

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1891. Heft 4.

## Paraffin und Bitumen des Braunkohlentheers.

Von

Edgar von Boyen.

Das Fehlen einer einfachen und genauen Methode zur Bestimmung des krystallinischen Paraffins muss noch immer als eine bedauerliche Lücke in der Analyse gelten. Die Schwierigkeiten einer solchen Bestimmung, welche jedem, der in die Lage kam, den Paraffingehalt einer Lösung feststellen zu wollen, genügend bekannt sind, bestehen namentlich in der leichten Löslichkeit des Paraffins in Mineralölen, in der Indifferenz des Paraffins wie des Gemisches gegen chemische Reagentien und in der Zersetzbarkeit desselben durch Destillation. Erschwert wird eine derartige Trennung durch die verschiedene Deutung, welche das Wort „Paraffin“ erfährt. Ich schliesse mich der von Scheithauer<sup>1)</sup> vertretenen Ansicht an, nach welcher derselbe unter „Paraffin“ reine krystallinische Kohlenwasserstoffe versteht, also Körper, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen und der Reihe  $C_nH_{2n+2}$  oder mindestens der  $C_nH_{2n}$  angehören.

Die von Zaloziecki vorgeschlagene Fällungsmethode des Paraffins durch eine Mischung von Amyl- und Äthylalkohol (d. Z. 1888, 192) ist zwar nicht dazu angethan, Paraffin im Sinne von Scheithauer zu bestimmen, aber sie gibt uns den Gehalt an festen Körpern, gleichviel ob dieselben krystallinisch oder amorph sind, in einer Mischung von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen an, und dieses ist für viele Fälle von Werth.

Schumann<sup>2)</sup> versuchte die Frage der Paraffinbildung bei der Destillation von Cylindertheeren zu lösen dadurch, dass er auf Grund der Zaloziecki'schen Methode Cylindertheer analysirte, welcher in der Schwei-

lerei der Grube Concordia bei Nachterstedt gewonnen war. Er kam zu dem Ergebniss, dass mit der Sicherheit, welche die Z.'sche Methode zu bieten vermochte, eine Bildung von Paraffin bei der Destillation des Cylindertheers nicht nachgewiesen werden konnte.

Scheithauer (a. a. O.), die Beantwortung der gleichen Frage erstrebend, war es ebenfalls nicht möglich, im Theer, welchem die festen Körper bei  $0^{\circ}$  entzogen waren, durch Destillation Paraffin zu erzeugen, auch gelang es ihm nicht, nach Z.'s Angabe „Asphalten“ aus dem Niederschlag des Theers zu isoliren.

Ich habe nun verschiedene Cylindertheere auf Grund der Z.'schen Methode untersucht und bin zu dem Ergebniss gekommen, dass sämmtliche von den untersuchten Theeren neben Paraffin mehr oder weniger des unveränderten Bitumens der Braunkohle enthielten, welches im Braunkohlentheer die gleiche Rolle spielt, wie das sogenannte „Asphalten“ im Petroleum nach Zaloziecki. (Vgl. d. Z. 1888, 261 u. 318.) Bevor ich zur Untersuchung der Theere schritt, handelte es sich zunächst darum, die Z.'sche Methode speciell für den Braunkohlentheer anzupassen. Ich nahm an, dass dasjenige Mischungsverhältniss zwischen Theer, Amyl- und Äthylalkohol das beste wäre, welches das grösste Gewicht an gefällter fester Substanz ergab. Ich bin auch jetzt dieser Ansicht, nur darf man nicht so wenig Amylalkohol anwenden, dass sich auf Zusatz des Äthylalkohols vor der Krystallisation Theertröpfchen abscheiden, wodurch zugleich mit den festen Körpern Öle mitgerissen würden.

Zu diesbezüglichen Vorversuchen bediente ich mich eines Cylindertheers von Altscherben, welcher 13,3 Proc. Rohparaffin (Smp.  $51^{\circ}$ ) durch die Destillationsanalyse ergeben hatte. Für alle Versuche wurden 10 g Theer verwendet, welcher in einem kleinen Kolben in Amylalkohol (sp. G. 0,837 bei  $17,5^{\circ}$ ) gelöst und dann mit fast absolutem heissen Äthylalkohol versetzt wurde. Die Mischung von Amyl- und Äthylalkohol wurde geändert. Bezüglich der Krystallisationsdauer ergab sich, dass es gleichgültig war, ob dieselbe einen oder fünf Tage währe. Die Temperatur war die zeitige atmosphä-

<sup>1)</sup> Jahresbericht des Techniker-Vereins der sächsisch-thüringischen Mineralölindustrie 1889; Fischer's Jahressb. 1890 S. 74.

