

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1894. Heft 21.

## Untersuchung zweier Rohbenzole aus Koksofengasen.

Von

G. Lunge und H. v. Kéler.

Bekanntlich ist eine gründliche Umwälzung in den Verhältnissen des Benzolmarktes dadurch eingetreten, dass man seit einigen Jahren sich nicht mehr damit begnügt, bei der trockenen Destillation der Kohlen zum Behufe der Koksfabrikation auch den Theer (und das Ammoniak) nach den allbekannten Methoden der Leuchtgasfabrikation zu gewinnen, sondern dass man auch die nicht durch Kühlung und Waschen condensirbaren Gase, die früher nur zur Heizung der Koksöfen verwendet wurden, ihres Gehaltes an Benzol und verwandten Körpern beraubt. In dieser Beziehung hat die Koksfabrikation einen sehr grossen Vorsprung vor der Leuchtgasfabrikation. Es ist längst festgestellt, dass der weitaus grösste Theil des Benzols (im weiteren Sinne genommen) sich nicht mit dem Theer condensirt, sondern dem „Gase“ in Form von Dampf beigemischt bleibt (Lunge, Steinkohlentheer und Ammoniak, 3. Aufl. S. 28). Es ist aber ebenso bekannt, dass das Gas seine Leuchtkraft in allererster Linie gerade seinem Gehalt an Benzol verdankt, und dass man demnach durch Entziehung des Benzols das Gas unbrauchbar für Leuchtzwecke macht. Begreiflicherweise mussten also die früher angestellten Versuche, das Leuchtgas zur Benzolfabrikation heranzuziehen (vgl. Lunge a. a. O.) als unökonomisch scheitern. Um so rationeller muss es erscheinen, wenn man den nach Verdichtung von Theer und Ammoniak zurückbleibenden Gasen von der eigentlichen Koksfabrikation, die man gar nicht auf ihre Leuchtkraft, sondern nur auf ihre Heizkraft verwerthen will und kann, ihren Gehalt an Benzol entzieht, ehe man sie zur Heizung der Koksöfen, Dampfkessel u. s. w. benutzt — um so mehr, als bei rationellen Einrichtungen stets erheblich mehr Gas zur Verfügung steht, als man für die genannten Zwecke braucht (vgl. a. a. O. S. 50 und 52), und mithin die Abscheidung des Benzols in dieser Beziehung gar keinen fühlbaren Nachtheil herbeiführt.

Der Erste, der dies verwirklicht hat, scheint der Bahnbrecher auf dem Gebiete der rationellen Kohlendestillation, Carvès, selbst gewesen zu sein (Lunge a. a. O. S. 32 u. d. Z. 1890, 4). Aber ebenso wie die eben genannte Industrie weder in Frankreich, ihrem Ursprungslande, noch in England oder gar in Amerika, den grössten koksproducirenden Ländern, sondern in Deutschland zur Hauptentwicklung gelangt ist, ist es auch mit der Abscheidung des Benzols aus den Koksgasen geschehen. Jedenfalls gerade aus dem Grunde, weil hier kein neues Princip mehr eingeführt werden konnte, hat man die neue Industrie mit grossem Geheimniss umgeben — mit so grossem, dass Analysen dieser Benzole in der Litteratur bisher ganz fehlen, und dass es dem einen von uns, der naturgemäss hieran ein grosses wissenschaftlich-technisches Interesse nahm, Jahre lang nicht gelingen wollte, authentische Proben von unvermischten Koksgasbenzolen zur chemischen Untersuchung zu erhalten. Endlich gelang dies durch die freundliche Vermittelung des Herrn Rud. Rütgers in Berlin und des Directors der Rütgers'schen Fabrik in Schwientochlowicz, Herrn Fr. Zmerzlikar, und sei diesen Herren auch hier Dank für ihre Beihilfe abgestattet.

