

Herstellung bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers extrahiert wurde, ergab einen Salzsäureanteil von 96,4% (direkte Fällung mit Silbernitrat), während der Gesamtchlorgehalt des wässrigen Extracts (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 Chorverbindung 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 Zugrundeliegung 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-Zechmeister-schen Verfahren gefundenen Ligninausbeuten vor und nach der Extraktion mit Alkohol-Äther und entspricht ebenfalls angenehmt den Klasen-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, wenn sich die Bezeichnungen 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 Bamberg<sup>18)</sup> 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 Jute<sup>19)</sup> 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 gemahlenen Zustand eine Chlorzahl von 30,5%. Dieser Wert entspricht etwa unseren früheren Angaben, ist aber wesentlich niedriger als die Zahlen von Haug<sup>20)</sup>, 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 Verholzungsgrad 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 kaltgesättigter 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 Fehlingscher 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 angenehmeres 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 Erdölfractionen 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 Edelen<sup>21)</sup> bekanntlich auch die an aromatischen

<sup>21)</sup> Edelen, D. R. P. 216459; Z. f. Petrol. 9, 862 [1913/14]; Engler und Ubbelohde, ebenda 8, 919 [1912/13].

<sup>18)</sup> Wiener Monatshefte 11, 260 [1889].

<sup>19)</sup> Cross und Bevan, a. a. O.

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

Kohlenwasserstoffen reichen Erdöle auf gute Leuchträume. Sie erreichten das, indem sie den größten Teil der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus den Rohölen mit flüssigem Schwefeldioxyd herauslösten.

Die Löslichkeit der gesättigten Kohlenwasserstoffe in flüssigem Schwefeldioxyd haben wir bei verschiedenen, von aromatischen Kohlenwasserstoffen vollkommen befreiten Erdölfraktionen untersucht. Sie beträgt z. B. bei einem amerikanischen Leuchtöl 1,8%, bei einem an Naphthenen reichen russischen Leuchtöl 3,6%, bei einem amerikanischen Ligroin 10,1% des angewandten Öles.

Weil also Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffe, wenn auch nur in geringer Menge, von flüssigem Schwefeldioxyd gelöst werden, so ist ersichtlich, daß eine scharfe Trennung der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen auf diese Weise nicht erreicht werden kann. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Angaben Edelmanns, der eine derartige Trennung mit flüssigem Schwefeldioxyd für möglich hält.

So bestand auch ein in Ploësti (Rumänien) in der Raffinerie „Vega“ fabrikmäßig aus Leuchtöl gewonnener Extrakt, im Einklang mit unseren obigen Extraktionsversuchen, noch etwa zur Hälfte aus gesättigten Kohlenwasserstoffen. Eine Nachprüfung der Extraktion des gleichen, aber unraffinierten Ausgangsmaterials, wie es in Ploësti angewandt worden war, brachte bei Laboratoriumsversuchen zwar ein günstigeres Resultat, aber doch keine scharfe Trennung der genannten Kohlenwasserstoffgruppen. Denn wir fanden unsere nach der Edelmannschen Analysemethode dargestellten Extrakte bedeutend reicher an aromatischen Kohlenwasserstoffen als den Fabrikextrakt. Ursache des Unterschieds mag in den verschiedenen Extraktionsbedingungen liegen.

Wir sprechen hier nur von aromatischen Kohlenwasserstoffen, weil andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe in diesen Extrakten gewöhnlich nur in unbedeutenden Mengen vorkamen. Der für den Olefingehalt maßgebende Mercurierungsgrad<sup>2)</sup> des genannten Fabrikproduktes war 13, ist also niedrig.

Wir unternahmen es, aus dem genannten Fabrikextrakt, der in größerer Menge zur Verfügung stand, die Kohlenwasserstoffe Toluol und die Xyrole zu isolieren.

Versuche, durch erneute Behandlung des Extraktes mit flüssigem Schwefeldioxyd zu diesem Ziele zu gelangen, erwiesen sich als un durchführbar, weil die Extrakte in den meisten Fällen mit flüssigem Schwefeldioxyd in jedem Verhältnis mischbar waren. Es gelang uns jedoch durch Anwendung des im folgenden beschriebenen Verfahrens, aus dem Extrakte des Leuchtöles Toluol und die Xyrole auf rein physikalischem Wege zu gewinnen.

Der Fabrikextrakt wurde zunächst sorgfältig fraktioniert und darauf die dem Toluol oder dem Xylo entstehenden Fraktionen bei tiefer Temperatur in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst und wiederholt mit niedrigsiedendem Petroläther in der Kälte ausgeschüttelt. Hierdurch wurden die gesättigten Kohlenwasserstoffe und ein Teil der aromatischen herausgelöst. Das flüssige Schwefeldioxyd enthielt aber außer diesen Kohlenwasserstoffen auch noch Petroläther. Nach Verdunsten des Schwefeldioxyds trennten wir die einen höheren Siedepunkt besitzenden aromatischen Kohlenwasserstoffe durch fraktionierte Destillation von dem Petroläther. Diese Versuche wurden im einzelnen folgendermaßen durchgeführt:

#### Versuchsteil.

Als Ausgangsmaterial diente ein aus der Raffinerie „Vega“ bei Ploësti stammender, in größerer Menge von der allgemeinen Gesellschaft für Chemische Industrie in Berlin in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellter Extrakt aus der Leuchtölfraktion eines Erdöles aus Bustenari, welcher nach dem Edelmannschen Raffinationsverfahren fabrikmäßig gewonnen war. Es war eine bernsteinfarbene Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,8650 bei 15°, deren Siedebeginn bei 95° lag. Wurde eine Probe des Extraktes in einer Bürette mit konz. Schwefelsäure mit 5% Anhydridgehalt geschüttelt, so lösten sich etwa 60% des Öles auf.

