

Cymol als Nebenprodukt bei der Hydrolyse des Holzes.

Von EMIL HEUSER, L. ZEH und B. ASCHAN.

Aus dem Institut für Cellulosechemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 1./12. 1922.)

Bei der Verzuckerung des Holzes zwecks Alkoholgewinnung erhält man eine Reihe von Nebenprodukten, insbesondere Furfurol, Methylalkohol, Aceton und Acetaldehyd, in geringen Mengen aber auch ein Gemisch zahlreicher Kohlenwasserstoffe, in der Hauptsache Terpene und Sesquiterpene. Unter diesen befindet sich auch ein aromatischer Kohlenwasserstoff, das p-Cymol¹⁾.

Bei der Verzuckerung wird das Holz (Sägemehl) mit verdünnten Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure u. dgl.) im Autoklaven bei 7–8 Atm. (entsprechend 165–170° C) während 20–30 Minuten erhitzt: die Cellulose wird zum Teil zu Glucose hydrolysiert; das Lignin liefert durch Abspaltung von Oxymethyl den Methylalkohol; Aceton und Acetaldehyd entstehen offenbar durch sekundäre Reaktionen, Essigsäure aus der Cellulose, und Furfurol, der Hauptanteil der Nebenprodukte, wird zum größeren Teile durch Hydrolyse des Pentosans und Wasserabspaltung aus der Pentose, zum kleineren durch Zersetzung von Oxymethylfurfurol gebildet, das durch die Einwirkung von Salzsäure auf Glucose (aus der Cellulose) entsteht.

Die Quelle der Terpene und der anderen Kohlenwasserstoffe ist das Harz des Holzes. Beim Ablassen des Autoklaven befinden sich alle die genannten Stoffe in Dampfform. Deshalb läßt sich die Gewinnung einer wässrigen Lösung dieser Stoffe durch Kondensation ermöglichen. Während nun Furfurol, Methylalkohol, Aceton, Acetaldehyd und Essigsäure gelöst blieben, scheidet sich nach längerem Stehen des Kondensates an der Oberfläche ein gelb bis braun gefärbtes Öl ab; dieses enthält die Terpene und übrigen Kohlenwasserstoffe. Das der Einfachheit halber im Fabrikbetrieb seinerzeit als Leichtöl bezeichnete Öl läßt sich infolge des abweichenden spezifischen Gewichtes von der wässrigen Flüssigkeit leicht trennen. Es kann aber auch bei der Rektifikation des Rohfurfurols zur Abscheidung gebracht werden.

An der Zusammensetzung des Leichtöls sind zahlreiche Kohlenwasserstoffe beteiligt, was aus dem Ergebnis der Destillation und Fraktionierung hervorgeht²⁾. Es beginnt bei etwa 30–40° zu sieden, die letzten Fraktionen gehen aber erst bei 250° über. Vor allem war in dem Leichtöl noch viel Furfurol enthalten. Dieses konnte aber durch Behandlung des rohen Leichtöls mit Natriumbisulfatlösung vollständig entfernt werden. Der Vorlauf bis 130° enthielt außer Furfurol innerhalb eines zwischen 75° und 95° übergehenden Anteils etwas Diacetyl (S. P. 88°), das durch die typische Rotfärbung erkannt werden konnte, welche mit Hydroxylamin und nachfolgendem Nickelsulfatzusatz auftritt³⁾. Im übrigen enthält der Vorlauf Acetaldehyd und die anderen leicht flüchtigen Nebenprodukte der Verzuckerung, wie Methylalkohol, Aceton u. dgl.

Weiter mußte das (von Furfurol befreite) Leichtöl auch von Resten der leicht flüchtigen Säuren befreit werden; dies geschah durch dreimaliges Ausschütteln mit 40%iger Kalilauge. Darauf folgte ein dreimaliges Waschen mit 30%iger Schwefelsäure und schließlich ein so lange fortgesetztes Waschen mit Wasser, bis die Säure vollständig wieder entfernt worden war. Das Öl wurde dann zunächst über Chlorcalcium und schließlich über Natrium getrocknet. So wurden rund 40% des angewandten Leichtöls (ohne Vorlauf) an neutralem, furfurolaldehyd- und säurefreiem Öl erhalten.