Wir erhielten aus dieser Quelle zwei ganz verschiedene Producte, das eine dargestellt durch Absorption (vermuthlich in schweren Steinkohlentheerölen), das andere durch Compression, und wir werden diese weiter unten als „Absorptionsbenzol“ und „Compressionsbenzol“ bezeichnen. Von jedem derselben standen etwa 10 Liter zur Verfügung und konnte daher die erste Fractionirung in dem ausgezeichnet arbeitenden, in seinen Leistungen einer Savalle-Colonne gleichkommenden grossen Kupferapparate von Claudon & Morin (Bull. Soc. chim. 1887, 48, 804) vorgenommen werden. Die weitere Fractionirung der Producte geschah mittels eines Linnemann'schen Apparates. Genauere Angaben hierüber, sowie über alle anderen Einzelheiten der Arbeit sind in Kéler's Dissertation (Zürich 1894) gemacht; hier geben wir nur einen kurzen Bericht über die zur Nachweisung und Bestimmung der einzelnen Körper angewendeten Methoden

und eine Zusammenfassung der Gesamtergebnisse der Analysen.

### 1. Absorptionsbenzol.

Klare, gelbe Flüssigkeit von unangenehmem Theergeruche. Spec. Gewicht bei  $16^{\circ} = 0,875$ . Beginn der Destillation  $18^{\circ}$ ; von da an gingen folgende Fractionen über (Gewichtsprocente):

bis $28^{\circ}$	0,01 Proc.	bis $89^{\circ}$	1,61 Proc.
- 31	0,02	- 91	1,08
- 34	0,07	- 93	0,84
- 40	0,17	- 95	0,72
- 50	0,15	- 97	1,00
- 60	0,50	- 98	0,54
- 70	1,62	- 100	1,27
- 75	4,31	- 105	0,78
- 77	4,92	- 106	1,14
- $79\frac{1}{2}$	43,19	- 108	0,90
- 81	6,50	- 111	6,14
- 82	7,46	- 112	1,27
- 83	4,09	- 140	1,00
- 85	4,40	- 150	0,78
- 87	1,80		

Destillationsverlust 1,5 Proc. Rückstand 0,62 Proc.

Von den kleineren Fractionen wurden für die weitere Verarbeitung immer mehrere vereinigt, was wegen ihrer geringen Menge ganz unvermeidlich war. Die ersten Fractionen enthielten, aus der ungemein starken Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure zu schliessen, meist ungesättigte fette Kohlenwasserstoffe, vermuthlich dabei Crotonylen (Siedepunkt 18 bis  $20^{\circ}$ ). Mercaptane wurden deutlich nachgewiesen durch den Geruch, durch die Bildung eines weissen krystallinischen Körpers bei Einwirkung der Luft und durch Darstellung des weissen Quecksilber- und gelben Bleimercaptids; auf ihre Menge wurde durch eine Schwefelbestimmung geschlossen. Den Siedepunkten nach könnte Methylmercaptan (Siedepunkt  $20^{\circ}$ ) und Äthylmercaptan (Siedepunkt  $36^{\circ}$ ) vorhanden gewesen sein. In der Fraction zwischen 30 bis  $40^{\circ}$  konnte nach dem von K. E. Schulze (Berl. Ber. 1887, 409) beschriebenen Verfahren (Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, Destilliren dieses Auszuges im Wasserdampf, Behandlung des Destillates mit Natriumbisulfit, Ausschütteln mit Äther, Versetzen des Rückstandes mit Soda und Destilliren) die Gegenwart eines Ketons ermittelt werden, das nach K. E. Schulze aus Acetylenen durch die Einwirkung der Schwefelsäure entsteht oder entstanden sein kann. Ob beide von diesem Forscher gefundene Ketone, nämlich Aceton und Methyläthylketon, auch hier vorhanden waren, liess sich wegen der geringen Menge der Substanz nicht nachweisen. Ferner wurde aus demselben Producte der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure durch Behand-

lung mit Ätzkali Ammoniak erhalten und in dem Rückstande durch die Kakodylreaction Essigsäure nachgewiesen; es war also jedenfalls Methylisocyanür vorhanden (vgl. Schulze a. a. O. und Nölting, Bull. de Mulhouse 1884, 661). Durch die Bestimmung des entwickelten Ammoniaks konnte dieses quantitativ bestimmt werden. Schwefelkohlenstoff wurde durch die Xanthat-, Rhodan- und Phenylhydrazinreaction nachgewiesen und nach der Methode von Holland & Phillips (s. Lunge a. a. O. S. 427) quantitativ bestimmt.

