen mit dem Tollensschen Reagens und fuchsin-schwefeliger Säure auf den Acetaldehyd zurückzuführen. Sämtliche unter 30° siedenden Fraktionen wurden daher mit der 3fachen Menge technischem Natriumbisulfit umgeschüttelt. Das mit fester Pottasche getrocknete Produkt (158 g aus 213 g aldehydhaltigem Material), das nunmehr keine Aldehydreaktionen zeigte, wurde destilliert und fing bei 22° an, überzugehen. Es wurde erhalten:

Bei 22–27° 9 g
„ 27–30° 130,5 „

Die größte Menge (etwa 115 g) sott bei 27–29°. Sowohl die Vorläufe wie diese Fraktion wurden mit Brom behandelt, da ihre niedrigen spezifischen Gewichte die Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs andeuteten, und nachdem eine Vorprobe gezeigt hatte, daß sie mit KMnO_4 , sowie mit Brom reagierten.

5 g des Vorlaufs wurden mit Eis und Kochsalz gekühlt und eine 34,2 Gew.-% Brom enthaltende Lösung des Halogens in Petroläther vom Kp. 34–37° zugegeben. Das Brom wurde anfangs momentan aufgenommen; während des Versuchs trat eine geringe Entwicklung von Bromwasserstoff auf. Nach Zugabe von etwa 13 g des Halogens, wobei allmählich eine weiße, krystallinische Abscheidung stattfand, blieb die Farbe bestehen. Danach wurden noch weitere 16,6 g Brom zugegeben und 7 Tage stehen gelassen. Nach Entfernung des Broms mit Soda, Waschen, Trocknen und Abdestillieren des Petroläthers blieben 16,7 g eines gelben, schweren, angenehm riechenden Öles zurück. Beim Destillieren unter 10 mm Druck erhielt man:

1. bei 50–57° 4 g (Konstanz bei 53–54°)
2. „ 57–61° 0,6 „
3. „ 61–67° 0,2 „

Bei 67° trat eine merkliche Zersetzung unter Abgabe von Wasserein. Brombestimmung in der ersten Fraktion (Analyse I und II), welche gegen Permanganat als gesättigt reagierte, sowie der zweiten Fraktion (Analyse III) ergaben:

I. 0,1828 g gaben 0,3102 g AgBr, entspr. 72,21% Br
II. 0,2986 „ „ 0,5062 „ „ „ 72,14% „
III. 0,2134 „ „ 0,3574 „ „ „ 71,27% „

Der Wasserabspaltung nach war eine sauerstoffhaltige Substanz zugegen. Dadurch wurde der Gedanke auf das Furan als Anfangssubstanz geleitet, welches auch durch die Fichtenspanreaktion angezeigt worden war. Der Bromgehalt würde auch am besten mit einem Dibromfuran⁷⁾ $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}$ übereinstimmen, das 70,80% Brom entspricht, welches mit einer kleinen Menge eines stärker bromhaltigen Produktes verunreinigt wäre. Die Gegenwart von Furan in der vor 16° siedenden Fraktion der zweiten Destillation ließe sich dadurch erklären, daß es mit dem Acetaldehyd eine schwer zu trennende bzw. konstant siedende Mischung bilden würde.

Die aldehydfreie Fraktion 27–29° gab noch eine kräftige Fichtenspanreaktion, dagegen wurde nunmehr weder mit ammoniakalischer, noch mit alkoholischer Silberlösung, wohl aber mit Sublimatlösung eine Fällung unter Auftreten einer scharf sauren Reaktion erhalten. Das spezifische Gewicht war $D^{15}_4 = 0,8048$. Da Furan die Dichte 0,9444 bei 15° zeigt, müßte außerdem ein Kohlenwasserstoff zugegen sein.

Um Acetylenkohlenwasserstoffe weiter zu diagnostizieren, wurden 5 g der Flüssigkeit mit 2,5 g Natrium 1 Stunde im Rohr auf 100° erhitzt. Dabei ließ sich keine Einwirkung sowie kein von Wasserstoff herrührender Druck beim Öffnen des Rohrs beobachten. Die Flüssigkeit zeigte nachher denselben Siedepunkt wie früher. Nach Favorsky⁸⁾ hätte Crotonylen bei dieser Behandlung in die weiße feste Natriumverbindung des Äthylacetylen $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CNa}$ übergehen müssen. Dadurch war die Abwesenheit von Acetylenhomologen, sowie von Isopren, deren Gegenwart technisches Interesse beansprucht hätte, nachgewiesen. Isopren hätte sich in Natriumkautschuk kondensieren müssen. Jedoch trat ein kautschukähnlicher Rückstand im Destillationsgefäß nicht auf.

