

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1899. Heft 24.

Beiträge zur Chemie des Braunkohlentheers.

Aus den chemischen Laboratorien
der Sächsisch-Thüringischen Actiengesellschaft für
Braunkohlenverwerthung.

Von

Dr. Eugen Oehler.

Es ist bekannt, dass die in den Mineralölfabriken zum Laugen der rohen Öle verwendete starke Natronlauge von 40° Beaumé nicht nur saure Körper entfernt, sondern auch solche anderen Charakters. Verdünnt man nämlich die entstandene Kreosotnatronlösung mit dem mehrfachen Volumen Wassers, so scheidet sich eine Ölschicht aus, die nun nicht wieder in Natronlauge löslich ist. Die Natur dieser, von Krey¹⁾ „neutrales Kreosot“ genannten Öle war bisher unbekannt; sie haben öfters das lebhafte Interesse der Techniker der Industrie erregt, weil sie bei der üblichen quantitativen Kreosotbestimmung das Resultat beeinflussen. Einige Versuche, darüber Aufschluss zu erhalten, sind von Erfolg begleitet gewesen.

Eine grössere Menge Kreosotnatron, wie es im Betriebe bei der Behandlung von ungesäuertem Rohöl mit Natronlauge abfällt, wurde mit dem mehrfachen Volum Wasser verdünnt und die sich ausscheidende Ölschicht isolirt. Das Öl wurde durch Schütteln mit starker Schwefelsäure von ungesättigten Bestandtheilen befreit und war dann beständig gegen Permanganat; es besass einen petroleumartigen Geruch, das spec. Gewicht 0,900 und zeigte folgende Siedeanalyse: Bis 200° gingen 18 Proc., bis 250° 48 Proc., bis 300° 75 Proc. über.

Die Untersuchung der von der Schwefelsäure aufgenommenen, ungesättigten Bestandtheile, die etwa die Hälfte ausmachten, unterblieb. Aus den gesättigten Anteilen wurden nach wiederholter Fractionirung einige chemische Individuen isolirt.

Die Fraction 110 bis 115° wurde unter Kühlung in rauchende Salpetersäure eintropfen gelassen, dann mit starker Schwefelsäure versetzt und 1/2 Stunde auf 50° erwärmt. Der beim Eingiessen in Wasser sich ab-

scheidende ölige Nitrokörper erstarrte allmählich, wurde auf Thon abgepresst und aus Alkohol umkristallisiert. Die glänzenden Nadeln schmolzen bei 73° und lösten sich leicht in warmem Schwefelkohlenstoff; es lag demnach Dinitrotoluol vor.

$C_7H_6N_2O_4$ Berechnet N 15,4 Gefunden 15,8 Proc.

Die Ausbeute entsprach einem Gehalt der Ölfraktion von 34 Proc. Toluol. Auch Benzol schien — dem Geruche der unter 100° siedenden Fraction nach — in geringer Menge vorhanden zu sein.

In der von 135° bis 140° übergehenden Fraction wurde Metaxylol nachgewiesen. Das Trinitrometaxylol kristallisierte aus Eisessig in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 179°, schwerlöslich in warmem Alkohol.

$C_8H_7N_3O_6$ Berechnet N 17,4 Gefunden 17,3 Proc.

Die Fraction enthielt 24 Proc. Metaxylol.

Zum Nachweis von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe wurde eine etwas höher siedende Fraction wiederholt mit heißer Salpeterschwefelsäure geschüttelt und die ungelöst bleibenden Öle gewaschen. Durch Reduction in ätherischer Lösung mit Eisessig und Zinkstaub wurden anhaftende Nitrokörper entfernt. Die Destillation ergab dann als Hauptfractionen Nonan und Dekan. Das Normalnonan wurde als farblose Flüssigkeit von süßlichem Geruch erhalten, vom spec. Gewichte 0,731 bei 11° und dem Siedepunkte 148 bis 151°.

C_9H_{20} Berechnet C 84,2 H 15,8 Proc.
Gefunden C 84,0 H 15,7

Das Normaldekan bildete eine leichtbewegliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,740 bei 11° und dem Siedepunkt 158 bis 161°.