Die ungesättigten fetten Kohlenwasserstoffe konnte man nur annähernd durch Titiren mit unterbromigsaurem Natron bestimmen nach A. H. Allen (Z. anal. Ch. 21, 588). Thiophen wurde in diesen höher siedenden, von Mercaptan freien Fractionen durch eine Schwefelbestimmung nach Abrechnung des Schwefelkohlenstoffs bestimmt; es wurde übrigens nach der von Victor Meyer angegebenen Methode (Berl. Ber. 16, 1465 und 17, 2641) in Substanz dargestellt und in allen seinen Eigenschaften wiedererkannt. Theerbasen konnte man aus dem Säureeinwirkungsproducte nach Abstumpfen mit Alkali leicht durch Ausziehen mit Äther nachweisen und bestimmen, ebenso Phenole, doch gestattete die geringe vorhandene Menge keine Charakterisirung dieser Producte im Einzelnen.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe ergaben sich nach Entfernung der Verunreinigungen durch fortgesetzte Fractionirung. In Bezug auf die technische Verwerthung ist es wichtig zu constatiren, dass der „Reinigungsverlust“ bei 10 Minuten langem Schütteln der Hauptfraction (übergehend zwischen 75 bis  $81^{\circ}$ ) mit 10 Gewichtsprocent concentrirter Schwefelsäure 0,4 Proc. betrug und dass nach dem Waschen und Umdestilliren daraus 95 Proc. gereinigtes Benzol erhalten wurden.

Die Zusammenfassung der durch Verarbeitung der einzelnen Fractionen erhaltenen Ergebnisse zeigt Folgendes als die Zusammensetzung des „Absorptionsbenzols“:

Benzol (wirkliches)	85,10 Gew.-Proc.
Toluol	11,63
Xylol	1,54
Höhere Homologe	0,09
Ungesättigte fette Kohlenwasserstoffe	0,41
Theerbasen	0,08
Phenole	0,08
Thiophen	0,46
Schwefelkohlenstoff	0,01
Methylisocyanür	0,0024
Mercaptane	0,00018
Destillationrückstand	0,62

## 2. Compressionsbenzol.

Dunkle Flüssigkeit vom Aussehen eines rohen „Leichtöls“ von der Theerdestillation. Spec. Gew. bei 16°: 0,893. Beginn des Siedens bei 30°. Ergebnisse der Fractionirung:

bis 50°	0,01 Proc.	bis 120°	2,02 Proc.
- 60	0,07	- 140	4,20
- 75	0,025	- 150	6,25
- 80	26,05	- 160	0,64
- 82	8,67	- 170	0,64
- 85	4,86	- 180	1,39
- 90	11,08	- 190	1,29
- 95	7,59	- 205	2,62
- 100	4,93	- 210	0,81
- 105	2,52	- 215	0,12
- 110	2,58	- 280	0,42
- 115	3,64	- 320	0,45

Destillationsrückstand 1,5 Proc., in der Kälte fest. Verlust 1,9 Proc.

Man sieht auf den ersten Blick, dass man es hier mit einem ganz anderen Product zu thun hat, als bei dem „Absorptionsbenzol“. Von den niedrig siedenden Körpern („Vorlauf“) ist äusserst wenig vorhanden, um so mehr von Körpern, deren Siedepunkt weit über demjenigen des Benzols steht.

Die zur Nachweisung und Bestimmung der einzelnen Bestandtheile angewendeten Methoden waren dieselben wie im vorigen Falle. In den höher siedenden Fractionen konnte das Naphtalin durch Ausrystallisiren, Auspressen und Reinigung mit Säuren und Alkalien von den anderen Körpern (wohl kaum vollständig!) getrennt werden. Die Fraction zwischen 150° und 190° zeigte die von Krämer und Spilker (Berl. Ber. 23, 78) angeführte Reaction auf Cumaron: intensive Rothfärbung beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure. Folgendes ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Einzeluntersuchungen:

Benzol	67,03 Gew.-Proc.
Toluol	15,61
Xylol	2,18
Höhere Homologe	6,41
Naphtalin	3,79
Höher siedende aromatische Kohlenwasserstoffe	1,42
Ungesättigte fette Kohlenwasserstoffe	0,96
Thiophene	0,71
Phenole	0,11
Theerbasen	0,28
Rückstand (Pech)	1,50

## 3. Gewaschenes 90 procentiges Handelsbenzol aus Koksofengasen.

Ein grösseres Muster desselben wurde uns durch gütige Vermittlung des Herrn Dr. Bueb-Dessau von Herrn Dr. Rau in Zaborze zur Verfügung gestellt. Es war aus „Absorptionsbenzol“ von der Julienhütte in Oberschlesien durch die gewöhnliche

Waschung mit conc. Schwefelsäure, Wasser und ein wenig Alkali dargestellt worden. Spec. Gew. bei 16°: 0,8830. Theerbasen, Phenole, ungesättigte fette Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff waren nicht nachzuweisen. Die Nitrirung gelang ohne alle Schwierigkeit und zeigte gar keine nicht nitrirbaren Körper.

Unter diesen Umständen konnte die „Analyse“ nur in einer Fractionirung bestehen. Diese sei hier ausführlich beschrieben, da sich dabei wiederum höchst deutlich zeigte, wie sehr die Ergebnisse dieser für den Handel allein maassgebenden Probe durch scheinbar geringe Unterschiede in der Art der Ausführung beeinflusst werden.

I. 100 cc Benzol wurden in einem Messcylinder abgemessen, in einen gewöhnlichen Fractionskolben von 150 cc gegossen und derselbe Cylinder, ohne ihn zu trocknen, als Auffanggefäss benutzt. Der Fractionskolben wurde ganz mit Asbestpapier umhüllt und das in 0,2 Grade getheilte Thermometer so eingesetzt, dass die Oberkante des Quecksilbergfässes mit der Unterkante des Abzugrohres abschnitt. Der Kühler hatte 75 cc Wasserlänge. Die Destillation wurde so geführt, dass in zwei Secunden 3 Tropfen destillirten.

## Anfang der Destillation bei 76°.

	a	b	Mittel
5 Proc. bei	80,6°	80,6°	80,6°
10	81,6	81,4	81,5
15	81,9	81,9	81,9
20	82,1	82,0	82,05
25	82,25	82,15	82,20
30	82,35	82,35	82,35
35	82,4	82,6	82,5
40	83,0	83,2	83,1
45	83,2	83,4	83,3
50	83,9	84,0	83,95
55	84,1	84,2	84,15
60	84,4	84,6	84,5
65	84,7	84,8	84,75
70	86,1	86,3	86,2
75	86,6	86,6	86,6
80	88,4	88,6	88,5
85	91,2	91,4	91,3
90	95,5	95,5	95,5
95	109,0	109,1	109,05

Mithin abgekürzt:

Bis 85°	65,0 Proc.
- 90	82,9
- 95	89,5
- 100	92,4

II. Destillation vorgenommen in einem Martius-Kölbchen. Kölbchen auf eine Asbestscheibe gestellt, die einen centralen Ausschnitt von 4 cm Durchmesser besass. Das Thermometer wurde so eingestellt, dass die Oberkante des Quecksilbergfässes mit der Unterkante des Abzugrohres abschnitt. Kühler und Destillationszeit wie oben.

## Anfang der Destillation bei 85,5°.

	a	b	Mittel
5 Proc. bei	80,45°	80,45°	80,45°
10 -	81,05	81,15	81,10
15 -	81,2	81,4	81,3
20 -	81,5	81,6	81,55
25 -	81,6	81,8	81,7
30 -	81,9	82,0	81,95
35 -	82,0	82,2	82,1
40 -	82,4	82,4	82,4
45 -	82,6	82,7	82,65
50 -	83,0	83,0	83,0
55 -	83,3	83,5	83,4
60 -	83,9	84,0	83,95
65 -	84,5	84,8	84,65
70 -	85,4	85,5	85,45
75 -	86,65	86,8	86,72
80 -	88,90	89,0	88,95
85 -	93,30	93,4	93,35
90 -	105,9	106,1	105,8
95 -	112,0	112,0	112,0

Mithin:

Bis 85°	67,0 Proc.
- 90	83,5
- 95	88,0
- 100	88,5

III. Die Destillation wurde in demselben Martius-Kölbchen wie bei der zweiten Destillation ausgeführt, nur wurde das Thermometer so eingestellt, dass das Quecksilbergeläß in die Kugel des Martius-Kölbchens kam.

