

Von diesem Bodensatz wird der Extrakt E I abdekantiert. Zwecks vollständiger Entfernung des Schmieröles aus dem Rückstand R I wird dieser mit frischem wäßrigem Amylalkohol nochmals extrahiert; dabei fallen der Rückstand R II und der Extrakt E II an.

Die Schmierölextrakte E I und E II werden auf  $-10^{\circ}$  gekühlt. Dabei scheiden sich die Weichparaffine P I ab, die abfiltriert werden. Das aus dem entparaffinierten Extrakt E I' gewonnene Schmieröl S hat einen Stockpunkt von etwa  $-8^{\circ}$ .

Bei der Aufarbeitung des Rückstandes R II in seine Einzelbestandteile Paraffin und Asphalt wird dieser Rückstand bei  $75^{\circ}$  in stark wasserhaltigem Amylalkohol gelöst. Nur durch den hohen Wassergehalt von 5% wird beim Abkühlen auf  $40^{\circ}$  ein schnelles und vollständiges Absitzen des Asphaltes bewirkt, während Paraffin gelöst bleibt. Der Paraffinextrakt E III wird vom Rückstand R III durch Abhebern getrennt, dieser Rückstand R III daraufhin nochmals mit Amylalkohol durch Extraktion von den letzten Resten Paraffin befreit. Die beiden Paraffinextraktlösungen E III und E IV werden vereinigt und abgekühlt, wobei sich das Paraffin ausscheidet, das anschließend abgepreßt werden kann. Die Reste des Amylalkohols werden durch Wasserdampfdestillation abgeblasen, wodurch ein geruchfreies Hartparaffin P II erhalten wird. Aus dem Rückstand R IV wird der Amylalkohol abdestilliert; es bleibt der Asphalt zurück.

Der mit diesem Verfahren erzielte technische Fortschritt beruht darauf, daß bei vollständiger Rückgewinnung des Amylalkohols die Trennung eines Destillationsrückstandes unter Umgehung der Destillation und der

damit verbundenen unvermeidlichen thermischen Spaltung möglich ist.

In der anschließenden Tabelle sind Versuchsergebnisse mit deutschen Destillationsrückständen, die sich sowohl ihrer Herkunft, als auch ihrer Herstellung nach stark voneinander unterscheiden, angeführt. Da auf die Einhaltung gleicher Arbeitsbedingungen sowie auf die Verwendung gleicher Lösungsmittelmengen besonderer Wert gelegt wurde, können die Werte der Versuchsergebnisse unmittelbar miteinander verglichen werden.

	Volkenroda (Thüringen)	Nienhagen (Hannover)
<b>Erdöldestillationsrückstand:</b>		
Rückstand der ursprünglichen Erdölmenge in % .....	45	55
Stockpunkt in $^{\circ}\text{C}$ .....	28	5
Viscosität in $^{\circ}\text{E}$ bei $100^{\circ}\text{C}$ ...	4,5	6,3
Siedebeginn in $^{\circ}\text{C}$ .....	300	320
<b>Prozentuale Ausbeuten aus den Destillationsrückständen:</b>		
Schmieröl S I .....	63	36
(Stockpunkt $-5$ bis $-10^{\circ}$ )		
Weichparaffin P I .....	16	4,5
(Schmelzpunkt $30$ bis $40^{\circ}$ )		
Hartparaffin P II .....	11	2,5
(Schmelzpunkt $55$ bis $60^{\circ}$ )		
Asphalt R IV .....	7	54
Lösungsmittelrückstand und Verlust .....	3	3
	100,0	100,0
		[A. 4.]

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Quantitative „Lignin“-Bestimmung kleinster Holzmengen mittels Fluorwasserstoff.

Von Dr. WILLI KLATT.

(Eingeg. 7. Dezember 1934)

Chem. Institut der Universität Greifswald, Physikal.-Chem. Abteilung.

Es ist bekannt, daß wasserfreier Fluorwasserstoff Polysaccharide, wie z. B. Cellulose, unter Aufspaltung in einfache Zucker löst<sup>1)</sup>. Da das „Lignin“\*) hierbei ungelöst hinterbleibt, so ist damit eine Möglichkeit zur quantitativen Ligninbestimmung geschaffen.