$C_{10}H_{22}$ Berechnet C 84,4 H 15,6 Proc.
Gefunden C 84,2 H 15,7

Die spezifischen Gewichte sind etwas grösser, als die Litteratur angibt, vermutlich wegen einer geringen Beimengung von Naphtenen¹⁾.

Ein Theil der Fraction von 200 bis 220° wurde heiß mit Pikrinsäure versetzt, das auskristallisirende Naphtalinpikrat mit Ammoniak übergossen und mit Dampf destillirt. Das übergehende Öl erstarrte. Aus Alkohol kamen die glänzenden Blättchen des Naph-

¹⁾ Jahresbericht des Techniker-Vereins der sächsisch-thüringischen Mineralölindustrie 1889, 23.

talins vom Schmelzpunkt 79° , das Pikrat schmolz bei 149° .

Aus den über 300° siedenden Anteilen wurde Paraffin gewonnen. Es zeigte umkristallisiert den Schmelzpunkt $39,5^{\circ}$.

Weiterhin wurde das neutrale Kreosot des dunklen Paraffinöls, des Gasöls des Handels, in den Kreis der Untersuchung gezogen. Auf dieselbe Weise wie beim Rohöl gewonnen, stellte es eine schwarze, schmierige Masse dar, die sich schwer von der Lauge trennte. Durch vorsichtiges Erwärmen gelang es, ölige Destillate zu erhalten, die ungesättigten Bestandtheile wurden daraus mit Schwefelsäure entfernt, die gesättigten wiederholt fraktioniert. Die Fraction 110 bis 120° zeigte den Geruch des Toluols, die Fraction 135 bis 145° lieferte Trinitrometaxytol vom Schmelzpunkte 179° .

$C_8 H_7 N_3 O_6$ Berechnet N 17,4 Gefunden 17,8 Proc.

Die in Salpeterschwefelsäure unlöslichen Anteile der höhersiedenden Fractionen enthielten unter anderm Undekan.

$C_{11} H_{24}$ Berechnet C 84,5 H 15,5 Proc.
Gefunden C 84,6 H 15,9

Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch und dem spec. Gewicht 0,768 bei 12° , Siedepunkt 191 bis 196° .

Naphtalin wurde als Pikrinsäureverbindung vom Schmelzpunkt 149° isolirt und daraus in Blättchen vom Schmelzpunkt 79° erhalten. Die höchstsiedenden Anteile ergeben Paraffin, welches nach dem Umkristallisiren einen Schmelzpunkt von 39° zeigte.

Die Untersuchung beschränkte sich auf die gesättigten Bestandtheile, sie zeigt jedoch deutlich, dass die neutralen Kreosote nicht anders zusammengesetzt sind als die Ausgangsmaterialien. Die Natronlauge von 40° nimmt nicht nur die phenolartigen Körper aus den Mineralölen heraus, sondern auch eine kleine Menge der Mineralöle selbst. Dies wurde durch folgenden Versuch bestätigt.

Kreosotnatron wurde durch Verdünnen mit Wasser von neutralen Ölen befreit und mit Schwefelsäure zersetzt. Die ausgeschiedenen ölichen Phenole, die in verdünnter Lauge klar löslich waren, wurden in gewöhnlichem, kreosotfreiem Solaröl aufgelöst. Beim Mischen mit überschüssiger Lauge von 40° B. entstand eine starke Kreosotnatronsicht, welche beim Verdünnen mit Wasser eine Ölschicht ausschied. Diese wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen und zeigte dann die Siedezahlen des Ausgangsmaterials. Wie aus dem Solaröl, konnte aus diesem nachgeahmten neutralen Kreosot das Naphtalin

isolirt werden, das durch seinen Schmelzpunkt und den des Pikrates charakterisiert wurde. Die Wiederholung des Versuches, bei welcher besonders sorgfältig darauf geachtet wurde, dass nicht etwa mechanisch beigemengtes Solaröl in die Kreosotnatronsicht gelangte, hatte dasselbe Ergebniss.

