

Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 173—176

Aufsatzteil

3. Juni 1919

Über die Bestimmung des Verholungsgrades von Pflanzenfasern.

Von P. WAENTIG und W. GIERISCH.

(Vorläufige Mitteilung aus der chemisch-physikalischen Abteilung des Deutschen Forschungsinstituts für Textilindustrie in Dresden.)

(Eingeg. 15./4. 1919.)

Vor einiger Zeit haben wir ein Verfahren beschrieben¹⁾, das gestattet, den Aufschließungsgrad von verholzten Fasern schätzungsweise zu bestimmen. Das Verfahren war zunächst rein empirisch zu dem Zwecke ausgearbeitet, den Erfolg von Aufschließungsversuchen an pflanzlichen Materialien für die Futtergewinnung festzustellen und dadurch den immerhin langwierigen Tierversuch auf solches Material zu beschränken, bei dem eine einigermaßen große Wahrscheinlichkeit besteht, daß es sich um ein für Futterzwecke geeignetes Material handelt.

Es kann aber keinem Zweifel unterliegen, daß das Verfahren für alle anderen Gebiete der Technik von Bedeutung ist, in denen die Aufschließung verholzter Fasern eine Rolle spielt. Wir haben uns daher eingehender mit der in Frage kommenden Reaktion befassen zu sollen geglaubt.

Unser Verfahren beruht darauf, daß wir die Chlorgasmenge bestimmen, die mit dem Untersuchungsmaterial unter bestimmten Bedingungen in Reaktion tritt, indem wir die Gewichtszunahme feststellen, die das in einer tarierten Gaswaschflasche befindliche und in geeigneter Weise angefeuchtete Untersuchungsmaterial bei längerer Einwirkung eines Chlorgasstromes erfährt. Die Wirkung der Halogene, insbesondere des Chlors auf verholzte Faser, ist bekanntlich zuerst von Cross und Bevan, die diese Reaktion für die bekannte Cellulosebestimmungsmethode verwerteten, an der Jutfaser näher untersucht worden²⁾. Sie fanden, daß die Hälfte des in Reaktion tretenden Chlors gebunden wird, die andere Hälfte in Form von Salzsäure erscheint, woraus sie in Verfolg ihrer Anschauungen über die Natur der Ligninsubstanz schlossen, daß es sich um die Chlorierung eines aromatischen Kerns eines Jute-Ligninmoleküls handle. Später fanden die genannten Autoren, daß bei den eigentlichen Hölzern dikotyle Pflanzen erheblich mehr Salzsäure gebildet wird, als nach einem einfachen Substitutionsprozeß zu erwarten wäre³⁾. Diese Tatsache haben später Heuser und Sieber⁴⁾ durch Versuche an Fichtenholz bestätigt. Zur Erklärung der Entstehung eines Salzsäureüberschusses neigen sie der schon von Cross und Bevan⁵⁾ geäußerten Ansicht zu, daß neben der Chlorierung des Lignins ein Oxydationsprozeß stattfindet, und daß ferner neben dem Lignin auch die Furfurol liefernden Anteile des Holzes, also die Pentosane oder das Xylan oxydiert würden. Was die Oxydation der Cellulose selbst anlangt, so ist sie, wie aus den Versuchen von Heuser und Sieber selbst und den zahlreichen Prüfungen der Cross und Bevanschen Cellulosebestimmungsmethode hervorgeht, geringfügig genug, um vernachlässigt werden zu können.

Während aber ferner die Tatsache einer Oxydation des Lignins die Brauchbarkeit unserer Methode nicht beeinträchtigen würde, vorausgesetzt, daß sich das Lignin verschiedener Holzarten als gleich oxydabel herausstellen sollte, würde natürlich ein stärkerer Angriff des Holzgummis oder der Pentosane durch das Chlor den Wert des Verfahrens insofern abschwächen, als durch dasselbe nicht nur die eigentlichen verholzenden Substanzen, sondern eben auch die als Hemicellulose bezeichneten Stoffe mit bestimmt werden würden.

