Chemische Umschau

auf dem Gebiete der Fette, Oele, Wachse und Harze

(früher: Chemische Revue über die Fett- und Harz-Industrie).

Zentral-Organ für die Industrien der Speise- u. der technischen Fette u. Oele, der Mineralöle u. Schmiermittel, des Stearins u. Glycerins, der Kerzen, der Seifen, der Firnisse u. Lacke. Organ der wissenschaftlichen Zentralstelle für Oel- u. Fettforschung (e.V.) Berlin.

Erscheint monatlich zweimal. Deutsche Postzeitungsliste 1555.

Bezugspreis M. 48.— für das Jahr. Berechnung für das Ausland nach besonderem Tarif.

Alle die Schriftleitung betreffenden Mitteilungen an Dr. W. Fahrion, Feuerbach-Stuttgart, alle den Bezug und die Anzeigen betreffenden Zuschriften an den Verlag der Chemischen Umschau, Stuttgart, Postfach 40, erbeten. Nachdruck nur mit Genehmigung der Schriftleitung gestattet.

XXVIII. Jahrgang.

Stuttgart, zweites Oktoberheft 1921.

Heft 20.

Die Rückstände der Holzteerdestillation.

Von Prof. Dr. J. Marcusson und Dr. M. P. Picard.

Die bei der trockenen Destillation des Holzes erhältlichen Teere finden zum Teil als solche Verwendung; so dient z. B. Nadelholzteer unmittelbar als Schiffsanstrich, zum Teeren von Tauen, Seilen usw. Vielfach wird aber auch eine erneute Destillation vorgenommen. Man gewinnt dabei aus Buchenholzteer Kreosot, aus Nadelholzteer das wertvolle Kienöl. Im Destillationsrückstände hinterbleiben grosse Mengen Pech, die als Asphalterersatz Verwendung finden. Ueber ihre Zusammensetzung war bis vor kurzem nur sehr wenig bekannt. Von Donath und Margosches¹⁾ war festgestellt, dass sich Holzteerpeche von allen übrigen Pechen durch ihre Schwerlöslichkeit im Tetrachlorkohlensstoff unterscheiden. Diese Beobachtung kann sich aber nur auf sehr weit abgetriebene Proben beziehen, da sich die Mehrzahl der von uns untersuchten weichen und mittelharten Holzteerpeche löste. Man wusste ferner, dass die Rückstände der Holzteerdestillation meist noch Phenole enthalten und demzufolge die Graefesche Diazobenzolchloridreaktion geben, dass ausserdem im Kienteerpech Harzsäuren vorkommen, welche sich durch beträchtliche Säurezahl und positiven Ausfall der Morawskischen Reaktion mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure zu erkennen geben. Nachdem inzwischen von uns die Zusammensetzung der Holzteere aufgeklärt ist²⁾, erschien es aussichtsvoll, auch in die Zusammensetzung der Holzteer-

peche tiefer einzudringen. Die Holzteere hatten sich als ein wechselvolles Gemisch von unverseifbarem Oel, Oxysäuren und deren Anhydriden, Harzsäuren, Fettsäuren und Phenolen erwiesen. Der chemische Aufbau der beiden wichtigsten Holzteere, Buchenholz- und Kienteer, geht aus der nachfolgenden Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1.

Zusammensetzung von Buchenholz- und Kienteer.

Art des Teeres	Unverseifbares %	Anhydride von Oxysäuren %	Oxysäuren		Harzsäuren %	Fettsäuren %	Phenole %
			ätherunlöslich %	ätherlöslich %			
Buchenholzteer	18	9,5	33,3	19	7,7	3,2	9,3
Kienteer	53,5	0	14		17	6	9,5

Das im Anschluss an die Holzteeruntersuchung für die Pech angewandte Prüfungsverfahren war folgendes: Die Proben wurden mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge verseift, unlöslich bleibende Anteile (Teerharze) abgetrennt und ausgewaschen. Aus der alkoholischen Lösung wurde nach Spitz und Hönig das Unverseifbare ausgeschüttelt, dann wurde eingedampft, mit Wasser aufgenommen und angesäuert. Die ausfallenden Säuren waren zum Teil in Aether unlöslich, dunkelbraun gefärbt und bestanden aus Anhydriden von Oxysäuren. Das Aetherlösliche konnte durch Benzin zerlegt werden. Benzinunlöslich verblieben Oxysäuren, die im Gegen-

¹⁾ Chem. Ind. 1904, 224.

²⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 34, 203 (1921).

satz zu den ätherunlöslichen Anhydriden in Alkohol leicht löslich werden. Der benzinlösliche Rest enthielt ein Gemisch von Phenolen, Fett- und Harzsäuren. Die Phenole wurden durch Behandeln mit heisser Soda-lösung abgetrennt. In dieser lösten sich Fett- und Harzsäuren als Salze auf, die unange-griffenen Phenole wurden mit Aether ausge-zogen. Harz- und Fettsäuren wurden nach Twitchell getrennt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammen-gestellt.

Tabelle 2.

Zusammensetzung von Holzteerrückständen.