Gleichzeitig mit der Untersuchung über die alkalische Reinigung der Mineralöle wurde auch die Reinigung der Öle mit Schwefelsäure einer Betrachtung unterworfen. Bekanntlich entzieht die Säure dem Braunkohlentheer Pyridin¹⁾, Chinolin²⁾ und ähnliche Basen. Es gelang, auch Anilin in diesem Basengemisch nachzuweisen. Schüttelt man einen Liter rohen Theer mit verdünnter Salzsäure im Scheidetrichter, so färbt die salzsäure Lösung alsdann einen Fichtenspahn gelb. Versetzt man sie mit ein paar Tropfen Natriumnitritlösung und giesst in alkalische Naphtollösung, so bemerkt man starke Rothfärbung.

175 g einer zwischen 170° und 190° siedenden Theerbasenfraction wurde in Salzsäure gelöst und mit Nitritlösung versetzt, bis freie salpetrige Säure auftrat. Die klare Flüssigkeit wurde in alkalische β -Naphtolösung eingerührt, wobei der Farbstoff sich in rothen Flocken ausschied, die sich in den freiwerdenden Pyridinbasen bald wieder lösten. Letztere wurden durch längeres Kochen in offenen Schalen unter Ersatz des verdampfenden Wassers verjagt, der Azo-farbstoff hinterblieb als krystallinische Masse; aus Alkohol umkristallisiert kamen glänzende rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 126° . Phenyl-azo- β -naphtol schmilzt nach Liebermann³⁾ bei 134° , im übrigen stimmten die Eigenschaften überein. Der Farbstoff löste sich in starker Salzsäure, war in Natronlauge unlöslich, wurde von Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe aufgenommen und beim Verdünnen wieder abgeschieden. Die Ausbeute betrug 7,2 g.

$C_{16} H_{12} N_2 O$ Berechnet N 11,3 Gefunden 11,3; 11,3 Proc.

Einige Gramm des Farbstoffs wurden mit Zinnchlorür und Salzsäure erwärmt, die klare Lösung mit Natronlauge übersättigt und das gebildete Anilin mit Dampf abgeblasen. Das gelbliche Öl besass den bekannten Anilingeruch, gab die Chlorkalkreaktion, die Iso-nitrilreaktion, ein schwerlösliches, aus Wasser krystallisirendes Sulfat und eine rothe Schmelze beim Erhitzen mit Quecksilber-sublimat.

¹⁾ Rosenthal, Jahresbericht des Techniker-Vereins der Sächsisch-Thüringischen Mineralöl-industrie 1890 u. 91.

²⁾ Döbner, Berl. Ber. 28, 106.

³⁾ Ber. 16, 2860.

In derselben Weise wurde das Anilin im Kreosotöl des Handels nachgewiesen. Das Phenyl-azo- β -naphtol schmolz bei 126°, die reducirende Spaltung ergab die Base mit ihren charakteristischen Reactionen. C₁₆H₁₂N₂O Berechnet N 11,3 Gefunden 11,5; 11,4 Proc.

Oben wurde mehrfach die Isolirung des Naphtalins mit Pikrinsäure erwähnt. Es seien noch einige Beobachtungen angeführt, welche bei Übertragung dieser Methode auf eine bestimmte Theerfraction angestellt wurden. Im Jahre 1876 hat Burg¹⁾ hochsiedende Theeröle mit Pikrinsäure versetzt, aus dem Pikrat Halogenverbindungen hergestellt und daraus durch Zinkstaubdestillation einen Kohlenwasserstoff von der Formel C₁₈H₁₂ erhalten. Heusler²⁾ hat 1892 Naphtalin mit Pikrinsäure aus Solaröl isolirt. Beide Substanzen neben Chrysen³⁾ und Picen⁴⁾ sind die einzigen krystallisirenden aromatischen Kohlenwasserstoffe geblieben, welche wir als Bestandtheile des Braunkohlentheers kennen, während vom Steinkohlentheer eine grosse Anzahl bekannt geworden ist. Einige Versuche zeigten nun, dass aus allen Fractionen von 200° bis 450° aromatische Kohlenwasserstoffe sich mit Pikrinsäure isoliren liessen, welche jedoch ölig blieben; auch die beim Kochpunkt des Anthracens übergehenden Anteile waren nicht zum Krystallisiren zu bringen. Eine Ausnahme machte die Fraction um 300°. Das aus der Verbindung mit Pikrinsäure erhaltenen Öl erstarrte und das gesuchte Acenaphthen schien gefunden, krystallisiert es doch aus einer Steinkohlentheerfraction um 300° beim Erkalten aus. Die Untersuchung zeigte aber, dass ein bisher unbekannter Kohlenwasserstoff vorlag. Zur Darstellung fängt man von einer Blase des Grossbetriebes, in welcher parafinarmes Pressöl destillirt wird, eine mittlere Fraction auf und destillirt sie zweimal, bis 80 Proc. laut Siedeanalyse von 290° bis 320° übergehen. 4,5 l einer solcher Fraction wurden auf 100° erwärmt und 350 g Pikrinsäure darin aufgelöst, die auskrystallisirenden rothen Nadeln wurden abfiltrirt, durch dreimaliges Anröhren mit Gasolin und Wiederabfiltriren gewaschen. Das Waschen des Pikrates ist zur guten Krystallisation des Kohlenwasserstoffs erforderlich. Das staubtrockne krystallinische Pulver wurde mit 4 l Wasser und 150 cc Ammoniak zum Sieden erhitzt, das Gemisch heiss im Scheidetrichter geschieden: die