<sup>2)</sup> Jahresbericht des Techniker-Vereins der sächsisch-thüringischen Mineralölindustrie 1889; Fischer's Jahressb. 1890 S. 70.

rische  $+ 2^{\circ}$  und  $+ 5^{\circ}$ . Auch dieser Unterschied übte keinen Einfluss auf die Ausbeute an festen Körpern. Den entscheidendsten Einfluss auf dieselbe übte das Verhältniss des Amyl- zum Äthylalkohol, und das des Alkoholgemisches zur angewandten Theermenge aus. Zaloziecki empfiehlt, den abgesaugten Niederschlag sammt Filter in einen Extraktionsapparat zu bringen und auszuwaschen. Ich habe dieses Verfahren dahin geändert, dass ich den Niederschlag auf ein bei  $120^{\circ}$  getrocknetes und gewogenes Filter brachte, absaugen liess und nicht mit Alkohol nachwusch; sehr stark presste, den kleinen Presskuchen sammt Filter in Stücke zerschnitt, bei  $120^{\circ}$  bis zum annähernd constanten Gewicht trocknete, wog und vom Resultat das Gewicht des Filters abzog. Von einer absoluten Genauigkeit kann weder bei diesem Verfahren noch bei dem von Zaloziecki angegebenen die Rede sein, doch glaube ich, dass die relativen Werthe, welche man erhält, annähernd genaue sind und für den Vergleich vollständig genügen. Je 10 g Altscherbener Theer ergaben bei  $5^{\circ}$  und eintägiger Krystallisierungsdauer:

No.	Amyl- Alkohol g	Äthyl- Alkohol g	Feste Körper in Proc.	Schmelz- punkt	Bemerkung
1	40	40	20,7	53°	Ausscheidung v. Tröpfchen
2	40	80	22,2	53°	
3	40	120	21,3	53°	
4	35	80	22,2	53°	Ausscheidung v. Tröpfchen
5	35	100	22,0	53°	
6	35	120	22,1	53°	

Demnach wäre das beste Mischungsverhältniss für den Theer von Altscherben wie aus No. 2 ersichtlich, welches bei der 4fachen Menge Amyl- und der 8fachen Menge Äthylalkohol ohne Absonderung von Tröpfchen 22,2 Proc. an fällbaren, festen Stoffen ergab. Da nun der Theer von Altscherben bekanntlich zu den an Paraffin armen Theeren gehört, so blieb nun noch

übrig, die Methode auf einen paraffinreichen Theer zu prüfen. Hierzu bediente ich mich einer Theerprobe aus Teutschenthal, welche 22,6 Proc. Rohparaffin durch die Destillationsanalyse ergeben hatte. Da die Lösung dieses Theers in 40 g Amylalkohol auf Zusatz von Äthylalkohol eine reichliche Ausscheidung von Tropfen ergab, wurden die Versuche in gleicher Weise mit 50 und 45 g Amylalkohol und 10 g Teutschenthaler Theer ausgeführt:

No.	Amyl- Alkohol g	Äthyl- Alkohol g	Feste Körper in Proc.	Schmelz- punkt
1	50	80	30,9	53°
2	50	120	31,7	53°
3	45	80	31,6	53°
4	45	120	31,8	53°

Das günstigste Mischungsverhältniss wäre hier No. 4. Da nun die anderen zur Untersuchung gelangenden Theere bezüglich ihres Paraffingehaltes zwischen diesen beiden liegen, so musste sich das geeignete Mischungsverhältniss für jeden Theer ergeben, wenn man ihn einmal nach No. 2 des Schemas Altscherben und nochmals nach No. 4 des Schemas Teutschenthal analysirte. Die erhaltene höchste Zahl war dann als die richtige anzunehmen. Hierbei ergaben sich untenstehende Zahlen.