Bei dieser Bestimmung hat man es ziemlich in der Hand, die Extraktion mittels Fluorwasserstoff so vorzunehmen, daß die Struktur des Holzes weitgehend erhalten bleibt, was hauptsächlich für Untersuchungen in botanischer Hinsicht von Bedeutung ist.

Andererseits wird es möglich, durch Variierung der Extraktionstemperatur helles bis dunkles Lignin zu erhalten, und zwar erhält man unterhalb Zimmertemperatur helleres Lignin. Es ist allerdings die Extraktionszeit bei tieferen Temperaturen wesentlich länger, so daß bei den nachfolgenden Bestimmungen stets bei Zimmertemperatur gearbeitet wurde. Für jede Bestimmung kamen etwa 0,5 g entharztes und getrocknetes Holz in Form von Schnitzel (etwa  $10-60\text{ mm}^3$  groß) zur Verwendung.

<sup>1)</sup> Vgl. K. Fredenhagen u. G. Cadenbach, diese Ztschr. 46, 113 [1933].

\*) Bezüglich der sehr interessanten, mir leider nicht rechtzeitig bekannt gewordenen Arbeit von Prof. Hilpert, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 16 [1935] über die Nichtexistenz von Lignin im bisherigen Sinne sei folgendes beachtet:

Unter Lignin sind hier die bei der Entfernung der Cellulose (u. Pentosane) aus harzfreiem Holz mittels HF entsprechend anfallenden Produkte verstanden, obwohl gemachte Beobachtungen annehmen ließen, daß es sich um „verschiedene Lignine“ handeln könne. Einwirkungsart, -dauer und -temperatur des Fluorwasserstoffs waren hierbei nicht immer ohne Einfluß.

Die einzelnen Hölzer verhalten sich gegenüber Fluorwasserstoff verschieden; bei Pappelholz z. B. ließ sich zunächst die Struktur nicht erhalten. Das Lignin wurde hierbei stets als feine pulverförmige Masse gewonnen, während z. B. Fichten- und Kiefernholz recht robuste Einwirkungen des Fluorwasserstoffes vertrugen und in der Form der angewendeten Schnitzel weitestgehend erhalten blieben.

Für die Ligninbestimmung ergeben sich zwei Möglichkeiten der Ausführung: Bei nicht zerfallendem Lignin wird das getrocknete Holz einfach im Platinerlenmeyerkölbchen<sup>2)</sup> mit etwa  $20\text{ cm}^3$  wasserfreiem Fluorwasserstoff von etwa  $0^{\circ}$  übergossen, bei Zimmertemperatur ungefähr  $15-20$  min stehengelassen und dekantiert; der Vorgang wird 2-3mal in natürlich kürzeren Zeitabschnitten wiederholt. Nach dem letzten Dekantieren wird das Lignin langsam mit Wasser versetzt, dekantiert und eine kurze Zeit mit Wasser gekocht, um eventuell vorhandenes, rückgebildetes Polyglucosan zu hydrolysieren und herauszulösen, sowie auch adsorbierten Fluorwasserstoff, der verhältnismäßig fest zurückgehalten wird. Sodann wird noch warm abfiltriert und des öfteren mit kleinen Portionen heißem Wasser nachgewaschen, bei  $80-100^{\circ}$  zur Konstanz gebracht und gewogen.

Auf diese Weise wurde eine größere Zahl Ligninbestimmungen von Fichtenholz ausgeführt, die sehr gut übereinstimmende Resultate lieferten.

Beispiel: Es ergeben sich bei einer Durchschnittsprobe aus  $0,505\text{ g}$  Fichtenholz nach dieser Bestimmungsweise

<sup>2)</sup> Natürlich sind auch Kölbchen aus Ag, Cu, V2A-Stahl geeignet

0,157 g Lignin, das sind 31,1%, ein Ergebnis, das mit denen anderer Bestimmungsarten recht gut übereinstimmt.