Es konnte kaum von Wert sein, sämtliche Bestandteile des Leichtöls zu isolieren und zu identifizieren. Hingegen schien es uns von Interesse, den aromatischen Kohlenwasserstoff zu isolieren und zu kennzeichnen, das p-Cymol. Dessen Anwesenheit gab sich einmal durch den typischen Geruch des von Furfurol befreiten Leichtöls kund, andererseits sprach für dessen Anwesenheit die Beobachtung von Halse und Dedichen⁴⁾, wonach beim Sulfitzellstoffprozeß, bei dem dieser Kohlenwasserstoff nach Klasons Feststellungen ebenfalls entsteht, das aus dem Harz stammende α -Pinen quantitativ in p-Cymol übergeht. Diese Umwandlung ist offenbar auf den Einfluß der schwefeligen Säure, wie überhaupt von Säuren bei höherer Temperatur, zurück-

zuführen. Bei der Holzverzuckerung, bei der neben Salzsäure und Schwefelsäure auch schweflige Säure Verwendung findet, könnte sich demnach dieser Prozeß der Umwandlung von α -Pinen in p-Cymol ebenfalls vollziehen. Quantitativ verläuft dieser Prozeß bei der Holzverzuckerung zwar nicht, denn unter den Terpenen des Leichtöls fand sich noch α -Pinen, wenn auch in sehr geringer Menge. Andererseits spricht gerade die Anwesenheit von α -Pinen neben p-Cymol dafür, daß sich diese Umwandlung auch hier vollzogen hat.

Zum Nachweis des α -Pinsens (S. P. 155–156°) oxydierten wir die zwischen 160 und 170° siedende Fraktion mit Kaliumpermanganat zur Pinonsäure und führten diese in das Semicarbazon (Schm. P. 203°) über⁵⁾.

Das p-Cymol (S. P. 175–176°) identifizierten wir aus der zwischen 174 und 179° siedenden Fraktion als Sulfosäure und durch die Überführung (Oxydation) in Oxy-iso-propionyl-benzoesäure (S. P. 246 bis 247°). Hierzu bedienten wir uns des Kaliumpermanganats nach der Vorschrift von Bladin.

Die genannten Reaktionen stellten wir zum Vergleich auch mit einem p-Cymolpräparat an, das dem Sulfitzellstoff-Prozeß entstammte und uns in liebenswürdiger Weise von der Kymmene Akt. B. in Kymmene in Finnland zur Verfügung gestellt worden war. Dieses Präparat reinigten wir aber zuvor durch Destillation über Natrium.

Die höher siedenden Fraktionen unseres Leichtöls haben wir nicht genauer untersucht.

Dagegen bestimmten wir annähernd den Gehalt an p-Cymol des gesamten Leichtöls in den sorgfältig ausfraktionierten, in Frage kommenden Fraktionen durch präparative Abscheidung des sulfosauren Bariumsalzes. Hierbei ergaben sich 4–5% p-Cymol, berechnet auf das angewandte, rohe Leichtöl.

Zum Vergleich haben wir auch hier die Ausbeute an sulfosaurem Bariumsalz aus reinem p-Cymol bestimmt; wir erhielten eine Ausbeute von 92–99% der Theorie.

Endlich mischten wir reines p-Cymol mit einem Gemisch von Terpenen von ähnlichem Siedepunkt, das wir durch Destillation eines dänischen Terpentins gewonnen hatten. Es zeigte sich, daß die Gegenwart der Terpene die Ausbeute an p-Cymolsulfosäure nicht beeinträchtigt, so daß unsere, aus den Leichtölfractionen gewonnenen Ausbeuten an Sulfosäure als zuverlässig angesehen werden können.

Versuche.

1. Sulfonierung von reinem p-Cymol.

160 g p-Cymol (aus Kymmene Akt. Bol.) wurden mittels Doppeldephlegmator über Natrium rektifiziert:

Nr.	Fraktionen	Ausbeuten
1	172–174,0°	25,0 g
2	174–174,5°	93,5 g
3	174–175,0°	30,0 g
4	Rest und Verlust	9,5 g

Der zwischen 174 und 174,5 übergehende Anteil wurde über Natrium getrocknet und dann nochmals destilliert: Fast alles ging bei 176,6 bis 177,4° über.