Heuser und Haug⁶⁾ haben zur Erhärtung ihrer Vermutung einige Chlorierungsversuche an aus Stroh isoliertem Xylan angestellt und nach 2stündigem Chlorieren und 13stündigem Stehen in der Chloratmosphäre eine Chloraufnahme von im Mittel 32,5% gefunden. Außerdem beobachteten sie in den ersten Anteilen

der Waschwasser aus chloriertem Stroh ein erhebliches Reduktionsvermögen mit Fehling'scher Lösung und das Vorhandensein von Pentosen. Diese Reaktionen beweisen aber nichts für eine Oxydation der ursprünglich vorhandenen Pentosane. Sie sind vielleicht nur der Bildung von unter der Wirkung der bei der Chlorierung gebildeten Salzsäure entstandenen hydrolytischen Spaltprodukten der Pentosane zu verdanken. Aber auch die beobachtete Chlorierung des Xylans dürfte kaum einen wesentlichen Einfluß auf die Höhe der nach unserem Verfahren bestimmten Chlorzahlen haben, wenigstens soweit sie die Untersuchung von Hölzern und von aus Hölzern hergestellten Faserstoffen betreffen; denn selbst wenn wir eine Chloraufnahme durch den Holzgummi von 32,5% annehmen, würde bei einem Holzgummigehalt des Nadelholzes von 6,9% der auf die Chlorierung des Holzgummis entfallende, auf Holztrockensubstanz berechnete Anteil des in Reaktion tretenden Chlors nur etwa 2—3%, bei dem Holzgummigehalt der Laubhölzer von 18—24%⁷⁾, etwa 6—8% entsprechen. Aber diese Werte werden bei der Chlorzahlbestimmung nicht erreicht; denn eine so lange Einwirkungszeit des Chlorgases, wie sie bei den Versuchen von Heuser und Haug angewandt wurde, ist schon aus anderen Gründen zu vermeiden.

Außerdem dürfte es vielleicht angezeigt sein, bei dieser Gelegenheit auf eine Fehlerquelle hinzuweisen, die allen derartigen Chlorierungsversuchen anhaftet und nach unseren Erfahrungen besonders bei längerer Einwirkung von Chlorgas auf das feuchte Material in Betracht kommt. Das ist die Bildungsmöglichkeit von unterchloriger Säure. Diese wird sich bei allen Chlorierungsversuchen in gewisser Menge bilden, da ja die Chlorierung des Holzes nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit vor sich geht⁸⁾. Man kann sie aber einschränken, indem man das Material statt mit Wasser mit verdünnter Salzsäure anfeuchtet, aber gänzlich auszuschalten ist sie kaum, und wenn die unterchlorige Säure, die ja ein starkes Oxydationsmittel ist, mit dem Fasermaterial in irgendeiner Weise in Reaktion tritt und wieder verbraucht wird, so können bei längerer Versuchsdauer erhebliche Mengen von Chlor auf diese indirekte Weise verschwinden. Wir haben in diesem Zusammenhang beobachtet, daß, wenn man chloriertes Holz über einer Chloratmosphäre längere Zeit stehen läßt, erheblich größere Mengen von Chlor in Reaktion gebracht werden können⁹⁾.

Daß übrigens die Wirkung des Chlors auf die Pentosane des Holzes, wie ja auch Heuser und Haug annehmen, keine sehr intensive sein kann, geht auch daraus hervor, daß die Crosssche Cellulose ja noch einen sehr erheblichen Anteil an Furfurol liefernden Bestandteilen enthält, was bekanntlich gerade den Hauptnachteil dieser Methode ausmacht¹⁰⁾.

