

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1903. Heft 10.

## Beiträge zur Chemie des Braunkohlenteers.

Von Dr. Theodor Rosenthal.

Unsere Untersuchung des beim Schwelprozeß der Braunkohle in großen Mengen auftretenden Schwelwassers hatte sich zunächst auf die darin enthaltenen neutralen Körper (Alkohole, Ketone, Aldehyde, Nitrile) erstreckt<sup>1)</sup>; im weiteren Verlauf derselben wurden nun auch die sauren Körper hineingezogen. Auch auf diesem Gebiete machen wir dieselbe Beobachtung wie früher. Grotowsky führt in seiner schon früher zitierten Arbeit<sup>2)</sup> an, daß die wäßrige Flüssigkeit bei Verarbeitung von fossilem Holz sauer sei und dann Essigsäure, auch Butter-, Valerian-, Metacetensäure und die noch wenig untersuchte Rosolsäure enthalte; bei eigentlichen Braunkohlen sei das Teerwasser alkalisch und enthielte dann Ammoniak, aber auch andere organische Basen, wie Äthylamin, Propylamin, Picolin, Lutidin, Viridin etc. Tatsächlich ist aber den Technikern unserer Industrie das Vorkommen aller oben genannten Säuren unbekannt geblieben. So erwähnt Scheithauer<sup>3)</sup> nur, daß in dem Schwelwasser des Lignits schon Essigsäure nachgewiesen werden könne, während das Brenzkatechin in den Schwelwässern des Messeler Schiefers<sup>4)</sup> vorkomme und dort gewonnen werden solle. Auch in Muspratts Chemie<sup>5)</sup> wird nichts vom Vorkommen der Fettsäuren im Schwelwasser berichtet. Neuerdings ist übrigens Brenzkatechin auch in den Destillationsprodukten der Steinkohle<sup>6)</sup> nachgewiesen worden.

Zur Darstellung der Fettsäuren wurde eine größere Menge Schwelwasser über Ätznatron, von dem ca. 1 $\frac{0}{100}$  zur Verwendung kam, bis auf ein geringes Quantum abdestilliert. Der schwarze alkalische Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nun die ausgeschiedenen organischen Säuren im Dampfstrom über-

destilliert. Aus dem Destillat wurden die Fettsäuren, soweit dies möglich ist, durch Zusatz von Kochsalz ausgesalzen, möglichst getrocknet und dann destilliert. Der durch Kochsalz nicht ausgeschiedene Anteil wurde nochmals im Dampfstrom übergetrieben, das Destillat durch Soda neutralisiert und zur Trockne verdampft. Durch Destillation mit Schwefelsäure wurden auch hieraus die Säuren gewonnen. Die weitere Reinigung und Isolierung bietet nun aber erhebliche Schwierigkeiten. Das Säuregemisch enthält viel schwefelhaltige und ungesättigte Verbindungen. Durch Addition von Brom lassen sich letztere zwar in bromierte Produkte überführen, deren Trennung von den übrigen Körpern aber, auch wenn die Ester verwandt werden, nicht recht gelingen will. Es wurde deshalb zunächst die Abscheidung der ungesättigten Säuren aufgegeben. Das Säuregemisch wurde in das Natronsalz übergeführt und dieses geschmolzen; durch Destillation mit Äthylalkohol und Schwefelsäure wurden nun die Ester gewonnen, die durch sehr oft wiederholtes Fraktionieren zerlegt wurden. Auf diese Weise wurden der Essig-, Propion-, n-Butter- und n-Baldriansäureäthylester erhalten. Auf die Trennung der höher siedenden Anteile wurde verzichtet. Der Siedepunkt stieg allmählich bis 223°, sodaß danach anzunehmen ist, daß auch noch der Capron-, Önanthyl- und Pelargonensäureester darin enthalten sind. Die erstgenannten Ester wurden verseift und in das Silbersalz übergeführt.

Essigsäure: Der bei 76—78° siedende Anteil ergab ein Silbersalz mit 64,53 Proz. Silbergehalt, während sich für essigsäures Silber 64,82 Proz. Ag berechnen.

Propionsäure: Das Silbersalz, das aus der bei 98—99° siedenden Fraktion erhalten wurde, enthielt 59,82 Proz. Ag; die Theorie erfordert 59,67 Proz.

n-Buttersäure wurde aus der bei 119—121° siedenden Fraktion gewonnen; statt der berechneten 55,38 Proz. Ag wurden 55,04 Proz. gefunden.

n-Valeriansäure, deren Äthylester zwischen 142—144° überging, wurde durch das Silbersalz mit 51,34 Proz., resp. 51,66 Proz. Ag-gehalt charakterisiert, während die Formel 51,67 Proz. Ag verlangt.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, 1901, 605.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preuß. Staate, Bd. 24, Lief. 6.

<sup>3)</sup> Die Fabrikation der Mineralöle, Seite 93.

<sup>4)</sup> Vgl. auch Friedländer „Fortschritte der Teerfarbenfabr.“ III, 845.

<sup>5)</sup> Band VI, Seite 1929.

<sup>6)</sup> Berl. Berichte 35, 4324.