Die Bromaddition wurde wie im vorigen Falle unter Anwendung von 23,5 g Brom auf 5 g Substanz ausgeführt. Diesmal war sie von einer kräftigen Bromwasserstoffentwicklung und Bildung eines dunkelgrünen Harzes begleitet. Zugleich trat wieder die auch früher beobachtete weiße Masse auf, die, auf Ton gestrichen, glänzende Krystalle zurückließ, welche jedoch bald in das gleiche dunkelgrüne Harz übergingen. Diese Begleiterscheinungen gleichen völlig denen bei einem von Henninger⁹⁾ beschriebenen Versuch zum Bromieren von Furan. Diesmal wurde nach etwa 48stündigem Stehen nach dem Waschen, Trocknen und Abdestillieren des Petroläthers 5 g eines Öls erhalten, welches sich auch im Vakuum zersetzte und daher als solches analysiert wurde. Es enthält 77,00% Br, während sich für ein Tribromfuran $\text{C}_4\text{HBr}_3\text{O}$ 78,68% berechnen.

Bei der Einwirkung von Natrium (s. o.) im Rohre wurde beobachtet, daß die restierende Flüssigkeit einen besonders konstanten Siedepunkt von 28,5–29,5° zeigte. Das spezifische Gewicht betrug $D^{15}_4 = 0,7830$. Die Fichtenspanreaktion war besonders kräftig, und die Verharzung mit Salzsäure anscheinend vollständig. Die Analyse ergab:

1. 0,2450 g gaben 0,6956 g CO_2 und 0,2194 g H_2O ;
2. 0,1490 „ „ 0,4252 „ „ „ 0,1352 „ „

1. C 77,43%; 2. 77,83%; berechnet für Furan C 70,56%
H 10,01%; 10,15%; berechnet für Furan H 5,93%

Wegen des niedrigen Siedepunktes der Substanz waren die Analysen mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, jedoch erscheint die zweite, bei welcher die Verbrennung durch reichliche Sauerstoffzufuhr vollständiger war, als die mehr zuverlässige.

Der niedrige Siedepunkt der Fraktion wies auf das Vorhandensein eines Kohlenwasserstoffs hin. Die Menge und Formel desselben lassen sich aus den folgenden vier Gleichungen berechnen:

⁷⁾ Vgl. Hill und Sanger, Liebigs Ann. **232**, 70 (1886).

⁸⁾ J. prakt. Chem. [2] **44**, 236 (1891).

⁹⁾ Ann. Chim. [6] **7**, 222 (1886).

⁶⁾ Reychler, Ber. **17**, 41 (1884).

$$\begin{aligned} 1. & x + y = s; \\ 2. & \frac{u \cdot x}{100} + \frac{f_c \cdot y}{100} = \frac{C \cdot s}{100}; \\ 3. & \frac{z \cdot x}{100} + \frac{f_w \cdot y}{100} = \frac{H \cdot s}{100}; \\ 4. & \frac{f_o \cdot y}{100} = \frac{O \cdot s}{100}. \end{aligned}$$

Hierin bezeichnet x die Menge des Kohlenwasserstoffs, y die Menge des Furans, s die Substanzmenge, u den Kohlenstoffgehalt des Kohlenwasserstoffs, z den Wasserstoffgehalt, f_c den Kohlenstoffgehalt des Furans, f_w den Wasserstoffgehalt desselben, f_o den Sauerstoffgehalt desselben, C , H und O den bei der Analyse beobachteten Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt. Daraus erhält man:

$$5. u = \frac{C \cdot f_o - f_c \cdot O}{f_o - O}; \quad z = \frac{H \cdot f_o - f_w \cdot O}{f_o - O}.$$

Für Furan berechnen sich: $f_c = 70,555\%$; $f_w = 5,927\%$; $f_o = 23,518\%$. Aus der Analyse wurde erhalten: $C = 77,83$; $H = 10,15\%$; $O = 12,04\%$. Diese Werte, in die Gleichungen 5. eingesetzt, geben