Wir stehen mit Cross und Bevan¹¹⁾ auf dem Standpunkt, daß die Chlorwirkung auf verholzte Faser unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln eine spezifischere ist, als man vielfach angenommen hat, und daß die Nebenwirkung bei nicht zu langer Ausdehnung der Chlorierung und Vermeidung höherer Temperaturen eine untergeordnete ist, eine Tatsache, die natürlich für die Bedeutung des Chlorgases als Aufschließungsmittel sehr wesentlich ist.

Um unsere Ansicht experimentell zu erhärten, haben wir nun die Chloraufnahme des Holzes mit derjenigen der aus dem Holz isolierbaren unverzuckerbaren Anteile verglichen.

Zu diesem Zweck war es wünschenswert, die Bestimmung der in Reaktion tretenden Chlormenge etwas genauer vorzunehmen, als es bisher geschehen war, und wie es sich für den beabsichtigten praktischen Zweck als zureichend herausgestellt hatte. Hierzu ver-

¹⁾ Z. physiol. Chem. **103**, 87 [1918].

²⁾ Researches on Celluloses **1**, 95, 102—105 [1895].

³⁾ Cross und Bevan, On Cellulose 1903, S. 102.

⁴⁾ Angew. Chem. **26**, I, 801 [1913].

⁵⁾ Cellulose, London 1895, S. 105.

⁶⁾ Angew. Chem. **31**, I, 99 u. 103 [1918].

⁷⁾ Vgl. C. G. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose. Berlin 1911.

⁸⁾ Vgl. Cross und Bevan, Researches on Cellulose III, 98 [1912].

⁹⁾ Daher liefert auch die Behandlung mit Chlorwasser höhere Chlorzahlen und geringere Ausbeuten an Cellulose wie die Chlorgasbehandlung; vgl. z. B. M. Renkes Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker H. I, S. 47—48.

¹⁰⁾ M. Renker a. a. O., S. 47.

¹¹⁾ J. Chem. Soc. Transaktionen **58**, 199 [1889].

banden wir das eigentliche Reaktionsgefäß, für das wir bei diesen Versuchen ein durch eingeschlifene Glashähne verschließbares kleines U-Rohr wählten, durch Glasschliffe mit einem für Verbrennungen üblichen Kohlensäureabsorptionsgefäß, das mit 10% iger Salzsäure beschickt wurde, um den Chlorstrom vorher mit Wasserdampf zu sättigen. 10% ige Salzsäure wurde gewählt, nachdem festgestellt war, daß diese Säure beim Durchleiten von Luft innerhalb der für den Versuch erforderlichen Zeit keine erheblichen Mengen von Salzsäure abgibt, andererseits aber keine beim nachträglichen Durchleiten der Luft schwer entfernbare unterchlorige Säure entstehen läßt. Nach dem Absorptionsgefäß wurde ein ebenfalls mit Schliff verbundenes zweites U-Rohr mit Chlorcalcium geschaltet, um den aus dem Absorptionsgefäß entweichenden Wasserdampf zu binden. Der Chlorierungsversuch wurde nun in der Weise ausgeführt, daß die Gefäße nach Beschickung mit den Absorptionsmitteln, also dem in genügender Weise angefeuchteten Untersuchungsmaterial, einzeln tariert wurden, und diese Trierung nach dem Durchleiten von Chlor und Entfernung des überflüssigen Chlors mittels Durchleitens eines Luftstromes wiederholt wurde. War die Gewichtszunahme des Reaktionsgefäßes z , die Gewichtsabnahme des Wasserdampfsättigers a und die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres b , so berechnet sich die in Reaktion getretene Chlormenge zu $x = a + b$. Man kann — und diese Versuchsanordnung hat sich ebenfalls als ausreichend erwiesen — auch so verfahren, daß man das Chlorgas zunächst vollständig trocknet und dann Absorptionsgefäß und Chlorcalciumrohr gemeinsam tariert und ihre Gewichtszunahme beim Chlorieren bestimmt. Wenn das Untersuchungsmaterial nicht zu schwer chlorierbar ist, so kann man vermeiden, daß Teile des Untersuchungsmaterials zu rasch durch den trockenen Gasstrom austrocknen und infolgedessen unvollständig chloriert werden.