Ein Kriterium dafür, daß alle Polyglucosane herausgelöst worden sind, ist dadurch gegeben:

Völlig extrahiertes Lignin ist verhältnismäßig weich und stumpf an der Bruchfläche, während unvollständig extrahiertes Lignin spröder ist und an der Bruchfläche glitzernde Partikelchen zeigt. Es muß dann einer nochmaligen Extraktion unterworfen werden.

Bei dem in Fluorwasserstoff zerfallenden Lignin liefert die obige Bestimmungsweise naturgemäß keine einwandfreien Resultate, da beim Dekantieren Lignin verlorengeht. Es wurden daher Ligninbestimmungen des Pappelholzes mit Hilfe eines *Neubauer*-Platin-Filtertiegels (von Fa. Heraeus, Hanau) so ausgeführt, daß der Fluorwasserstoff durch den Tiegel, in dem sich die eingewogene Holzmenge befand, langsam durchgesaugt wurde (vgl. Abb.). Zwecks

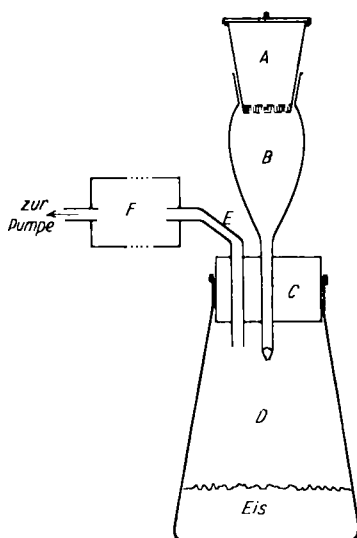


Abb. 1. Skizze der Filtrierapparatur.

A = Neubauertiegel mit Deckel, B = Silbertrichter, vergoldet, C = Gummistopfen, D = Erlenmeyer (V2A Stahl, zweckmäßig mit Eisstückchen beschickt), E = Kupferrohr, F = HF-Absorptionsrohr mit KF-Stückchen gefüllt.

A und B sind schliffartig eingepaßt, sowie mit übergezogener Gummimuffe abgedichtet (nicht eingezeichnet!)

bequemerer Handhabung des abgesaugten Fluorwasserstoffes ist die Saugflasche zu etwa  $\frac{1}{3}$  mit Eisstückchen gefüllt.

Um zunächst eine intensive Extraktionswirkung des aus der Vorratsflasche aufgegossenen wasserfreien Fluorwasserstoffes zu erzielen, beginnt man mit dem Absaugen erst nach etwa 15 min. Der Fluorwasserstoff tropft indessen nur sehr langsam durch. Das Pappelholz zerfällt sofort, und während des Absaugens muß man mit einem Nickelspatel dafür sorgen, daß das fein verteilte Lignin sich nicht auf den Boden des Tiegels lagert, was das Absaugen fast völlig verhindern kann. Die Extraktion ist vollständig, wenn man 3mal etwa 10 g Fluorwasserstoff (nicht ganzen Tiegelinhalt) langsam nachgesaugt hat, wobei natürlich zu beachten ist, daß die vorhergehende Menge restlos durchgesaugt worden ist. Mehrmaliges Nachsaugen von heißem Wasser erzielt bald Säurefreiheit sowie Entfernung etwaiger rückgebildeter Glucosepolymerisationsprodukte<sup>3)</sup>.

Die Beendigung dieses Vorganges kann geprüft werden 1. auf feste Bestandteile dadurch, daß sich ein Tropfen Waschflüssigkeit auf einem Spatel ohne Rückstand verdampfen läßt; 2. auf Säurefreiheit mittels Methylorange.

<sup>3)</sup> Nötigenfalls kocht man den Tiegel mit Inhalt im Becherglas einige Zeit mit Wasser. Die Reinigung des Tiegels geschieht am besten durch alkalische Oxydation ( $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) und nachfolgendes Auskochen mit Wasser.

Nach dem Nachwaschen mit einigen Tropfen Alkohol wird bei 80–100° bis zur Konstanz getrocknet.

Man erzielt bei geschicktem Arbeiten eine Analysenübereinstimmung sogar bis auf 0,5%.