## Beginn der Destillation bei 78,4°.

	a	b	Mittel
5 Proc. bei	81,2°	81,4°	81,3°
10 -	81,8	81,8	81,8
15 -	81,9	82,0	81,95
20 -	81,9	82,0	81,95
25 -	82,2	82,4	82,3
30 -	82,5	82,7	82,6
35 -	82,7	82,9	82,8
40 -	83,1	83,3	83,2
45 -	83,5	83,6	83,55
50 -	83,9	84,0	83,95
55 -	84,2	84,2	84,2
60 -	84,6	84,6	84,6
65 -	85,5	85,8	85,65
70 -	86,1	86,3	86,2
75 -	86,5	86,5	86,5
80 -	88,7	88,9	88,8
85 -	91,8	91,9	91,85
90 -	97,5	97,7	97,6
95 -	110,0	110,2	110,1

Mithin:

Bis 85°	62,3 Proc.
- 90	82,0
- 95	87,8
- 100	91,0

Wie man sieht, stimmen die Ergebnisse jeder der drei Destillationsmethoden unter einander recht gut. Auch diejenigen der ersten und dritten Methode gehen noch ziemlich gut zusammen; dagegen zeigen die der zweiten Methode erhebliche Abweichungen. Bis zu 70 Proc. sind die Siedepunkte, wie man es nach der Stellung der Thermometer erwarten konnte, bei der 2. Methode niedriger als bei der dritten; bis 80 Proc.

fallen sie fast zusammen; darüber aber werden sie auffallenderweise bei der 2. Methode erheblich höher, und würde man danach dieses Benzol gar nicht als ein 90 procentiges ansprechen können, da ja erst bei 105,8° 90 Procent hinübergekommen waren (bei der 1. Methode bei 95,5°, bei der dritten bei 97,6°). Ein Irrthum ist ganz ausgeschlossen, und stimmten ja auch die Einzelversuche sehr gut mit einander; auch fand ein unabhängiger Beobachter ganz dasselbe. Es treten also bei der Destillation des letzten Restes unerklärliche Anomalien ein, und kann man nur den längst bekannten Schluss wiederholen, dass eine „analytische“ Methode hier ganz und gar nicht vorliegt und dass nur solche Proben vergleichbar sind, welche unter völlig identischen Umständen angestellt werden — eine Forderung, deren Erfüllung in zwei räumlich von einander entfernten Laboratorien äusserst schwierig ist.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.

## Die Zusammensetzung einiger Kunstsüssweine.

Von

Dr. R. Scherpe,

Volontär-Assistenten der agrrikultur-chemischen Versuchsstation Munster i. W.

Die Bereitung künstlicher Süssweine hat gegenwärtig, und besonders in Norddeutschland, einen bedeutenden Umfang erreicht. Um so wünschenswerther ist daher die Kenntniss ihrer Zusammensetzung als Mittel zu ihrer Unterscheidung von den Naturweinen. Vollständige Analysen von Kunstweinen sind bisher nur wenig bekannt geworden (so von E. List über Sherry-Weine, Arch. Hyg. 1883 I, 500; R. Kayser, Forschungsber. über Lebensw. 1, 28; Späth, ebenda 1, 40); sie bestätigen aber bereits vollauf die Fortschritte in der Weinfälschung bez. -Nachahmung. R. Kayser fand als den einzigen Mangel an den von ihm untersuchten Weinen, welcher verhinderte, dass diese nach dem Ergebniss der Analyse glatt als echte Weine durchgingen, einen viel zu hohen Gehalt an Glycerin, welcher offenbar den sonst zu niedrigen Extractrest auf die erforderliche Höhe bringen sollte.

Ich habe daher auf Veranlassung von Herrn Prof. König die Lücken unserer Kenntnisse über die Zusammensetzung von Kunstsüssweinen durch folgende Analysen von Sorten