Wir erhielten mit einem fein zerkleinerten Kiefernholzmehl in zwei Parallelversuchen nach unserer früheren Methode Chlorzahlen von 43,0% und 42,1%; mit der eben beschriebenen Versuchsanordnung die Werte 43,7 und 43,2%. Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die einfache Versuchsanordnung auch bei Verwendung von unverändertem Holz, auf dessen relativ schwierige Chlorierbarkeit schon hingewiesen wurde, fast dieselben Resultate gibt, wie die kompliziertere Methode. Die etwas niedrigeren Werte unseres alten Verfahrens sind jedenfalls auf geringen Wasserverlust zurückzuführen.

Wir haben ferner die Richtigkeit unserer Methode dadurch kontrolliert, daß wir die im Inhalt des Reaktionsgefäßes enthaltene Chlormenge direkt bestimmten. Heuser und Sieber¹²⁾ haben die in Reaktion getretene Chlormenge ermittelt, indem sie nach mehrmaligem Chlorieren und Auswaschen der chlorierten Faser den schließlichen Chlorgehalt der Fasern gravimetrisch und den der Waschwässer acidimetrisch bestimmten; wenn man zunächst einmal die Wirkung der intermittierenden Chlorierung, wie sie von Heuser und Sieber angewendet wurde, mit der von uns angewendeten einmaligen Chlorierung vergleicht, so ergibt sich, daß ein erheblicher Unterschied im Chlorverbrauch nicht vorhanden ist. Heuser und Sieber fanden bei 3 stündigem intermittierenden Chlorieren ihres Fichtenholzes eine Chloraufnahme von 41,7%; dies entspricht annähernd der Chloraufnahme, die wir bei kontinuierlichem Chlorieren während derselben Zeit fanden. Es ist nun nicht anzunehmen, daß die ununterbrochene Chlorierung einen stärkeren Angriff der Cellulose zur Folge hat; denn Heuser und Sieber fanden gerade, daß die Oxycellulosebildung in den ersten Stadien der Chlorierung zurücktritt und erst dann deutlich bemerkbar wird, wenn die Faser durch wiederholtes Behandeln mit der Waschflüssigkeit von den Inkrusten befreit wird. Durch besondere Versuche haben wir ferner festgestellt, daß die kontinuierliche Chlorierung unter den von uns angegebenen Versuchsbedingungen (zweckmäßiger Zerkleinerungsgrad des Untersuchungsmaterials und geeignete Anfeuchtung) durch eine nachfolgende Behandlung mit kalter Natronlauge ein so gut wie ligninfreies Material liefert. Dies aber ist nur möglich, wenn das Lignin vollständig chloriert ist. Die Verhältnisse ändern sich natürlich, wenn aus irgendeinem Grund (zu grobe und dichte Beschaffenheit des Versuchsmaterials, zu starker Feuchtigkeitsgehalt) das Chlor die Fasern nicht vollständig durchdringt¹³⁾.