$u = 85,44\%$	Berechnet für C_5H_{10} :	$u = 85,62\%$
$z = 14,56\%$		$z = 14,38\%$

Der Prozentgehalt der analysierten Fraktion an dem Kohlenwasserstoff beträgt dann:

$$6. p = \frac{(f_o - O) \cdot 100}{f_o} = 48,89 \%$$

Das analysierte Gemenge vom Kp. 28,5–29,5° würde demnach außer Furan einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung C_5H_{10} in einer Menge von rund 49% enthalten¹⁰⁾. Dies stimmt mit dem oben geführten Nachweis; daß keine Acetylene und kein Isopren in dieser Fraktion neben dem Furan vorkommt.

Vorkommen des Propionaldehyds. In der Fraktion 45–50°, welches eine kräftige Aldehydreaktion zeigte, versuchte man nach erneuter Fraktionierung den Propionaldehyd (Kp. 49°) nach der Methode von Delépine und Bonnet¹¹⁾ nachzuweisen, wobei der Aldehyd mittels Silberoxyd in Gegenwart von Bariumhydroxyd oxydiert werden soll. Die in dieser Weise erhaltene Rohsäure sott bei 118–138° und ergab ein Silbersalz mit dem Silbergehalt von 61,18% statt 59,67%, für propionsaures Silber berechnet. Das Salz enthielt also offenbar etwas essigsaures Salz. Bei einer zweiten Darstellung, wobei die oxydative Einwirkung der aus dem Silbernitrat herrührenden Salpetersäure auf den in der Fraktion 45–50° gegenwärtigen Aceton bei der Reinigung in Betracht gezogen wurde, wurde eine Fraktion des Silbersalzes erhalten, das nur 59,97% Ag enthielt und daher propionsaures Salz war.

Zur Theorie der Holzdestillation.

Die Untersuchung über den Vorlauf des finnländischen Kienöles gibt, ohne einem Anspruch auf Vollständigkeit in bezug auf die vorhandenen Substanzen zu genügen, einen Einblick einerseits darin, aus welchen Holzbestandteilen die nachgewiesenen Körpergruppen sich herleiten, und andererseits, wie ihre Bildung wahrscheinlich zu deuten ist. Ein Vergleich mit dem Resultat einer schon ziemlich vorgeschrittenen, wenn auch nicht völlig beendigten Untersuchung über die niedriger siedenden Bestandteile eines Laubholztees, des Birkenteers¹²⁾, hat nämlich ergeben, daß die typischen Körpergruppen in beiden Fällen im großen

und ganzen dieselben sind. Folglich verdanken die in dem Vorlauf vorfindlichen Bestandteile des Kienöles ihren Ursprung, nicht den akzessorisch vorhandenen Harzen und Terpenen, sondern den gewöhnlichen Holzkomponenten, der Cellulose, den anderen Kohlenhydraten, sowie dem Lignin. Einige allgemeine Gesichtspunkte über den Verlauf der Holzdestillation beanspruchen um so mehr Interesse, als es zurzeit an einer Theorie für diesen komplizierten Vorgang fehlt.

Zunächst möchte ich ein paar Bemerkungen über die Harze und Terpene des kienigen Holzes zufügen, wogegen ich über keine Erfahrungen über den Harzgehalt der Laubhölzer sowie darüber verfüge, ob letztere bei der Bildung des Laubholztees überhaupt eine Rolle spielen¹³⁾.