Proben von je 5 g des gereinigten p-Cymols behandelten wir mit der fünffachen Menge konzentrierter Schwefelsäure eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur an der Schüttelmaschine. Die anfangs auftretende leichte Temperaturerhöhung beseitigten wir durch Kühlung mit Wasser. Das p-Cymol löste sich völlig auf unter schwacher Gelbfärbung. Nach beendeter Reaktion gossen wir die Lösung auf Eis und verdünnten sie mit der 10–15 fachen Menge Wasser. Darauf neutralisierten wir sie mit gepulvertem Bariumcarbonat und erwärmten bis zum Sieden. Die Lösung wurde dann vom ausgeschiedenen Bariumsulfat und überschüssigem Carbonat heiß abgesaugt und der Rückstand wenigstens fünfmal mit heißem Wasser ausgewaschen. Die gesammelten Filtrate dampften wir dann auf ein kleines Volumen ein, wobei sich ab und zu dunkel gefärbte Stoffe abschieden; diese wurden abfiltriert. Das eingedampfte Filtrat erstarrte nach dem Erkalten zu einem Brei von weißen, perlmutterglänzenden Blättchen, die aus p-Cymol-sulfosaurem Barium bestanden.

Aus je 5 g p-Cymol erhielten wir 10,5 und 10,8 g Bariumsalz. Theoretisch sollen 11,5 g $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba \cdot 3H_2O$ erhalten werden.

2. Sulfonierung von p-Cymol in Gegenwart von Terpenen.

Dänisches Terpentinsöl (das zwischen 110 und 230° siedete) und von dem wir die Fraktionen von 170–180° und von 180–190° (zusammen 9% des Ganzen) verwendeten, mischten wir mit dem gereinigten p-Cymol und behandelten das Gemisch mit konzentrierter Schwefelsäure 1 Stunde an der Schüttelmaschine.

⁵⁾ Klason: Ber. 33, 2343 [1900].

¹⁾ E. Heuser: Die Gewinnung von Alkohol aus Holz, Cellulosechemie 1, 41 [1920].

²⁾ An den ersten orientierenden Versuchen in der früheren Holzspiritusfabrik in Monheim a. Rh. war Herr Dr. Karl Schwarz in weitgehender Weise beteiligt.

³⁾ Hydroxylaminchlorhydrat wird in wenig Wasser gelöst, dann mit 3–4 Tropfen des zu untersuchenden Öls versetzt, mit Natriumcarbonat gegen Lackmus neutral gemacht und mit etwas Nickelsulfatlösung versetzt.

⁴⁾ Halse und Dedichen: Ber. 50, 630 [1917].

a) Aus 5 g p-Cymol und 5 g dänischem Terpentinöl (Fraktion 178–180°) mit 50 g konzentrierter Schwefelsäure wurden 3,5 g Öl zurückgewonnen, das unangegriffen geblieben war. Aus dem sulfonierten Gemisch erhielten wir nach der oben beschriebenen Aufarbeitung 11,31 g lufttrockenes Bariumsulfat, aus dem sich 9,76 g kristallisiertes Salz gewinnen ließen. Aus der Mutterlauge wurden 1,55 g erhalten. Von 5 g angewandtem p-Cymol sind demnach 4,84 g oder 96,50% in sulfosaures Barium übergegangen.

b) Aus 5 g p-Cymol und 5 g dänischem Terpentinöl (Fraktion 180–190°) mit 50 g konzentrierter Schwefelsäure wurden 3,7 g Öl zurückgewonnen und 11,40 g sulfosaures Barium erhalten. Von 5 g Cymol waren somit 4,95 g = 99% in sulfosaures Barium verwandelt worden.

3. Sulfonierung des Leichtöls der Holzverzuckerung.

a) 33 g des von Furfurol, leichtflüchtigen Stoffen und von Säuren befreiten Leichtöls wurden über Natrium mittels Doppel-Dephlegmator destilliert:

Nr.	Fractionen	Ausbeuten
1	155–167°	2,65 g
2	167–174°	3,10 g
3	174–180°	6,40 g
4	180–190°	3,40 g
5	190–200°	3,30 g
6	200–210°	2,20 g
7	über 210°	0,25 g

Zusammen: 21,30 g

Durch nochmaliges Destillieren (Normalthermometer) wurden 8,6 g einer Fraktion von 171–184° gewonnen.

Davon wurden 4 g mit 20 g konzentrierter Schwefelsäure wie oben behandelt. Wir erhielten 3,6 g wasserfreies Bariumsulfat, entsprechend 1,71 g p-Cymol. In 8,6 g der Fraktion finden sich demnach 3,62 g Cymol = 42,10%.