Aus diesen Zahlen ergibt sich nun, dass die Differenz zwischen festen Körpern, welche durch die Fällungsanalyse erhalten wurden, und dem durch die Destillationsanalyse erhaltenen Rohparaffin keine regelmässige ist. So ergibt z. B. Nietleben und Reussen annähernd gleich viel Rohparaffin durch die Destillationsanalyse, während die Fällungsanalyse bei Nietleben 3,1 Proc. mehr feste Körper als bei Reussen ergibt.

Hollsteitz und Reussen dagegen stimmen wieder in der Fällungsanalyse überein und gehen in der Destillationsanalyse auseinander. Der paraffinarme Theer Hollsteitz weist fast

Bezeichnung des Theers	No.	Äthyl- Alkohol g	Amyl- Alkohol g	Feste Körper in Proc.	Rohparaffin durch Destillation in Proc.	Differenz in Proc.	Berechnetes Bitumen im Theer	Berechnetes Paraffin im Theer
Nietleben I	1	40	80	20,3				
II	2	45	120	19,7	14,4	5,9	7,4	13,0
Altscherben I	3	40	80	21,6				
II	4	45	120	21,1	14,1	7,5	9,4	12,2
Teutschenthal I	5	40	80	25,6				
II	6	45	120	25,7	19,1	6,6	8,3	17,3
Hollsteitz I	7	40	80	17,6				
II	8	45	120	17,9	11,5	6,4	8,0	9,9
Näthern I	9	40	80	19,7				
II	10	45	120	19,7	14,9	4,8	6,0	13,7
Aue I	11	40	80	25,4				
II	12	45	120	25,4	17,5	7,9	9,9	15,5
Reussen I	13	40	80	17,2				
II	14	45	120	17,2	14,3	2,9	3,6	13,6

die gleiche Differenz wie der paraffinreiche Theer Teutschenthal auf.

Die durch das Alkoholgemisch abgeschiedenen festen Körper waren theilweise zweifellos krystallinischer Natur. In diesen wie glänzende Schüppchen ausschenden Krystallen befanden sich indessen noch unregelmässige, gelbbraune, structurlose Theilchen, was Scheithauer ebenfalls bemerkt hat. Wurde nun der Niederschlag auf das Filter gebracht, abgesaugt und dann in einer Schraubenpresse stark gepresst, so verwandelten sich die ursprünglich hellen Krystalle in einen dünnen biegsamen Kuchen von brauner Farbe, welcher so fest in dem Filterpapier klebte, dass er nicht mehr herausgeschält werden konnte. Ich zerschnitt ihn in Folge dessen sammt dem Papier in kleine Schnitzel, welche ich in einem Porzellantiegel bis zum constanten Gewicht bei 120° trocknete. Hierbei war, wie schon bemerkt, auch nur ein annähernd constantes Gewicht zu erhalten und auch erst nach 12 stündigem Erhitzen.

Wenn nun auch bis jetzt keine für die Analyse brauchbare Trennung des Paraffins vom Bitumen zu ermöglichen war, so gab die Differenz dennoch einen Hinweis, wie weit im Theer die Umwandlung des Bitumens der Kohle in Paraffin stattgefunden hatte. Dass der durch das Alkoholgemisch erhaltene Niederschlag nicht allein aus Paraffin bestehen konnte, war augenscheinlich, auch ist eine derartige starke Zersetzung reinen Paraffins bei einmaliger Destillation unter atmosphärischem Druck wohl niemals, wie aus der Tabelle ersichtlich, beobachtet worden.

Das Bitumen der Braunkohle, welches man am reinsten erhält, wenn man den Pyropissit mit Amylalkohol extrahirt, die Lösung mit Äthylalkohol fällt und den gelben Niederschlag mehrmals aus einem Gemenge von Amyl- und Äthylalkohol umkrystallisiert, stellt in fein vertheiltem Zustand ein grau-weisses amorphes Pulver dar, welches bei etwa 90° zu einer dem rohen Schellack ähnlichen Masse schmilzt. Dasselbe ist wohl zweifellos eine Harzsäure, welche sich in kohlensauren und kaustischen Alkalien löst und schleimige, in Wasser leicht lösliche Salze bildet, die nicht krystallisiren, sondern zu einer hornartigen braunen Masse eintrocknen. Diese Harzsäure erhält man auch, wenn man den Pyropissit mit conc. Salpetersäure oder mit Salpeter und verdünnter Schwefelsäure kocht als bröcklige, wachsähnliche Masse, die nach der Entwässerung gleiche Eigenschaft, wie die durch Amylalkohol ausgelaugte Säure