Bei der Bestimmung des Gesamtchlors im wässrigen Extrakt haben wir es vorgezogen, nicht wie Heuser und Sieber den Chlorgehalt acidimetrisch oder durch direkte Fällung mit Silbernitrat, sondern ebenso wie im Rückstand nach Zerstörung mit festem Ätznatron gravimetrisch zu bestimmen. Nach Cross und Bevan¹⁴⁾ geht nämlich organisch gebundenes Chlor bei der Behandlung des Chlorprodukts mit Wasser in Lösung, so daß man durch die direkte Fällung mit Silbernitrat zu niedrige Werte erhält. Wenn man mit warmem Wasser behandelt oder auskocht, kann man sogar sehr große Mengen des organisch gebundenen Chlors in Lösung überführen. So fanden wir beispielsweise schon bei Untersuchung eines Teiles des nur mit kaltem Wasser hergestellten Extraktes unseres chlorierten Holzmaterials an direkt fällbarem Chlor 33,12%, dagegen 35,20% Chlor nach vorangegangener Zerstörung der organischen Substanz. Der Gesamtchlorgehalt ergab sich bei einem weiteren Chlorierungsversuch mit dem oben erwähnten Kiefernholzmehl zu 42,6%, während als Gewichtszunahme 41,3% gefunden worden waren. Die Übereinstimmung ist nicht sehr gut. Bei anderen ähnlich angestellten Versuchen war sie zwar besser, immerhin aber traten doch so erhebliche Schwankungen auf, daß wir beabsichtigen, die Chlorbestimmungen nach der Carius'schen Methode zu wiederholen. Gleichwohl geht aus den mitgeteilten Versuchen zur Genüge hervor, daß, wenn man die obigen, mit der genaueren Versuchsanordnung gefundenen Werte zugrunde legt, 43,5% Chlor mit dem Kiefernholzmehl in Reaktion gebracht werden können.

Aus demselben Holz wurden nun nach dem Verfahren von Willstätter und Zechmeister¹⁵⁾ die unverzuckerbaren Bestandteile quantitativ gewonnen, indem wir das feingemahlene entharzte Material mit 38% iger Salzsäure digerierten und darauf bei 0° längere Zeit einen Strom von Salzsäure in das Gemisch einleiteten. Nach 24 stündigem Stehen, während dessen das Gemisch häufig umgeschüttelt wurde, wurde die Salzsäure abgegossen, neue 38% ige Salzsäure hinzugefügt und die Sättigung mit Salzsäuregas nochmals vorgenommen. Daraufhin wurde das Gemisch wieder unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Nach mehreren Tagen wurde der Rückstand abgesaugt und nach dem Auswaschen getrocknet. Wir erhielten so eine Ausbeute von 30,2% des Trockenholzes. Beim Extrahieren mit Alkohol und Äther ging die Ausbeute auf 28,7% zurück. Dieses „Lignin“ hat einen Aschengehalt von 0,68% und einen Chlorgehalt von 1,95%. Es erwies sich als pentosanfrei. Wenn Ungar noch 2,02% furfuralgebende Substanzen bei der Destillation seines auf ähnliche Weise gewonnenen Lignins mit Salzsäure nach Tollens fand, so hat er offenbar die Verzuckerung nicht vollständig zu Ende geführt¹⁶⁾.

Der Gehalt unseres Kiefernholzmehles an asche- und chlorfreiem Lignin berechnet sich demnach zu 29,4% für den nicht mit Alkohol und Äther gewaschenen, zu 28,0% für den mit Alkohol und Äther gereinigten Körper. Diese Zahl stimmt annähernd überein mit den in der Literatur sich vorfindenden Werten über den Ligningehalt des Nadelholzes, insbesondere mit den Angaben, die P. Kلاسون¹⁷⁾ für den Gehalt des Fichtenholzes an Lignin angibt.

Die Chlorierung dieses Materials erfolgte nun mit derselben Versuchsanordnung wie die Chlorierung des Holzes. Die feine, pulverförmige Beschaffenheit des Untersuchungsmaterials erschwerte etwas die Chlorierung. Beim Anfeuchten des Pulvers ballt es sich leicht zu Klümpchen zusammen, die sich schwer durchchlorieren. Da bei der großen Chlormenge, die mit dem Lignin in Reaktion tritt, der Feuchtigkeitsgehalt reichlich bemessen sein muß, um die Salzsäurekonzentration in angemessenen Grenzen zu halten, so haben wir bei der Chlorierung des Lignins dieses mit etwas gereinigtem Asbest vermischt. Im übrigen geht die Chlorierung des Lignins ebenso prompt und unter denselben Erscheinungen vor sich, wie die Chlorierung des Holzes. Das Material färbt sich unter Erwärmung orangefarben. Es entstehen reichliche Mengen von HCl. Es wurden aufgenommen 143,0% Chlor. Bei der nun folgenden Analyse wurden im ganzen 143,4% Chlor gefunden. Davon waren in dem Lignin schon enthalten gewesen 1,95% Chlor, so daß in Wirklichkeit nur 141,4% Chlor wiedergefunden wurden. Die Differenz ist wahrscheinlich auf die Unsicherheit der Chlorbestimmungen (vgl. oben) zurückzuführen. Die Untersuchung des wässrigen Extraktes, bei dessen