Kommt es darauf an, die Struktur der Holzteilchen weitgehend zu erhalten, so wird das Verfahren etwas langwieriger, und zwar dadurch, daß eine Vor- und Nachbehandlung mit verdünnter Flußsäure erfolgen muß. Unter langsamem Absaugen werden die Holzschnitzel, die am besten mit Wasser etwas angefeuchtet sind, etwa 2 min mit einer 30–35%igen Flußsäure behandelt (es muß schwache Färbung des Holzes eintreten!), sodann 3–5 min mit einer etwa 60%igen Flußsäurelösung (intensivere Dunkelfärbung des Holzes!). Hieran schließt sich die Behandlung mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (wie oben). Eine Nachbehandlung mit verdünnter Flußsäure in umgekehrter Reihenfolge ist notwendig, da die direkte Zugabe von Wasser oder auch Eisstückchen das erhaltene Lignin aufsprengt und zerfallen läßt. Die restlose Entfernung der Polyglucosane sowie Säurefreiheit wird wie oben durch vorsichtiges Nachwaschen mit kochendem Wasser erzielt.

Bei Pappelholz war der abgesaugte Fluorwasserstoff tief dunkelbraun gefärbt; beim Verdünnen und Kochen mit Wasser fiel ein amorphes braunes Pulver aus<sup>4)</sup>.

Da Cellulose in Fluorwasserstoff eine farblose Lösung ergibt, könnte angenommen werden, daß es sich hierbei um Lignin (evtl. Zwischenprodukt?) handelt, welches, in Fluorwasserstoff gelöst, wahrscheinlich kolloidal, mit durch das Filter gegangen war. Es wurde mehrmals gesondert bestimmt und zu 5,5–6,2% der angewendeten Holzmenge gefunden.

#### Analysenbeispiele:

##### Ligninbestimmung eines Pappelholzes.

Tiegel leer.....	26,1730 g
Tiegel mit trockenem Holz .....	26,7520 g
Holzmenge .....	0,5790 g
Tiegel nach Extr. ....	26,2832 g
Lignin .....	0,1102 g
in % .....	19,0%

Durch das Filter gegangene feste Bestandteile (siehe Text!)

Tiegel leer.....	8,8108 g
Tiegel mit Bestandteilen .....	8,8444 g
Substanzmenge .....	0,0336 g
in % der verwendeten Holzmenge	5,8%
Pappelholzlignin insgesamt .....	24,8%

Aus einem Holzquerschnitt wurden in verschiedenen Abständen vom Zentrum Proben entnommen und analysiert. Es ergaben sich für:

Buchenholz .....	23,8–25,3%	„Lignin“
Fichtenholz .....	27,5–32,1%	„
Kiefernholz .....		
Kernholz .....	34,7%	„
Äußere Sphäre .....	28,5%	„
Etwa 130. Jahresring .....	27,7%	„

Der benötigte wasserfreie Fluorwasserstoff<sup>5)</sup> wurde durch thermische Zersetzung von reinem Kaliumbifluorid hergestellt in einer silbernen Retorte, die durch einen elektrischen Ofen erhitzt wurde. Der entwickelte HF-Dampf

<sup>4)</sup> Nach dem Abfiltrieren war die Lösung immer noch braun gefärbt. Erst nach 24stündigem Stehen trat Aufhellung und Absetzen ein. In mehreren Fällen wurde die Lösung einfach eingedampft und mit HCl-haltigem Wasser ausgekocht. Es handelte sich hierbei aber stets um praktisch unwägbare Mengen, d. h. wesentlich unter 1 mg Gewicht. Sie wurden allgemein nicht berücksichtigt, da sie innerhalb der Fehlergrenze lagen.

<sup>5)</sup> s. W. Klatt, Diss. Greifswald, 1932.

wurde anschließend durch einen Schlangenkühler (Silberschlange von etwa 2 m Länge) geleitet. Kräftige Wasserkühlung genügte, um den HF völlig zu kondensieren. Leicht flüchtige Verunreinigungen sowie Wasserdampf konnten dadurch entfernt werden, daß etwa 10–15% der theoretisch zu erwartenden HF-Menge als Vorlauf weggelassen wurden, und zwar mit Hilfe eines Dreiwegehahnes, der sich zwischen Schlangenkühler und der als Vorlage dienenden Silberflasche befand. Die Vorlage selbst war in Eiswasser gestellt. Aus ihr führte — um Druckausgleich mit der Atmosphäre zu haben — ein stetig abwärts geneigtes Rohr in den Abzug.