zeigt. Die Salpetersäure zerstört die Holz- und Humussubstanz der Kohle, während die Harzsäure der Oxydation energischen Widerstand leistet. Dieses Harz löst sich in allen aus der Braunkohle erhaltenen Ölen sehr leicht, auch schmilzt es leicht mit dem Paraffin zusammen, verfärbt dasselbe, erstarrt zu einer homogenen Masse, welche spröder ist und ein geringeres Krystallisationsvermögen als reines Paraffin zeigt. Der Schmelzpunkt des Paraffins wird durch dasselbe erhöht.

Während nun diese Harzsäure für sich allein durch conc. Schwefelsäure leicht zu einer wasserlöslichen Sulfosäure gelöst wird, welche ebenfalls Alkalosalze bildet, die nicht krystallisiert erhalten werden können, wirkt Schwefelsäure auf eine Mischung von Bitumen und Paraffin nur unvollkommen ein. Es gelingt nicht, die letzten Reste der Harzsäure durch Schwefelsäure zu zerstören oder auszuschütteln, es bleibt vielmehr stets ein kleiner Theil derselben mit dem Paraffin verbunden, welcher Farbe und Krystallisationsvermögen des letzteren merklich beeinflusst. Auch durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln gelingt es nicht, das Paraffin auf die ursprüngliche Qualität zurückzuführen. Ähnliche Eigenthümlichkeit zeigt die Harzsäure gegen Alkalien. Für sich allein löst sie sich leicht in einer verdünnten kochenden Sodalösung, wogegen sie in einem Gemenge von Mineralölen oder Paraffin fast garnicht von der Sodalösung aufgenommen wird. Auch Natronlauge löst sie in der Mischung nur schwierig; ist aber in der letzteren Kreosot enthalten, so geht sie zum grössten Theil in das Kreosotnatron hinein, aber auch hier leider nicht quantitativ. Es bleibt wiederum ein unveränderter kleiner Theil derselben im Paraffin, welcher genügt, um dasselbe in der Qualität merklich herabzusetzen. — Ganz analoge Beobachtungen lassen sich bei der Mehrzahl der Cylindertheere anstellen.

Jeder bis jetzt mir vorgekommene Cylindertheer besteht aus Öl, Paraffin und Bitumen. Kühlte man den Theer ab, so scheidet sich Paraffin und Bitumen zugleich in mehr oder minder krystallinischer Form ab. Ist dann nach dem Pressen das Pressöl paraffinfrei geworden, so muss es auch frei von Bitumen sein, wie Schumann und Scheithauer übereinstimmend bestätigen, kann also durch Destillation kein Paraffin bilden, denn der Paraffinbildner im Braunkohlentheer ist eben ausschliesslich das Bitumen. Bestimmt man nun das Paraffin aus den Destillationsproducten eines Cylindertheers, so

wird man stets weniger Paraffin als feste Körper durch die Fällungsanalyse beim nichtdestillirten Theer erhalten, weil das im Theer enthaltene Bitumen durch die Destillation in gleicher Weise, wie beim Schwellenprocess der Kohle in Wasser, Gas, Koks, Öl und Paraffin zerfällt, welches letztere ungefähr 20 Proc. vom Bitumen beträgt. Wir haben also ganz allgemein bei jeder Theerdestillation einen Verlust von 80 Proc. des im Theer enthaltenen Bitumens zu verzeichnen. Da nun aber die in der letzten Tabelle enthaltene Differenz die Verluste an festen Körpern repräsentirt, welche durch die Destillation in Form von Gas, Wasser Koks und Öl erhalten werden, so brauchen wir nur diese Zahl mit 100:80 zu multiplizieren, um das im Theer ursprünglich enthaltene Bitumen zu finden. Diese Zahl von derjenigen abgezogen, welche nach der Fällungsanalyse die im Theer gesammten festen Körper repräsentirt, ergibt das im Theer ursprünglich enthaltene Paraffin.