¹²⁾ A. a. O.¹³⁾ Daß der von uns angewendete Zerkleinerungsgrad genügt, um eine völlige Durchdringung des Materials mit Chlor zu erreichen, ergibt sich, wie an anderer Stelle (vgl. Z. physiol. Chem. 103) ausgeführt, daraus, daß sehr fein gemahlene Material und Holzschliff dieselben Chlorzahlen liefern als mäßig zerkleinertes Material.¹⁴⁾ A. a. O. S. 104.¹⁵⁾ Ber. 46, 2401 [1913].¹⁶⁾ Vgl. E. Ungar, Dissertation. Zürich 1914.¹⁷⁾ Vgl. C. G. Schwalbe, Chemie der Cellulose. Berlin 1911. S. 441, u. Schriften des Vereins der Zellstoff- u. Papierchemiker Heft 2. S. 12 u. 41. Berlin 1911.

Herstellung bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers extrahiert wurde, ergab einen Salzsäureanteil von 96,4% (direkte Fällung mit Silbernitrat), während der Gesamtchlorgehalt des wässrigen Extraktes (nach Zerstörung der organischen Substanz) zu 100,5% gefunden wurde. Der in Form von Salzsäure auftretende Anteil beträgt demnach 67,4% des insgesamt aufgenommenen Chlors, während sich nach zahlreichen Versuchen die Menge des Salzsäureanteils bei den Chlorierungsversuchen des Holzes auf rund 70% stellte. Dies ist eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung, wenn man bedenkt, daß die organische Chlorverbindung des Lignins sich leicht hydrolytisch spaltet, und sich daher die Menge der gefundenen Salzsäure in unkontrollierbarer Weise nach dem Grad dieser hydrolytischen Spaltung richtet. Die Mehrbildung von Salzsäure in Holz, die für eine intensivere Chlorierung oder Oxydation des Lignins im Holz oder für einen andersartigen Oxydationsprozeß anderer Holzbestandteile sprechen würde, ist demnach zum mindesten geringfügig.

Noch klarer scheint diese Tatsache aus folgender Überlegung hervorzugehen. Nehmen wir nach dem Vorangegangenen an, daß das isolierte Lignin vom Chlor in gleicher Weise angegriffen wird wie das Lignin des Holzes, so kann man unter Zugrundelegung der Chlorzahl des Lignins aus der Chlorzahl des Holzes den Ligningehalt leicht berechnen und findet, wenn man bei der Unsicherheit der übrigen Werte rund 143 für die Chlorzahl des isolierten Lignins, 42 für die Chlorzahl des Holzes, aus dem das Lignin gewonnen wurde, einsetzt, einen Ligningehalt dieses Holzmaterials von 29,3%. Dieser Wert liegt zwischen den nach dem Willstätter-Zechmeisterschen Verfahren gefundenen Ligninausbeuten vor und nach der Extraktion mit Alkohol-Äther und entspricht ebenfalls angenähert den Klason'schen Angaben über den Ligningehalt des Nadelholzes. Dies erscheint uns als ein weiterer Beweis dafür, daß es sich bei der vorsichtigen Chlorierung des Holzes um eine spezifische Reaktion handelt.