Nach meinen Bestimmungen steigt der Harzgehalt des für die Destillation angewandten Kienholzes bis auf 18,4% vom Trockengewicht des Holzes, dürfte aber gegebenenfalls auch etwas höher sein. Dagegen dürfte die Terpenmenge selten über 1–2% steigen. Beim Erhitzen geht ein beträchtlicher Teil der Terpene mit der zunächst verdampften Feuchtigkeit des Holzes, ein kleinerer erst mit dem während der Destillation gebildeten Wasser über. Ein Teil bleibt ferner in dem restierenden Holztee (Stockholmer Teer, finnischer Teer) zurück. Dieser Teer besteht zum erheblichen Teil aus den verflüssigten und durch die Hitze mehr oder weniger veränderten Harzen des kienigen Holzes. Soweit meine Erfahrungen über das Pechöl, welches aus den bei der fabrikatorischen Bereitung des Schiffpeches bis etwa 400 bis 450° abdestillierenden Anteilen dieses Teers bestehen, ergeben haben, finden sich hierin außerdem beträchtliche Mengen von Phenoläthern, die sich aber nicht aus den Harzen, sondern aus den Ligninsubstanzen herleiten. Höchstwahrscheinlich ist in diesem Teer außerdem eine beträchtliche Menge von schwer charakterisierten, hochmolekularen Kondensationsprodukten humus- oder asphaltartiger Natur vorhanden, die bei dem exoterm verlaufenden Zersetzungsprozeß der Holzsubstanzen aus den auftretenden Bruchstücken (s. u.) gebildet werden. Die genannten Phenoläther sind teils saure Äther mehrwertiger Phenole (wie Guajacol, Kreosol), teils Neutralkörper. Sie stellen übrigens, wie ich nachweisen konnte, für die Teere sowohl der Nadelhölzer wie der Laubhölzer gemeinsame Bestandteile dar, was ja schon daraus erklärlich wird, daß sie aus den gleichen Holzbestandteilen, nämlich den Ligninkörpern, entstehen. Was den stofflichen Unterschied zwischen den Teeren der Nadelhölzer und den der Laubhölzer betrifft, so liegt er (vorausgesetzt, daß die Arbeitsweise der Holzdestillation dieselbe ist) darin, daß der Nadelholztee reicher an den mehr oder weniger veränderten kienigen Harzen ist, die dagegen in den Laubholzteen zu fehlen scheinen. In dem Pech aus den beiden Teerarten ist der Unterschied derselbe. Außerdem enthält der Teer aus den Laubhölzern etwas Paraffin, während der aus den Nadelhölzern an Reten, einem Zersetzungsprodukt der Abietinsäure bzw. der anderen ähnlichen Harzsäuren reicher ist. Ein Zusammenschmelzen des Laubholzpeches mit etwas Fichtenharz bzw. Zusetzen von kienigem Holz bei der Destillation der Laubhölzer würde ohne Zweifel dem Laubholztee eine erwünschte bessere Qualität verleihen.

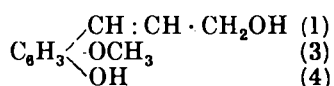
Sehen wir aber im folgenden von den Harzen und ihren Umwandlungsprodukten, sowie von den Terpenen ab, so sind außerdem in der Holzmasse (außer der Feuchtigkeit und den Mineralsubstanzen) die schon erwähnten eigentlichen Holzbestandteile vorhanden. Kommt frisches Tannenholz in Betracht, so kommen hierin nach P. Klason etwa 53% an Cellulose, etwa 14% an anderen Kohlenhydraten, sowie etwa 29% an Ligninen vor. Letztere scheinen in diesem Falle zu etwa gleichen Teilen aus zwei Molekülkomplexen von den Formeln $C_{40}H_{42}O_{11}$ und $C_{38}H_{38}O_{12}$ zu bestehen, die mit dem Coniferylalkohol

¹⁰⁾ Atterberg nimmt (Ber. 13, 880 [1880]) an, daß eine von ihm isolierte, bei 30° siedende Fraktion aus dem Vorlauf eines schwedischen Rohterpentins neben Furan ein Valerylen, C_6H_8 , zu einem Prozentgehalt von 22% enthalten hätte, was nicht ganz wahrscheinlich erscheint.

¹¹⁾ Compt. rend. 149, 39.

¹²⁾ Hierüber werde ich demnächst berichten.

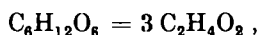
¹³⁾ Vgl. M. Klar, Technol. der Holzdestillation, 2. Aufl. (1910) S. 32; P. Klason, Heidenstam und Norlin, Arch. chem. miner. och geol. 3, 9 (1908).



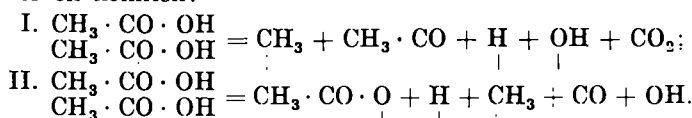
verwandt sein dürften.