Hauptmenge des ölförmigen Kohlenwasserstoffs kann unten abgelassen werden, das übrige wird abfiltrirt. Die wässrige Ammoniakratlösung liefert die Hälfte der angewandten Pikrinsäure wieder zurück; das ölige Gemisch wird ausgeäthert. Das Öl erstarrt nach dem Verjagen des Äthers zu einem Kuchen. 4,5 l der Fraction lieferten 21 g auf Thon abgepresste Krystalle, rund 0,5 Proc.

Der Kohlenwasserstoff schmilzt bei 117° und destillirt bei 300° bis 303°, das Destillat erstarrt sofort zu einer harten Masse von schwach naphtalinartigem Geruch. Er sublimirt bei Wasserbadtemperatur langsam in glänzenden Nadeln, schmilzt nicht auf kochendem Wasser, sondern sublimirt mit den Wasserdämpfen. Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Aceton, Photogen sind gute Lösungsmittel, Alkohol und Eisessig liefern beim Erkalten lange, bündelförmige Nadeln von seidenartigem Glanz, ohne Fluorescenz. Der Kohlenwasserstoff ist vollkommen gesättigt und beständig gegen Permanganat. Die Analyse stimmt auf die Formel C₁₈H₁₂.

C₁₆H₁₂ Berechnet C 91,35 H 8,65 Proc.
Gefunden - 91,16, 91,20 - 8,86, 9,00 -

Das Pikrat entsteht beim Vermischen alkoholischer Lösungen der beiden Bestandtheile und krystallisiert aus Alkohol in rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 154°.

C₂₂H₂₁N₃O₇ Berechnet N 9,6 Gefunden 10,0 Proc.

Der Dinitrokörper krystallisiert aus Eisessig, ein Bromderivat ist aus Benzol in farblosen glänzenden Nadeln zu erhalten.

Der Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 117° kommt im Gelöl, Rothöl, Fettöl und Paraffinöl des Handels vor und dürfte auch im Steinkohlentheer enthalten sein. Die weitere Untersuchung wird darüber Aufschluss bringen.

Über eine neue Methode zur Bestimmung der Erstarrungstemperatur.

Aus dem chemischen Laboratorium der Fabriken „A. M. Shukoff“ St. Petersburg.

Mitgetheilt von
Dr. A. A. Shukoff.

In No. 16 d. Z. macht Eg. v. Boyen auf die Unzuverlässigkeit der Angaben über Schmelz- und Erstarrungstemperatur aufmerksam. Auf dem III. Internationalen Congress für angewandte Chemie habe ich diese Frage ausführlich behandelt, besonders was die Bestimmung des Talgtiters anbelangt, und sei hier auf den Artikel in der „Chem. Revue“ 1899, 11 verwiesen; die von mir empfohlene

¹⁾ Ber. 9, 1207.

²⁾ Ber. 25, 1635.

³⁾ Ber. 12, 1889.

⁴⁾ Ber. 13, 1834.