Der Extrakt wurde wiederholt sorgfältig von 5 zu 5° fraktioniert.

#### Isolierung von Toluol.

100 ccm der Fraktion 105—115°, spez. Gew. 0,7680 (15%) wurden mit 200 ccm flüssigem Schwefeldioxyd in einem Zylinder, der mit

<sup>2)</sup> Z. f. Petrol. 13, 649 [1918].

Kohlsäure-Äthergemisch im Dewargefäß gekühlt war, versetzt. Darauf wurde auf —80° gekühlter benzolfreier Petroläther (Siedepunkt bis 70°) zugegeben, der Zylinder aus der Kältemischung herausgenommen und durchgeschüttelt, bis zwei Schichten aufraten, und das Ganze rasch in einen Scheidetrichter übergefüllt, nachdem noch 250 ccm auf —80° gekühlter Petroläther zugegeben worden war. Nach nochmaligem Durchschütteln wurde die untere Schicht, die das Schwefeldioxyd enthält, abgelassen. Die Schwefeldioxydschicht wurde von neuem auf —80° abgekühlt und wiederholt im Scheidetrichter, mit gekühltem, mit Schwefeldioxyd gesättigtem Petroläther wie erwähnt ausgeschüttelt, und zwar im ganzen zehnmal. Schließlich wurde nach dem Verdunsten der Hauptmenge des Schwefeldioxyds das extrahierte Öl einer fraktionierten Destillation unterworfen. Es destillierte zunächst das restliche Schwefeldioxyd, dann der Petroläther und zuletzt die Toluolfraktion über. Durch Rektifikation wurde Toluol vom Siedepunkt 110° und spez. Gew. 0,8702 (15%) (reines Toluol: 0,8708 bei 13°) erhalten. Es löste sich in 5% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure restlos auf und gab mit Salpeter-Schwefelsäure nach der Methode von Beilstein und Kuhlberg<sup>3)</sup> ein weißes, kristallinisches Nitroprodukt vom Schmelzpunkt 70—71° (Dinitrotoluol schmilzt bei 71,5°). Die Mischprobe zeigte keine Depression.

Auch die Elementaranalyse zeigte reines Toluol an:

1. 0,1263 g Sbst. : 0,4228 g CO <sub>2</sub> , 0,0967 g H <sub>2</sub> O;	
2. 0,1185 g Sbst. : 0,3983 g CO <sub>2</sub> , 0,0932 g H <sub>2</sub> O;	
Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	91,30% C      8,70% H
Gef. 1.	91,28% C      8,56% H
2.	91,67% C      8,80% H.

#### Isolierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe der Xylofraktion.

Es wurden nach J. M. Craft<sup>4)</sup> Proben der Fraktion 135—140° zur Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit konz. Schwefelsäure im Bombenrohr eine Stunde lang auf 122° erhitzt. Diese Bestimmung ergab bei 3 Versuchen: 49,5, 52,5 und 53,5% gesättigte Kohlenwasserstoffe. Vergleichsweise lieferte die höhere Fraktion nach der gleichen Bestimmungsmethode 47,5% gesättigter Kohlenwasserstoffe.

100 ccm der Fraktion 135—145° (spez. Gew. 0,8213 bei 15°) wurden mit 250 ccm flüssigem Schwefeldioxyd gemischt, auf —15° abgekühlt und mit benzolfreiem Petroläther (Siedepunkt bis 70°) bis zur eben eintretenden Schichtbildung versetzt. Weitere 250 ccm Petroläther von —15° wurden zugegeben. Im Scheidetrichter wurde geschüttelt und die untere Schwefeldioxydschicht noch siebenmal mit je 250 ccm gekühltem Petroläther, welcher mit flüssigem Schwefeldioxyd gesättigt war, ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Schwefeldioxyds und dem Abdestillieren des Petroläthers verblieb ein Öl, das rektifiziert wurde. Die zwischen 135 und 142° siedenden Anteile zeigten folgende Eigenschaften: Spez. Gew. 0,8635 bei 15°; Brechungsexponent 1,4993 (14), Siedepunkt 138—141°, Hauptteil bei 139°.

Die Elementaranalyse deutet auf C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>, also auf die Xyole und Äthylbenzol hin.

1. 0,1004 g Sbst.: 0,3342 g CO <sub>2</sub> ; 0,0817 g H <sub>2</sub> O;	
2. 0,0867 g Sbst.: 0,2888 g CO <sub>2</sub> ; 0,0738 g H <sub>2</sub> O;	
Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	90,56% C      9,44% H
Gef. 1.	90,78% C      9,10% H
2.	90,85% C      9,52% H.

Das Resultat der Versuche läßt sich dahin zusammenfassen, daß man aus rumänischem Erdöl auf rein physikalischem Wege Toluol und Xyole oder seine Isomeren isolieren kann.

Exc. C. Engler und Herrn Prof. Dr. K. Pfeiffer sprechen wir für ihre wertvolle Unterstützung auch hier unsern Dank aus.

[A. 74.]

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. 155, 1 [1870].

<sup>4)</sup> Compt. rend. 114, 1110 [1892]; nach Chem.-Ztg. Rep. 1892, 195.