Außer den schon genannten Phenoläthern verdanken wahrscheinlich auch die Benzolkohlenwasserstoffe, sowie der Methylalkohol ihre Anwesenheit in den Holzdestillaten den Ligninen, worin einerseits der Sechsring und andererseits das Methoxyl schon präformiert sind. Die Benzole könnten außerdem auch durch lokale Überhitzung in den Öfen entstehen. Wir schließen uns der schon früher von Klason vertretenen Ansicht an, daß der Methylalkohol hauptsächlich durch Entätherung der Methoxyle in den Ligninen entsteht, wollen aber bemerken, daß seine Bildung auch auf dem Wege der Synthese während der exothermen Phase der Holzverkohlung denkbar ist (s. u.).

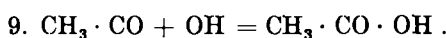
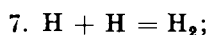
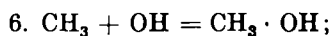
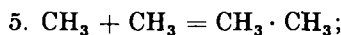
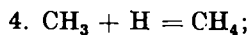
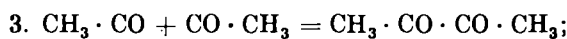
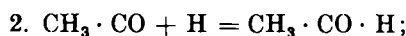
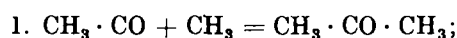
Bei jeder Holzdestillation setzt bei etwa 280° eine heftige, unter Wärmeabgabe verlaufende Zersetzung der Holzsubstanz ein. Dabei ist die Essigsäurebildung, und zwar unabhängig von der Art des Holzes, die vorherrschende Reaktion; z. B. die mitteleuropäische Rotbuche liefert dabei 5,8% Essigsäure (als 100%ig berechnet) gegen 2,5% an rohem Holzgeist¹⁴). Dies ist von größtem Interesse, weil dadurch ein wichtiger Fingerzeig für das theoretische Verständnis der Holzdestillation gewonnen wird. Daß die Essigsäure aus der Cellulose und überhaupt aus den Kohlenhydraten entsteht, dürfte keiner weiteren Begründung bedürfen. Die Zersetzung der komplizierten Vertreter unter den letzteren, und vor allem die der Cellulose, fängt natürlich mit der Hydrolyse derselben an. Dabei entstehen Hexosen in großer Menge; es ist ja auch die Dextrose nach den neuesten Untersuchungen¹⁵) fast das einzige letzte Hydrolyseprodukt der Cellulose. Am einfachsten könnte dann die Bildung der Essigsäure in folgender Weise veranschaulicht werden:



welcher Vorgang indes nur angeben soll, daß die Essigsäurebildung quantitativ einigermaßen bevorzugt ist, ohne daß dabei angenommen wird, daß sich die ganze vorhandene Hexosemenge tatsächlich in der Weise zerlegt. Im Gegenteil wird sie zum größten Teil anderweitig, z. B. zur Bildung der obengenannten gefärbten Kondensationsprodukte in dem Teere in Anspruch genommen. Bei der heftigen exothermischen Zersetzung des Materials treten also unserer Auffassung nach, wenigstens momentan, Radikale von der Zusammensetzung auf, daß sie, richtig zusammengefügt, Essigsäuremoleküle bilden könnten. Bei der hohen Temperatur wird aber die Essigsäure tatsächlich nur teilweise fertig gebildet, weil die genannten Radikale auch in anderen Richtungen reagieren können. Am einfachsten würde man einen Überblick über diese verwickelten Verhältnisse erhalten, wenn man in Betracht zieht, welche Bruchstücke aus dem Essigsäuremolekül, wenn es zerfallen würde, entstehen könnten:

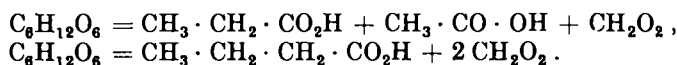


Durch das Zusammentreffen dieser und verwandter Reste in der in Zersetzung befindlichen schmelzenden Holzsubstanz bzw. in der Ofenatmosphäre kann man nun die Entstehung einer ganzen Menge von solchen typischen Produkten, die in dem Vorlauf des Kienöls und, wie ich in einer späteren Mitteilung zeigen werde, auch im Vorlauf der Laubholzteere vorkommen, leicht erklären; zu denselben gehören auch der Wasserstoff, das Kohlenoxyd und -dioxid, Methan und Äthan. Darum halten wir die in den folgenden Gleichungen abgebildeten Bildungsmöglichkeiten der in den leichten Destillationsprodukten und Abgasen tatsächlich vorhandenen Körper für wahrscheinlich:



Hierin sind nun die meisten in den Vorläufen bzw. den Abgasen aufgefundenen Körperklassen, die sich demnach aus der Cellulose bzw. den anderen Kohlenhydraten der Holzsubstanz herleiten würden, also außer den genannten Ofengasen und dem Holzgeist, die Monoketone, Aldehyde, o-Diketone, die Fettsäuren, sowie deren Methylester, mit Ausnahme der früher behandelten Benzole und der unten zu besprechenden Furane, vertreten.

Was die Bildung der weiteren Homologen der in den Formeln vertretenen Körperklassen betrifft, so können wir sie durch ähnliche Reaktionen wie die obigen, und zwar aus demselben Rohmaterial wie oben, nämlich den Hexosen, leicht herleiten. Ein Molekül derselben, wir denken dabei wieder vornehmlich an die als Hydrolyseprodukt der Cellulose reichlich auftretende Dextrose, könnte anstatt in drei Molekülen Essigsäure nach folgenden Gleichungen in Propionsäure und Buttersäure, die tatsächlich in den Destillaten aufgefunden sind, zerfallen, wobei nebenbei Essigsäure und Ameisensäure bzw. 2 Moleküle Ameisensäure auftreten würden:

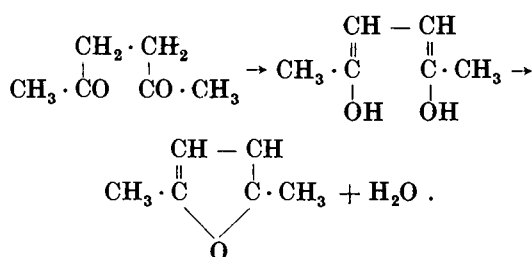


In der Tat ist auch die Ameisensäure von mir in dem wässrigen Destillat des Birkenteers in großer Menge aufgefunden, und ich zweifle nicht an ihrem Vorkommen auch in dem bei der Destillation der Nadelhölzer auftretenden rohen Holzessig. Macht man ferner dieselben Voraussetzungen wie oben betreffend der Essigsäure, nämlich, daß die mit der tatsächlich gebildeten Propionsäure und Buttersäure zusammengehörigen Bruchstücke der spontanen Zersetzung des Holzsubstanzgemenges teils untereinander, teils mit den Molekülresten der Essigsäure in der Art zusammentreten, wie die obigen Formeln 1–9 angeben, so hat man keine Schwierigkeit, die Bildung der tatsächlich nachgewiesenen homologen Körper, wie Methyläthylketon, Propionaldehyd und Butyraldehyd, Acetylpropionyl, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, die Methylester der Propion- und Buttersäure usw. zu erklären.

Die Genese der Furane, die noch nicht in Betracht gezogen worden ist, läßt sich wieder, und zwar mit den Kohlenhydraten als Material, in den oben genannten exothermischen Prozeß verlegen. Unter intramolekularer Abspaltung und Anlagerung von Wasser, Reduktion und Oxydation, sowie Spaltung größerer Komplexe treten die Reste, wie schon angedeutet, zu neuen mehr oder weniger reaktionsfähigen Molekülen, wie Ketene, mehrwertige Alkohole und Carbonsäuren, Dialdehyde, Ketoaldehyde, Diketone usw. zusammen. In dem Maße, als die drei letztgenannten Körperklassen als γ -Verbindungen erscheinen, würden sie als bei höherer Temperatur beständige Furane auftreten. So könnte z. B. aus dem von einer Pentose eventuell entstehenden Lävulinialdehyd Sylvan, aus dem z. B. aus Dextrose etwa gebildeten Acetonylaceton das von mir früher in dem Vorlauf diagnostizierte α - α -Dimethylfuran entstehen:

¹⁴) M. Klar, Technologie d. Holzverkohlungen, 2. Aufl. (1910), S. 43.

¹⁵) Willstätter und Zechmeister, Ber. 46, 240 (1913).