Selbstverständlich sind diese Zahlen nur annähernde und bedürfen einiger Correcturen. So z. B. erhält man bekanntlich nach der Destillation des Theers das ursprünglich in demselben enthaltene Paraffin nicht quantitativ wieder, sondern weniger, weil bekanntlich durch jede Destillation ein kleiner Theil an Paraffin Zersetzung erleidet. Dieser Verlust ist bei verschiedenen Paraffinsorten verschieden. Er ist grösser bei hochschmelzendem, kleiner bei niedrigschmelzendem Paraffin. — Trotzdem halte ich es für die Praxis von Wichtigkeit, einen Cylindertheer auf Grund der soeben erörterten Methode auf seinen annähernden Gehalt an Paraffin und Bitumen zu prüfen. Wie wichtig diese Beurtheilung in der Verarbeitung des Theers auf Paraffin ist, soll die in Weiterem folgende kritische Zusammenstellung verschiedener üblicher Arbeitsmethoden lehren.

blick auf die verschiedenen Methoden der Gerbstoffbestimmung zu studiren. Es handelte sich in diesem Falle nur um die Löwenthal'sche und die gewichtsanalytische Methode.

Man konnte erwarten, dass die erstere Methode, welche doch auf einer Oxydation beruht, mehr in Mitleidenschaft gezogen ist als die andere. Es hat sich dies in der That auch in vielen Fällen bestätigt; nichtsdestoweniger gab es gewichtsanalytisch auch erhebliche Differenzen.

So zeigte es sich z. B. an der Fichtenrinde, wo die Erscheinung am auffallendsten auftritt, dass der Gerbstoffgehalt nach der Löwenthal'schen Methode von 6,65 Proc. auf 2,29 Proc. herabsank, somit auf  $\frac{1}{3}$ , während nach der gewichtsanalytischen Methode in diesem Falle der Gehalt von 9,27 Proc. auf 6,40 Proc. sank, also nur um nicht ganz  $\frac{1}{3}$ . Bemerkenswerth ist dabei, dass die Abnahme des Gerbstoffgehaltes nur bis zu einer gewissen Grenze vor sich geht, von da ab constant bleibt, und eine weitere Absorption von Sauerstoff nicht mehr stattzufinden scheint.

Dieser Grenzpunkt liegt im obigen Falle bei dem Gehalte von 2,29 Proc. Gerbstoff nach Löwenthal und 6,40 Proc. gewichtsanalytisch.

Die Abnahme des Gerbstoffgehaltes ist der Dauer der Einwirkung des Sauerstoffes proportional. Die Fichtenrinde, welche im frischen Zustande 6,65 Proc. (Löwenthal) und 9,27 Proc. (gewichtsanalytisch) Gerbstoff zeigte, ergab nach einwöchentlicher Einwirkung des Sauerstoffes auf das befeuchtete Material 4,12 bez. 8,30 Proc.; nach dem Zeitraum von 14 Tagen 2,35 bez. 6,40 Proc. und nach 4 Wochen 2,29 bez. 6,40 Proc., somit ist in den letzten Wochen eine Veränderung nicht mehr eingetreten.

Die Eichenrinde, in derselben Weise untersucht, zeigte keinerlei Veränderung, desgleichen das Quebrachoholz. Eichenholz dagegen zeigte eine geringe Abnahme.

Ich lasse hier eine Tabelle folgen, die alle meine Versuchsergebnisse übersichtlich zusammenfasst. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass die zur Analyse ausreichende Menge des Gerbmaterials in einem Erlenmeyer'schen Kolben gewogen wurde, hierauf mit Wasser befeuchtet soweit, dass es an allen Stellen damit benetzt war; dann wurde von Zeit zu Zeit Sauerstoff in den Kolben geleitet und verstöpselt stehen gelassen.

Diese interessante Erscheinung ist zweifelsohne auf eine Oxydation des Gerbstoffes zurückzuführen. Der Umstand, dass zu diesem Vorgange die Anwesenheit von Wasser

## Über die Veränderlichkeit des Gerbstoffgehaltes in einigen Gerbmaterialien.

Von

Dr. Rudolf Jahoda.

Viele Gerbmittel zeigen das eigenthümliche Verhalten, dass sie, im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, Sauerstoff absorbiren. Die Thatsache schien mir interessant genug, um sie an den gebräuchlichsten Gerbmaterien, und hauptsächlich in Hin-