

118. Iw. Levinstein: Beiträge zur Kenntniss der englischen und schottischen Theerxylole.

(Eingegangen am 29. Februar.)

Es scheint die allgemeine Ansicht verbreitet zu sein, dass die englischen Theerxylole kein Orthoxylole enthalten. So findet man in Miller's Handbuch [Ausgabe 1880, p. 285] über Xylole vom Steinkohlentheer: Der zwischen 136—140° siedende Antheil enthält Meta- und Paraxylole in wechselnden Verhältnissen, besteht aber hauptsächlich aus Metaxylole. Einer der Herausgeber dieses Werkes, Hr. Prof. Armstrong, sagte in einem Briefe, der in jüngster Zeit von der Manchester-Section der Society of Chemical Industry verlesen wurde, dass er fast nie Orthoxylole in englischen lightoils gefunden habe. Eine jahrelange Beschäftigung mit diesen Kohlenwasserstoffen und eine genaue Untersuchung der verschiedensten schottischen und englischen Rohxylole haben mich indessen gelehrt, dass in allen, die mir unter die Hände kamen, Orthoxylole vorhanden war, und ich theile weiter unten das Resultat einiger quantitativen Untersuchungen mit.

Zur Ausführung der Bestimmungen bediente ich mich einer Combination der Methoden von Tawildarow resp. Brückner und Jacobsen. Die beiden ersten haben nachgewiesen, dass wenn ein Gemenge der drei isomeren Xylole mit verdünnter Salpetersäure oxydirt wird, nur Para- und Orthoxylole in die entsprechenden Toluylsäuren verwandelt werden, während Metaxylole unangegriffen bleibt. Jacobsen hingegen zeigte, dass beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure nur Meta- und Orthoxylole Sulfosäuren bilden, während Paraxylole nicht angegriffen wird. Ausser diesen 3 aromatischen Kohlenwasserstoffen sind jedoch auch stets Fettkohlenwasserstoffe in dem Rohxylole zugegen, die den beiden genannten Agentien widerstehen und deren Bestimmung ebenfalls ausgeführt wurde.

Ich verfuhr in folgender Weise: 100 ccm des zu untersuchenden Xyloles wurden in einem Kolben mit 40 ccm Salpetersäure, spezifisches Gewicht 1,4, die mit 60 ccm Wasser verdünnt ist, eine halbe bis eine Stunde unter fortwährendem Umschütteln gekocht; das beste Kriterium, dass die Zerstörung des Para- und Orthoxyloles vollendet ist, erblickt man darin, dass keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Die Säure wird durch einen Scheidetrichter abgelassen, der Kohlenwasserstoff mit Natronlauge gewaschen und mit Dampf übergetrieben. Das Destillat besteht aus Metaxylole und Fettkohlenwasserstoffen. Es wird

gemessen und mit $1\frac{1}{2}$ Volumen concentrirter Schwefelsäure etwa $\frac{1}{2}$ Stunde durchgeschüttelt, wodurch Metaxylyl in eine Sulfosäure verwandelt wird. Das ungelöst bleibende sind Fettkohlenwasserstoffe. In dieser Weise sind Metaxylyl und die Fettkohlenwasserstoffe hinreichend genau bestimmt.

Bestimmung des Paraxylyls.

100 ccm des Rohxylyls werden mit 120 ccm concentrirter Schwefelsäure eine halbe Stunde gut durchgeschüttelt¹⁾ und Ortho- und Metaxylyl als Sulfosäure in Lösung gebracht; die Schwefelsäure wird entfernt, das Gemisch des Paraxylyls und der Fettkohlenwasserstoffe gemessen und dann mit einem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure von 20 pCt. Anhydridgehalt behandelt. Paraxylyl wird gelöst, und es bleiben die Fettkohlenwasserstoffe zurück; die Differenz zwischen diesen und dem vorher angewandten Volumen ergeben das Paraxylyl²⁾.