Auf diese Weise wäre also die Bildung der wichtigeren Körperklassen erklärlich, die als Produkte der trockenen Destillation des Holzes auftreten, und sie könnte dann von einem viel einheitlicheren Gesichtspunkte aus betrachtet werden. [A. 226.]

Über die Löslichkeit des Luftsauerstoffes in Wasser.

VON TOR CARLSON.

(Eingeg. 21./10. 1918.)

Die Menge des gelösten Sauerstoffes in einem fließenden Gewässer bildet stets in vieler Beziehung einen empfindlichen Indicator für die Beschaffenheit des Wassers. Solange das Wasser seine natürliche Sauerstoffsättigung aufweist, vermag es durch die biologischen Vorgänge, welche sich infolge Zuleitung fäulnisfähiger Stoffe gewaltig entwickeln, sehr beträchtliche Mengen solcher Materialien zu zersetzen, zu mineralisieren und zu vergasen. Sinkt der Sauerstoffgehalt erheblich, so treten leicht für Fisch- und Pflanzenleben verderbliche Reduktionsprozesse ein, welche zu großen hygienischen Mißverhältnissen führen können. Für die Beurteilung der biochemischen Selbstreinigungsfähigkeit des Wassers ist es demnach von Bedeutung, genaue Kenntnis von dem Sauerstoffdefizit zu besitzen, d. h. den Unterschied zwischen dem in dem betreffenden Wasser befindlichen gelösten Sauerstoff und der Menge Sauerstoff, die bei entsprechendem Druck und entsprechender Temperatur bei vollständiger Sättigung darin vorhanden gewesen sein würde, zu kennen.

Der Sättigungsgrad für Luftsauerstoff in Wasser ist Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen gewesen, deren Resultate mehr oder weniger voneinander abweichen. Die zuerst publizierte Arbeit hierüber stammt von Bunsen. Bunsen und seine Schüler bestimmten auf gasvolumetrischem Wege den Absorptionskoeffizienten für Sauerstoff in Wasser bei verschiedenen Temperaturen, welche Werte lange als richtig angesehen wurden. Erst König und Krauch¹⁾ machten geltend, daß die erwähnten Bestimmungen sicherlich nicht ganz fehlerfrei seien. Einen überzeugenden Beweis hierfür brachte Winkler²⁾, nachdem er durch sehr genau ausgeführte gasvolumetrische Bestimmungen die Zuverlässigkeit der von ihm ausgearbeiteten chemischen Analysenmethode nachgewiesen hatte. So fand Winkler für die Absorption des Sauerstoffes in Wasser bei 0° ca. 18,5% und bei 20° ca. 10% größere Koeffizienten. Daß Bunsen durchweg zu niedrige Werte erhalten hatte, rührte, wie Winkler nachwies, von Unvollkommenheiten in der Konstruktion der von Bunsen angewendeten Analysenanordnung her.

Auf chemischem Wege bestimmte Winkler den Sauerstoffgehalt des mit Luft gesättigten Wassers zwischen den Temperaturen 0° und 30° und berechnete daraus mit Hilfe des Henry-Daltonschen Gesetzes den Absorptionskoeffizienten. In einer anderen Arbeit hat Winkler³⁾ mittels Absorptiometer Bestimmungen zwischen 30 und 80° ausgeführt. Im Anschluß hieran muß erwähnt werden, daß Chlopin⁴⁾ etwa 8 Jahre später die chemische Methode Winklers eingehend studiert und mit derselben in unter-

suchten Wasserproben Werte für den Sauerstoffgehalt gewonnen hat, die durchschnittlich nur 0,1% von den auf gasometrischem Wege bestimmten abweichen.

Anscheinend ohne Winklers Mitwissen hatte Dittmar⁵⁾ früher die Löslichkeit des Sauerstoffes in Wasser zwischen 0 und 45° untersucht, mittels Auspumpung von mit atmosphärischer Luft durchsaugten Wasserproben. Dittmars Werte stimmen sehr nahe mit denjenigen Winklers überein.