Die zwischen diesen Hauptfraktionen liegenden waren von untergeordneter Bedeutung und bei öfter wiederholter Destillation ließen sich auch diese Zwischenanteile weiter zerlegen. Eine bei 108—110° (dem Siedepunkte des Isobuttersäureäthylesters) siedende Fraktion wurde gleichfalls verseift und das Silbersalz gefällt. Eine Silberbestimmung ergab zwar die von der Formel geforderten Werte (55,16 Proz. resp. 55,37 Proz. Ag); durch Oxydation mit Permanganat konnte aber keine Spur von Oxyisobuttersäure erhalten werden, sodaß das Vorkommen von Isobuttersäure unwahrscheinlich ist. Aus dem nach dem Abblasen der Fettsäuren durch Dampf zurückbleibenden sauren Rückstand scheidet sich beim Stehenlassen eine ölige Masse aus, die in der Kälte erstarrt. Sie besteht in der Hauptsache aus Braunkohlenteer, der dem Schwelwasser beige-mengt war; eine nicht unbeträchtliche Menge ist aber auch in Soda löslich, stellt also saure Körper dar. Die durch Füllen mit Bleiacetat erhaltenen Bleisalze lösen sich zum Teil in Äther, diese derivieren also von ungesättigten Fettsäuren. Der Rückstand der Bleisalze löst sich in Alkohol. Aus beiden Teilen wurden die Säuren durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gewonnen und dann der fraktionierten Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen. Der Siedepunkt stieg bei den gesättigten Säuren bis 309°, bei den ungesättigten bis 275°. Danach dürfte unter den ersteren auch das Vorhandensein der Caprin- und Undecylsäure wahrscheinlich sein. Auf eine weitere Trennung und Reinigung des Säuregemisches wurde verzichtet.

Nun blieb nur noch der nach dem Abblasen verbleibende saure Rückstand selbst zu untersuchen, der alle nicht, oder schwer flüchtigen, in Wasser löslichen sauren Körper enthalten mußte. Er wurde zu deren Gewinnung etwas eingedampft und dann mit Äther ausgeschüttelt. Das nach dem Abdestillieren des Äthers verbliebene, dicke Liquidum wurde destilliert. Es zeigte keinen konstanten Siedepunkt, vielmehr stieg das Thermometer ziemlich gleichmäßig von 100 bis über 300°. Die zwischen 220 und 260° übergehende Fraktion wurde wieder in viel Wasser gelöst und die Lösung mit Bleiacetat versetzt. Der sich ausscheidende Niederschlag wurde abfiltriert, gut gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem Filtrat konnte durch Ausschütteln mit Äther ein Sirup erhalten werden, dessen Hauptmenge bei der Destillation zwischen 230 und 250° überging und beim Abkühlen kristallinisch erstarrte. Die abgepreßten

und aus Benzol umkrystallisierten Nadeln lassen sich sofort nahezu rein gewinnen; zur völligen Reinigung ist allerdings noch oftmals wiederholtes Umkrystallisieren nötig. Nach allen Reaktionen, die mit den Krystallen angestellt wurden, erwiesen sie sich als Brenzkatechin. Der Schmelzpunkt lag bei 104°. Eisenchlorid ergab eine grüne Färbung, die beim Zusatz von Soda in violett überging; durch Chlorcalcium und Ammoniak wurde ein weißer Niederschlag erhalten, der sich nur langsam bräunte. Silbernitrat wurde in der Kälte, Fehling'sche Lösung beim Erwärmen reduziert. Die Bestimmung des Pb im Bleisalz ergab 65,38, resp. 65,39, resp. 65,44 Proz. statt der verlangten 65,71 Proz.

In unseren Braunkohlenteerölen Brenzkatechin nachzuweisen, gelang nicht, dagegen läßt es sich, wie vorausszusehen, leicht direkt aus dem Schwelwasser gewinnen. Der aus diesem durch Zusatz von Bleiacetat erhaltene Niederschlag schwankt freilich beträchtlich in seiner Zusammensetzung; unter Einhaltung gewisser Kautelen läßt er sich aber ziemlich rein gewinnen, sodaß der Rückstand der Ätherlösung direkt erstarrt.

Die Untersuchung des Schwelwassers wird gelegentlich fortgesetzt werden.

Bei Ausführung dieser Arbeit bin ich durch Herrn Dr. Ihlder unterstützt worden, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

(Aus den Laboratorien der Sächsisch-Thüringischen Aktien-Gesellschaft für Braunkohlenverwertung zu Halle a./S., Fabrik Teuchern.)

## Über die Herstellung von Massen aus Ton und deren Verhalten.

(Zweite Mitteilung über den Ton von St. Louis.)

Von Dr. Otto Mühlhaeuser.

Wie ich früher<sup>1)</sup> mitgeteilt habe, wird der Ton von St. Louis zur Herstellung der verschiedenartigsten feuerfesten Produkte, in erster Linie zur Fabrikation feuerfester Steine für metallurgische Öfen und zu Zinkretorten benutzt.

Ich habe ausführlich über die chemischen und physikalischen Eigenschaften, über die Zusammensetzung des Tones und über sein Verhalten beim Schlämmen, Trocknen, Brennen berichtet und will an dieser Stelle einige Mitteilungen über die Herstellung der gebräuchlichsten Massen machen, um daran anknüpfend deren Verhalten beim Trocknen und

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1903 S. 148.