Material	Kon-sistenz	Neu-trale Teer-barze %	Un-verself-bares %	Phenole %	Oxy-säuren und An-hydride %	Harz-säuren %	Fett-säuren %	Mineral-stoffe %
Buchen-holz-teerpech	spröde, leicht pulveri-sierbar	14	6	1,5	77	0	1,5	—
Kienteer-pech	mittelhart, pechartig	1,5	19,7	8	31,8	35,2	2,8	1

Bemerkenswert ist der hohe Gehalt des Buchenholzteerpechs an Oxysäuren und deren

Anhydriden (77%). Diese bedingen im we-sentlichen den Pechcharakter. Im Kienteer-pech sind dagegen neben Oxysäuren (31,8%) erhebliche Mengen Harzsäuren (35%) und fast 20% Unverselfbares enthalten. Das Kienteer-pech war in absol. Alkohol grösstenteils lös-lich, dagegen löste sich das Buchenholzteer-pech weder in Alkohol, noch in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff. Es machte äusserlich den Eindruck, als ob bereits Verkokung ein-getreten wäre. Erst die Behandlung mit heisser alkoholischer Lauge, bei der sich der grösste Teil löste, gab einen Einblick in den wahren Charakter des Materials.

Auf Grund vorstehender Ergebnisse lassen sich die Rückstände der Holzteerdestillation, mögen sie nun aus Laubholz- oder Kienteer gewonnen sein, infolge ihres hohen Gehalts an Oxysäuren von allen anderen Kunstasphal-ten mit Sicherheit unterscheiden; zwar ent-halten auch Fettpeche erhebliche Mengen von Oxysäuren, diese zeigen aber anderen Cha-rakter, ausserdem fehlen den Fettdestillations-rückständen die für Holzteerpeche charakte-ristischen Phenole.

BERICHTE.

A. Theorie.

Glyzeride des Gänsefettes. Bömer und Merten (vgl. Z. angew. Chem. S. 515) fanden im Gänsefett ausschliesslich Palmitin-, Stearin- und Oelsäure, Mar-garinsäure (vgl. Klimont und Meyer, diese Z. 1915, 42) ist nicht vorhanden. Durch fraktionierte Lösung konnte Palmitodistearin in geringer Menge und ferner Dipalmitostearin isoliert wer-den. Die flüssigen Glyzeride bestehen vorwiegend aus Triolein und Palmitodiolein, daneben findet sich etwas Stearodiolein. Vgl. Amberger und Bromig, diese Z. H. 18 S. 233.

Die Fettsäuren des Erdnußöls (Jamieson, Baughman und Brauns, J. Amer. Chem. Soc. 43, 1372). Die Verf. untersuchten eingehend zwei selbst gepresste, nicht raffinierte amerikanische Erdnußöle, aus Samen, die in Karolina bzw. Virginia gewachsen waren (J. Z. nach Hanus 90,1 bzw. 94,8). Die ungesättigten Fett-säuren wurden in Form der Bromide, die gesättigten durch fraktionierte Vakuumdestillation der Methyl-ester getrennt. Hypogaeasäure, $C_{16}H_{32}O_2$, konnte auch nicht in Spuren gefunden werden, trotzdem u. a. auch genau nach den Angaben von Schröder (Ann. Chem. 1867, 143, 22), sowie von Gössmann und Scheven (Ann. Chem. 1855, 94, 230) und Caldwell und Gössmann (Ann. Chem. 1856, 99, 305) gearbeitet wurde. Auch Linolensäure war nicht vorhanden, sondern nur Oel- und Linolsäure. Von gesättigten Fettsäuren wurde Myristinsäure nicht gefunden, Behen-

säure erschien wahrscheinlich, doch konnte ihre Ab-wesenheit nachgewiesen werden. Insgesamt wurden, nach Umrechnung der Fettsäuren auf die Glyzeride, folgende Gehalte gefunden (in %)

	A	B
Oelsäure	52,9	60,6
Linolsäure	24,7	21,6
Palmitinsäure	3,2	6,3
Stearinsäure	6,2	4,9
Arachinsäure	4,0	3,3
Lignozerinsäure	3,1	2,6
Unvers.	0,2	0,3

Diese Resultate weichen von denjenigen von Heiduschka und Felser (diese Z. 1920, 4) einiger-massen ab.

Oel des Sturmvogels (Mutton-bird, *Aestrelata lessoni*). Dieser Vogel ist auf den Inseln bei Tasmanien und Neuseeland heimisch. Wenn er gereizt wird, spritzt er aus seinen Nasenlöchern mit ziemlicher Kraft ein in seinem Magen enthaltenes Oel, das ausserdem auch als Nahrung für die jungen Vögel dienen soll. Dieses Oel wurde von C. L. Carter (J. Soc. Chem. Ind. 40, 220) näher untersucht und als dem Spermazetöl sehr ähnlich befunden. Es enthält 38,4% Zetyl-alkohol, Smp. 31–31,5°, Smp. des Azetats 18,5°. Von den Fettsäuren sind nur 3,3% fest, die flüssigen bestehen hauptsächlich aus Oelsäure, müssen aber, wie aus der J. Z. 178 und der positiven Hexabromid-reaktion hervorgeht, auch stärker ungesättigte Fett säuren enthalten. Durch Pankreatin wird das Oe