Hüfner⁶⁾ hat Werte für die Löslichkeit des Sauerstoffes zwischen 20–40° mitgeteilt, welche erheblich niedriger sind als die von den letztgenannten beiden Forschern gefundenen. Die fehlende Übereinstimmung dürfte darin ihren Grund haben, daß Hüfners Ziffern sicher aus den von diesem bestimmten Werten für die Absorption des Stickstoffes in Wasser durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor berechnet sind. Bunsen hatte nämlich angegeben, daß bei derselben Temperatur eine bestimmte Relation zwischen den Absorptionskoeffizienten des Sauerstoffes und des Stickstoffes bestehe. Nach Bunsen sollte dieses Verhältnis 2,0225 betragen. Durch Division der Absorptionswerte Hüfners für Stickstoff und Sauerstoff kommt stets diese Zahl heraus. Indessen erklären sowohl Dittmar als Winkler, daß sie die diesbezüglichen Angaben Bunsens nicht bestätigt gefunden haben, sondern daß das genannte Verhältnis vielmehr je nach der Temperatur variabel sei.

Peterson und Soudé⁷⁾ haben durch Auskochen die Löslichkeit des Sauerstoffes bei 4 Temperaturen zwischen 6 und 14° bestimmt und dabei Werte erhalten, welche etwas unter die von Winkler und Dittmar gefundenen fallen, aber doch den letzteren näher liegen als denjenigen Bunsens.

Mit Hilfe einer von Schützenberger⁸⁾ ausgearbeiteten Titrimethode haben Roscoe und Lunt⁹⁾ zwischen 5 und 26° Bestimmungen des Sättigungsgrades ausgeführt. Ihre Werte sind jedoch 0,20–0,30 ccm niedriger als diejenigen Winklers, was aller Wahrscheinlichkeit nach von der Unsicherheit der angewendeten Analysenmethode herrührt.

Timofejew¹⁰⁾ hat bei 2 Temperaturen auf absorptiometrischem Wege Daten erhalten, welche mit denjenigen Winklers nahe übereinstimmen.

Bei Anwendung von Winklers Titrimethode hat Jakobsen¹¹⁾ Werte gefunden, welche durchweg 0,10 bis 0,20 ccm kleiner sind als diejenigen Winklers. Das Verfahren, welches Jakobsen angewendet hat, um das Wasser mit Luftsauerstoff zu sättigen, ist indessen keineswegs einwandfrei. Er ließ eine zum Teil mit Wasser gefüllte Flasche mit der Achse horizontal rotieren, bis die Analysen konstanten Sauerstoffgehalt zeigten. Soll diese Methode angewendet werden, so ist es natürlich nötig, eine sehr effektive Zirkulation zwischen der Luft in der Flasche und der äußeren Luft zuwege zu bringen, weil sonst der Partialdruck des Sauerstoffes in der Flasche verändert wird. Dies hat Jakobsen übersehen, und darin dürfte der Grund liegen, weshalb zu niedrige Werte für den Sättigungsgrad erzielt wurden.

Bohr und Bock¹²⁾ haben sowohl absorptiometrisch als auch durch Auskochen die Löslichkeit bestimmt und mit Hilfe von graphischer Interpolation den Absorptionskoeffizienten des Sauerstoffes in Wasser für jeden Grad zwischen 0 und 100° berechnet. Ihre Werte liegen freilich durchweg etwas höher als diejenigen Winklers und Dittmars, aber die Abweichungen sind doch kaum größer, als es die Anwendung verschiedener Methoden und Apparate bedingen muß; dieses letztere wird auch dadurch bestätigt, daß die Wertserien nahezu parallel laufen.

⁵⁾ Challenger Expedition; Physics and Chemistry 1, 172 (1884).

⁶⁾ Wied. Ann. 1, 632 (1877).

⁷⁾ Ber. 22, 1443 (1889).

⁸⁾ Ann. Chim. [4] 70, 351.

⁹⁾ J. Chem. Soc. 55, I, 552 (1889).

¹⁰⁾ Z. physik. Chem. 6, 148 (1890).

¹¹⁾ Medd. fra Komm. f. Havundersög. Ser. Hydrogr. 1, Nr. 8 (1905).

¹²⁾ Wied. Ann. 44, 381 (1891).

¹⁾ Z. anal. Chem. 20, 267.

²⁾ Ber. 21, 2843 (1888); 22, 1764 (1889).

³⁾ Ber. 24, 3607 (1891).

⁴⁾ Ar. d. Hygiene 27, 18 (1896).