#### Zusammenfassung.

In der vorliegenden Methode ist ein Weg geschaffen, der es ermöglicht, mit Hilfe des Fluorwasserstoffs aus kleinsten Holzmengen unter weitgehender Erhaltung der ursprünglichen Struktur die Cellulose (und Pentosane) quantitativ herauszulösen. Durch die Verwendung kleinster Holzmengen wird es weiter möglich, den unterschiedlichen „Lignin“gehalt, verschiedener Jahresringe eines Querschnittes z. B., leicht zu bestimmen, während bisherige Methoden gewissermaßen nur die Bestimmung eines mittleren Ligningehaltes gestatteten. Man kann somit

gleichzeitig einen Überblick über den Ligningehalt verschiedener Jahresringe eines Querschnittes und über den Bau des Holzes gewinnen.

Die Anfertigung der vorliegenden Arbeit wurde durch Herrn Prof. *Fredenhagen*, Greifswald, ermöglicht. Sie wurde in der phys.-chem. Abt. des Chem. Inst. bereits im Juli 1933 ausgeführt. Herr *Otto Eichler* wertete obige Erfahrungen und Ergebnisse in botanischer Hinsicht aus. [A. 1.]

### ZUSCHRIFTEN

#### Zur Bestimmung der Molekulargewichte von Polystyrolen.

Zu meiner Bemerkung in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> sei nachgetragen, daß ich selbstverständlich sowohl für den geistigen Inhalt dieser Arbeit als auch für den gemachten Fehlschluß allein verantwortlich bin. Ich hatte auch in der Korrektur meiner Erklärung folgendes noch hinzugefügt: „Herr Prof. *Staudinger* ist an den Schlußfolgerungen meiner Arbeit nicht beteiligt“. Leider konnte dieser Satz wegen der Schnelligkeit der Publikation nicht mehr in den Druck aufgenommen werden. Herr Prof. *Staudinger* ist davon in Kenntnis gesetzt worden. Dr. A. Smakula, Jena.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 47, 832 [1934].

### VERSAMMLUNGSBERICHTE

#### Verein der Freunde des Kaiser Wilhelm-Instituts für Silikatforschung.

Vierte Jahrestagung am 12. November im Harnack-Haus in Berlin-Dahlem.

W. Weyl, Berlin: „Über die Konstitution und Farbe der Eisen-Mangangläser“ (gemeinsam mit W. E. S. Turner).

Eisen und Mangan können im Glase in verschiedenen Oxydationsstufen vorliegen, und zwar haben wir normalerweise in Eisengläsern ein Oxydationsgleichgewicht zwischen FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dessen Lage in erster Linie bedingt ist durch die Zusammensetzung des Grundglases, die Schmelztemperatur, die Ofenatmosphäre und die Anwesenheit oxydierender oder reduzierender Substanzen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Mangangläsern, nur daß hier das Gleichgewicht viel weiter nach der MnO-Seite verschoben ist. Die Absorptionsspektren der genannten Gläser werden besprochen und mit denen wäßriger und nichtwäßriger Lösungen verglichen. Auf Grund der Absorptionsspektren ist es möglich, die Oxydationsgleichgewichte messend zu verfolgen, und es konnte so festgestellt werden, daß ein Zusatz von Braunstein zunächst das gesamte FeO in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> überführt und erst dann zur Bildung von Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Veranlassung gibt. Die Bedeutung derartiger Untersuchungen für Färbungs- und Entfärbungsprobleme wurde diskutiert. —