Diese 3,62 g Cymol sind zu beziehen auf 79 g rohes Leichtöl. Mithin enthielt dieses 4,58% Cymol.

b) Dreimal 7,3 g (insgesamt 21,9 g) der zwischen 171–180° übergehenden Fraktion des gereinigten Leichtöls wurden wie oben sulfoniert. Wir erhielten 8,2, 7,5 und 7,4 g wasserfreies Bariumsulfat, entsprechend 3,9, 3,52 und 3,47 g, zusammen 10,89 g p-Cymol aus 21,9 g der Fraktion zwischen 171–180°. Somit bestanden 50% dieser Fraktion aus p-Cymol.

Von 550 g rohem Leichtöl wurden $2 \times 21,9 = 43,8$ g der Fraktion 171–180°, somit $2 \times 10,89 = 22$ g p-Cymol erhalten. Das rohe Leichtöl enthielt somit 4% Cymol.

Die Ausbeute aus diesem Versuch ist deshalb geringer, weil bei der weiter zurückliegenden Aufarbeitung Verluste an der betreffenden Fraktion eingetreten waren. [A. 277.]

Über das „Abreißen“ der Flamme des Bunsenbrenners.

Von Dr.-Ing. KARL GLASER, Bielitz.

(Eingeg. am 22./11. 1922.)

Ergänzend zu den Ausführungen „Über komprimiertes Methan“ von Herrn Ing. J. J. Bronn, Angew. Chem. 35, 612 [1922], möchte ich folgendes bemerken.

Das „Abreißen“ der Flamme ist keinesfalls eine Absonderlichkeit des Methans allein, sondern — wie ich weiter unten zeigen werde — eine Erscheinung, die auch bei anderen Gasen auftreten kann. Das „Abreißen“ der Flamme tritt auch nicht — wie man vielleicht annehmen möchte — nur bei Gasen in die Erscheinung, welche einen großen Heizwert und Luftbedarf und geringe Entzündungsgeschwindigkeit haben, sondern es kann auch bei dem gewöhnlichen „Leuchtgas“ vorkommen, für dessen Verwendung doch die Brenner unserer Laboratorien eingerichtet sind.

Bevor ich zur theoretischen Erörterung dieser Frage schreite, will ich zwei Erfahrungen aus meiner Praxis anführen, die vielleicht auch manche Kollegen gemacht haben werden.

Der erste Fall betrifft vom städtischen Gaswerke in Wien geliefertes „Leuchtgas“, ein Gemisch von Steinkohlendestillations- und Wassergas, wie es während des Krieges von allen größeren Gaswerken geliefert wurde. Man wird von diesem Gas, dessen oberer Heizwert etwa 5000 WE/m³ gewesen sein dürfte, gewiß nicht behaupten können, daß es eine geringe Entzündungsgeschwindigkeit gehabt hätte. In diesem Falle war ein Versuchsgasometer an die Gasleitung angeschlossen. Wenn nun durch Belastung der Glocke desselben ein hoher Druck erzeugt wurde, so trat bei den Bunsenbrennern im Laboratorium regelmäßig das „Abreißen“ der Flamme ein. — Der zweite Fall betrifft

das Laboratorium einer Mineralölraffinerie, wo das von den Crackkesseln kommende Gas zur Beheizung der Brenner verwendet wurde. Naturgemäß hatte dieses Gas großen Heizwert und Luftbedarf sowie geringe Entzündungsgeschwindigkeit, und man wird nicht fehlgehen, wenn man dasselbe dem Methan nahe stellt. Auch in diesem Falle trat, wenn der Gasdruck über den normalen Druck stieg (z. B. infolge plötzlicher Außergangsetzung eines Gasmotors oder wegen zu schnellen Anheizens der Crackkessel), das „Abreißen“ der Flamme ein.

Aus der Betrachtung und Gegenüberstellung dieser beiden Fälle geht schon hervor:

1. Daß die Erscheinung des „Abreisens“ der Flamme keine einem bestimmten Gase eigentümliche Erscheinung ist, und daß in dieser Hinsicht von einer „Absonderlichkeit“ des Methans keine Rede sein kann,

2. daß das „Abreißen“ der Flamme bei zwei ganz verschiedenen Gasen dann eintritt, wenn der Druck eine Steigerung über das Normale erfährt.