Bestimmt sind nur Meta-, Paraxylyl und die Fettkohlenwasserstoffe. Zieht man die Summe dieser von den angewandten 100 ccm Rohxylyl ab, so erhält man den Procentgehalt an Orthoxylyl.

Es ist einleuchtend, dass wenn man ein sehr unreines Rohprodukt hat, die Bestimmung des Orthoxylyls eine ungenaue sein muss. Toluol, Aethylbenzol, Cumol etc. sind gegen Salpetersäure und Schwefelsäure nicht widerstandsfähig. Der Siedepunkt der Rohnaphta giebt indessen immer schon einen guten Anhaltspunkt, ob Toluol zugegen ist. Um ganz sicher zu gehen, ist es indessen rätlich, die Sulfosäuren des Ortho- und Metaxylyls in ihre Natronsalze zu verwandeln und dieselben durch Krystallisation zu trennen. Das Orthosalz krystallisirt nach Jacobsen zuerst in grossen Prismen, während das Metasalz leicht lösliche, mikroskopische Schuppen bildet, so dass eine Trennung sehr leicht ist. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Angaben sind auf diese Methode basirt.

¹⁾ Man muss sich selbstverständlich überzeugen, dass, nachdem die Schwefelsäure entfernt ist, neu hinzugefügte nichts mehr löst; bleibt sie farblos, so ist die Reaktion zu Ende.

²⁾ Wünscht man reines Paraxylyl zu erhalten und scheut den Umweg durch die Sulfosäure, so kann ich folgende Methode als sehr geeignet empfehlen: Das Gemisch von Paraffinen und Paraxylyl wird mit Dampf destillirt; die erst übergehenden Antheile bestehen aus fast reinem Paraxylyl. Man bringt diese in einem Kältegemisch zum Erstarren, saugt ab und destillirt die Krystalle. Das unter 138° übergehende ist reines Paraxylyl.

	Ursprung	Spec. Gew. 19° C.	Siedepunkt. Thermometer in Flüssigkeit	Meta-xylol	Para-xylol	Ortho-xylol	Fett-Kohlenwasserstoffe
1.	Englisch	0.8629	134—140	87	6	4	3
2.	»	—	140—143	87	4	6	3
3.	»	—	141—145	83	5	7	5
4.	»	0.866	138—141	79	3	15	3
5.	Schottisch	0.8574	134—140	72	8	12	8
6.	»	—	139—141	70	5	15	10
7.	Mischung von Englisch und Schottisch	0.8605	134—141	81	10	3	6
8.	»	—	136—142	86	6	4	4
9.	»	0.8613	136—141	86	6	2	6
10.	»	—	140—141	86	3	5	6
11.	»	0.8600	136—142	85	6	3	6
12.	Gasxylol	—	138—144	47	8	13 ungefähr	26

Die Fettkohlenwasserstoffe sieden zwischen 145—151° und haben das spec. Gew. 0.7407.

Beim Betrachten der obigen Tabelle sieht man sofort, dass der Siedepunkt kein Kriterium für die Reinheit des Produktes ist. No. 10 war als reines Metaxylol bezogen und mit dem doppelten Preise bezahlt worden. Die Analyse ergab indessen keine Vorzüge vor solchen Produkten, die innerhalb 7 Graden destillirten. Da nun Contrakte gewöhnlich nur nach dem Siedepunkte abgeschlossen werden, so halte ich es für nützlich, die Aufmerksamkeit meiner technischen Fachgenossen darauf hinzulenken, dass nur eine genaue Untersuchung Aufschluss über den Werth der Rohxylole geben kann. Ich habe ferner gefunden, dass die oben beschriebenen Methoden, selbst wenn die Bestimmung des Orthoxylols als sulfosaures Natron vernachlässigt wird, hinreichend genaue Resultate ergaben, um sich über den Werth der Rohxylole vollkommen orientiren zu können, so dass ich dieselben sowohl wegen der Schnelligkeit der Ausführung als auch der guten Resultate aufs beste empfehlen kann.

Manchester, 25. Februar 1884.