O. Cosmann, Berlin: „Messung der Wärmeausdehnung fester Körper.“

Es wurde eine Apparatur zur Messung des thermischen Verhaltens der zahntechnisch wichtigen Einbettungsmassen beschrieben, in der die Wärmeausdehnung eines Prüfstabes auf eine Zeissche Meßuhr übertragen wird. Diese Apparatur erlaubt noch Ausdehnungen von 1  $\mu$  genau zu messen, wenn man vorher die Meßuhr unter Anwendung von Endmaßen geeicht hat. Der Vorteil der Methode besteht neben der geringen Beanspruchung an Raum und den niedrigen Anschaffungskosten in der Tatsache, daß die Genauigkeit im ganzen Meßbereiche von 10 mm stets gleichbleibt. An zahlreichen Meßergebnissen wird die Bedeutung der Methode für wichtige Silicatprobleme erläutert<sup>1)</sup>. —

W. Büssem, Berlin: „Über röntgenographische Methoden zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten von kristallinen Stoffen<sup>2)</sup>.“ —

<sup>1)</sup> Inzwischen ausführlich erschienen: Chem. Fabrik 7, 445 [1934].

<sup>2)</sup> Vgl. Referat über denselben Vortrag, diese Ztschr. 47, 750 [1934].

H. Salinang, Aachen: „Messungen der Wärmeleitfähigkeit feuerfester Stoffe bis zu Temperaturen von 1400°“ (gemeinsam mit H. Frank).

Der Mangel an einer brauchbaren Methode, die Wärmeleitfähigkeit feuerfester Stoffe in dem technisch besonders interessierenden Gebiet oberhalb 1000° zu bestimmen, hat dazu geführt, eine Apparatur zu entwickeln, die derartige Messungen ermöglicht. Nach einer genauen Beschreibung dieser Apparatur wurde zunächst die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Typen von feuerfesten Steinen besprochen. Während bei Schamottesteinen oberhalb 1000° keine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit mehr beobachtet werden kann, zeigen Silicasteine auch darüber hinaus einen weiteren Anstieg. Magnesitsteine, die bei Zimmertemperatur eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzen, zeigen bis 1300° ein starkes Abfallen der Wärmeleitfähigkeit, wie es uns von den Metallen her bekannt ist. Sehr interessant sind die Ergebnisse an Sillimanitsteinen von verschiedener Porosität. Bei hohen Temperaturen gleicht sich die bei niedrigen Temperaturen sehr verschiedene Wärmeleitfähigkeit wieder aus, da durch Strahlung in den Porenräumen bei hohen Temperaturen eine stärkere Übertragung erfolgt. Vortr. gibt an, daß es im Anschluß an solche Messungen möglich ist, auch die Wärmeleitfähigkeit bis 1000° nunmehr zu höheren Temperaturen zu extrapolieren, da nun einmal die Kurven für typische Steine bekannt sind. —

Direktor Tuschhoff und Ingenieur T. Westberg, Höganäs: „Über eine neue Methode zur Bestimmung der Porosität am Schamottekorn und über die praktischen Ergebnisse mit dieser Porositätsmethode.“<sup>3)</sup>

Die Unvollkommenheit der älteren Methoden und das dringende Bedürfnis nach einer raschen und zuverlässigen Bestimmung der offenen und geschlossenen Poren hat zur Ausarbeitung der Höganäs-Methode geführt, die im Prinzip darauf beruht, daß mit den Schamottekörnern folgende Operationen vorgenommen werden: Die Körner werden im Vakuum oder durch Kochen im Autoklaven mit Wasser gesättigt und durch Naßsiebung von Anteilen unter 1 mm befreit. Es folgt sodann eine Wägung der Körnung in Wasser und eine solche der von anhaftendem Wasser befreiten Körnung in Tetrachlorkohlentstoff. Das oberflächlich anhaftende Wasser wird durch einen Waschprozeß mit Äther-Alkohol-Gemisch entfernt. Aus dem Gewicht der untersuchten Körner nach völligem Trocknen wird die Einwaage bestimmt. An Hand einfacher Formeln lassen sich auf Grund der beschriebenen Operationen nunmehr die Porositätsgrade leicht bestimmen. Die Genauigkeit und die Anwendungsgebiete dieser Methode werden diskutiert und durch zahlreiches Tabellenmaterial belegt. —

<sup>3)</sup> Erscheint demnächst ausführlich in der Chem. Fabrik.