Es ist klar, daß, wenn sich die Beziehungen bei der Prüfung an weiteren verholzten Materialien bestätigen, es möglich sein wird, aus der Chlorzahl dieser Materialien den Ligningehalt direkt zu berechnen. Man kann dann vielleicht die etwas umständliche Methode von Benedikt und Bamberger¹⁸⁾ umgehen, die ja außerdem das Bedenkliche hat, daß nach diesem Verfahren die Methylgruppen der methylierten Pentosane mitbestimmt werden. Die Untersuchungen müssen natürlich auch auf andere Hölzer, besonders auch auf die pentosanreichen Laubhölzer ausgedehnt werden. Insbesondere wird auch das besondersartige Verhalten der Jute¹⁹⁾ zu prüfen sein, ehe wir uns ein abschließendes Urteil erlauben wollen.

Bisher haben wir nur noch einen Versuch mit Roggenstroh durchgeführt. Das betreffende Stroh zeigte im gemahlene Zustand eine Chlorzahl von 30,5%. Dieser Wert entspricht etwa unseren früheren Angaben, ist aber wesentlich niedriger als die Zahlen von Haug²⁰⁾, der unter anderem für den Eintritt von Nebenwirkungen weit günstigeren Bedingungen arbeitete, und dem es darum zu tun war, die letzten Spuren Lignin zu entfernen. In Anbetracht des hohen Gehaltes des Strohes an leicht oxydablem Holzgummi ist aber eine vorsichtige und nicht zu lange ausgedehnte Chlorierung für diesen Zweck erforderlich. Da die Reaktion des Lignins mit dem Chlor im Vergleich mit den oxydativen Nebenwirkungen offenbar sehr rasch verläuft, so wäre daran zu denken, den genauen Wert für den ausschließlich mit dem Lignin in Reaktion tretenden Anteil des Chlors dadurch zu finden, daß man die Chloraufnahme pro Zeiteinheit graphisch darstellt und dann durch Verlängerung des geradlinigen, schwach geneigten Teiles der Kurve den Wert für die Chlorligninreaktion extrapoliert. Einem solchen Verfahren würde aber die Annahme zugrunde liegen, daß der Angriff der verzuckerbaren Inkrusten von Beginn der Chlorierung an gleichmäßig erfolgt. Dies ist aber keineswegs feststehend, im Gegenteil ist gerade durch die zahlreichen, sorgfältigen Messungen von Heuser und Haug erwiesen, daß die Nebenwirkungen des Chlors im Anfang der Reaktion stark zurücktreten und erst dann merklich zu werden beginnen, wenn das Lignin praktisch vollständig chloriert ist. Wir halten daher unsere Chlorzahlbestimmungsmethode, auch bei so xylanreichen Materialien wie dem Stroh, immer noch für die zweckmäßigste Art, ein annäherndes Maß für den Verholungsgrad zu gewinnen. Die im folgenden mitgeteilten Bestimmungen sprechen nur für die Richtig-

keit unserer Auffassung. Bei der Verzuckerung nach Willstätter-Zechmeister lieferte das mit Äther vorbehandelte, feingemahlene Material nach zweimaliger Behandlung mit kaltesättigter Salzsäure und nachfolgender Extraktion mit Alkohol und Äther einen Rückstand von 22,4%. Dieser Rückstand enthielt ebenfalls kein mit Salzsäure abspaltbares Furfurol mehr. Erneut mit Salzsäure behandelt, zeigte sich nur noch ein sehr geringes Reduktionsvermögen mit Fehling'scher Lösung, so daß die verzuckerbaren Anteile in der Hauptsache als entfernt betrachtet werden können. Dagegen enthielt das Material noch 1,81% Chlor und 13,05% Asche, so daß sich eine Ausbeute an Lignin von 19,1% ergeben würde. Bei der Chlorierung in der oben angegebenen Weise wurde eine Chlorzahl von 144,7% gefunden, während der Gesamtchlorgehalt, mit Silbernitrat ermittelt, sich zu 146,6% ergab. Der wässrige Extrakt, der hier durch Extraktion mit heißem Wasser gewonnen wurde, enthielt 110,8% direkt fällbares Chlor, 116,4% Gesamtchlor, ermittelt nach Zerstörung der organischen Substanz. Nach Abzug der ursprünglich vorhandenen 1,81% Chlor hinterbleiben 144,79% Chlor. Die Übereinstimmung mit der Chlorzahl ist also hier eine durchaus befriedigende; die durch Extraktion mit heißem Wasser abgespaltene Salzsäure (direkt fällbares Chlor) ist, entsprechend den obigen Darlegungen, etwas höher, nämlich 80,4% des Gesamtchlors. Berechnen wir wiederum aus der Chlorzahl des Strohes und der Chlorzahl des Lignins den wahrscheinlichen Ligningehalt des Strohes, so finden wir den Wert 20,8, während die Ligninausbeute nach Willstätter 19,1 gefunden worden war. Also auch hier ist die zu erwartende Übereinstimmung, wenn man die möglichen Fehlerquellen in Betracht zieht, eine verhältnismäßig gute.