Ich will jetzt diese Erscheinung an Hand folgender Überlegungen erklären, wobei ich von der Annahme einer Injektorwirkung am Rande des Brennerrohrs absehe. Bezeichnen wir mit v die Strömungsgeschwindigkeit des Gasluftgemisches am oberen Rande des Brennerrohrs, mit c die Entzündungsgeschwindigkeit dieses Gemisches (beide Größen von der Dimension $\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$) und berücksichtigen vorläufig nur deren absolute Beträge, so ist leicht einzusehen, daß, wenn

$v < c$ der Brenner zurückschlägt,

$v = c$ „ „ normal brennt,

$v > c$ die Flamme „abreißt“.

In Wirklichkeit werden die Verhältnisse nicht genau durch diese Ungleichungen bzw. Gleichungen dargestellt, vor allem deshalb, weil die Größe v nicht für den ganzen Querschnitt des Mischrohrs gleich ist, sondern am Rande desselben kleiner ist als in der Mitte. Auch der Wert von c ist nicht für den ganzen Querschnitt gleich. Betrachten wir nun v und c als gerichtete Größen und berücksichtigen auch den Auftrieb der Flammengase und die Wärmeübertragung von der Flamme auf das ihr zuströmende Gasluftgemische, so ergeben sich die nachstehenden Gleichungen bzw. Ungleichungen, welche das Verhalten der Flamme kennzeichnen:

$v + v_1 < -(c + c_1)$ der Brenner schlägt zurück,

$v + v_1 = -(c + c_1)$ „ „ brennt normal,

$v + v_1 > -(c + c_1)$ die Flamme reißt ab.

Dabei soll c_1 die „Vorwärmung“ des Gemisches ausdrücken, welche infolge Wärmeübertragung von der Flamme und vom Brennerrohr eintritt und eine Erhöhung der Entzündungsgeschwindigkeit zur Folge hat. (Diese „Vorwärmung“ ist der Grund, warum, wie Herr Bronn treffend bemerkt, das „Abreißen“ durch Überschieben eines Röhrchens über das Brennerrohr verhindert werden kann.) v_1 bedeutet eine vom Auftrieb des Gemisches abhängige Größe, sie ist, wie leicht einzusehen, bei stehenden Bunsenbrennern mit positivem, bei Invertbrennern mit negativem Vorzeichen zu versehen. Um schließlich auf die von Herrn Bronn und mir übereinstimmend gemachte Beobachtung zu kommen, daß das Abreißen der Flamme beim „Verstärken des Gasstromes“ auftritt, genügt die Überlegung, daß das v in vorstehenden Gleichungen oder Ungleichungen eine Funktion des an der Brennerdüse herrschenden Druckes ist, derart, daß der Wert von v mit diesem steigt.

Ich bemerke ausdrücklich, daß das oben Gesagte nur für den Bunsenbrenner mit zylindrischem Mischrohr gilt. Beim Teclu- und beim Mekerbrenner, welche beide ein nach oben hin erweitertes Mischrohr haben, liegen die Verhältnisse anders.

Es wäre interessant, mit diesen Brennern ähnliche Untersuchungen anzustellen wie hier geschildert. [A. 272.]

Aus Vereinen und Versammlungen.

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure.

Sonnabend, den 16. Dezember 1922, vormittags, Hauptversammlung in Berlin, im Hause des Vereins deutscher Ingenieure.

(Schluß von Seite 26.)

Dr. R. Lorentz, Tharandt i. Sa.: „Die Kolloidchemie der Papierleimung“.

Schon vor länger als zehn Jahren, als von Kolloidchemie noch wenig die Rede war, hat Prof. Klemm, wie er mir gelegentlich mitteilte, geäußert, die Papiermacherei werde vermutlich einmal von der Kolloidchemie her neu befruchtet werden. Inzwischen ist die Kolloidchemie herangewachsen zu einem selbständigen Zweige der physikalisch-chemischen Forschung und sie hat trotz ihrer Jugend in den verschiedensten Gebieten ihrer Anwendbarkeit, in der Medizin wie in Naturwissenschaft und Technik, schon reiche Früchte getragen.

In richtiger Erkenntnis der Bedeutung kolloidchemischer Erfahrungen auch für die Zellstoff- und Papierfabrikation hat man in