Zusammenfassend kann aus dem Vorangegangenen folgendes geschlossen werden:

1. Unter den von uns angegebenen Vorsichtsmaßregeln scheint die Wirkung des Chlors auf die schwer oxydier- oder chlorierbaren Bestandteile des Holzes und verholzter Faser nicht so groß zu sein, daß man nicht die von uns definierte Chlorzahl als ein angenähertes Maß für den Ligningehalt verholzter Faser betrachten könnte.

Bei der Einfachheit der Ausführung der Chlorzahlbestimmung und mit Rücksicht auf die Fehlerquellen, welche auch allen anderen Methoden anhaften, scheint sie uns für die Prüfung von verholzten Fasern beachtenswert, zumal für die Untersuchung halbaufgeschlossener, mit Ätznatron behandelter Materialien, bei denen die oxydablen Kohlenhydrate, insbesondere die Hemicellulosen, zum Teil als entfernt betrachtet werden können, und das Material infolge seiner weniger dichten Beschaffenheit viel leichter durchchlorierbar ist als Holz.

2. Der Vergleich der Chlorzahlen von verholzter Faser einerseits mit denjenigen der aus der Faser nach dem Willstätter'schen Verfahren mit Salzsäure isolierten Lignine andererseits macht es wahrscheinlich, daß wir in dem unverzuckerbaren Rückstand das „Lignin“ noch in relativ unversehrtem Zustand vor uns haben. Die Chlorzahlen von Nadelholz- und Roggenstrohlignin sind fast identisch. Es wird daher wahrscheinlich möglich sein, aus der Chlorzahl von verholztem Material den Ligningehalt annähernd zu berechnen.

3. Die spezifische Wirkungsweise des Chlors macht es nicht nur für die analytische Prüfung von verholzter Faser, sondern auch als technisches Aufschließungsmittel beachtlich und allen Agenzien, bei denen in der Hauptsache Oxydationswirkung in Frage kommt, wie auch allen alkalischen und sauren Aufschließungsmitteln in vieler Hinsicht überlegen. [A. 70.]

Beiträge zur Chemie der Kohlenwasserstoffe.

Von JENÖ TAUSZ.

II. Über die Isolierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe Toluol und Xylole aus Erdölfraktionen mit flüssigem Schwefeldioxyd.

Mitbearbeitet von A. Stüber.

(Aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule zu Karlsruhe.)

(Eingeg. 3./5. 1919.)

In der neuesten Zeit verarbeiteten die Erdölraffinerien nach der Methode von Edeleanu¹⁾ bekanntlich auch die aromatischen

¹⁾ Edeleanu, D. R. P. 216459; Z. f. Petrol. 9, 862 [1913/14]; Engler und Ubbelohde, ebenda 8, 919 [1912/13].

¹⁸⁾ Wiener Monatshefte 11, 260 [1889].

¹⁹⁾ Cross und Bevan, a. a. O.

²⁰⁾ Vgl. C. M. Haug, Über die Natur der Cellulose aus Getreidestroh. Berlin (Schriften des Vereins der Zellstoff- u. Papierchemiker 11).