

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 337—344

Aufsatzteil

28. Oktober 1919

## Die Kennzeichnung von Urteeren.\*)

VON FRANZ FISCHER.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung,  
Mülheim-Ruhr.)

(Eingeg. 8./10. 1919.)

### 1. Unterscheidung von Steinkohlenurteer von anderen Steinkohlen-teeren. (Vgl. Abhdlg. Kohle 2, 215 [1917].)

Bearbeitet in Gemeinschaft mit W. Gluud.

Von Kreisen der Industrie sind wir darauf aufmerksam gemacht worden, daß es wünschenswert sei<sup>1)</sup>, einige einfache Merkmale anzugeben, um leicht Urteer von gewöhnlichem Teer zu unterscheiden. Es wurde uns auch gesagt, daß gegenwärtig vielfach gewöhnlicher Teer oder aber ganz wertlose Produkte als Urteer ausgegeben werden, die mit wahren Urteer nichts zu tun haben. Es geschehe dies neben anderen Gründen einmal, um die höheren Preise, die der Urteer erzielt, zu gewinnen, andererseits um die Beschlagnahme, der der gewöhnliche Teer unterliegt, zu umgehen. Es kann möglich sein, daß mit den von uns gegebenen Kennzeichen noch nicht alle der zahlreichen Varianten, die vom wertlosen, festen, pechartigen, gewöhnlichen Generator-teer über den gewöhnlichen Kokereiteer, Vertikalretortenteer, Mondgasteer zum hochwertigen Urteer führen, endgültig ausgeschaltet sind, und daß es einer späteren engeren Umgrenzung der aufgestellten Bedingungen für Urteer noch bedürfen mag. Immerhin glauben wir, mit den im folgenden gegebenen Bedingungen schon den größten absichtlichen Verkennungen von Urteer vorbeugen zu können.

#### 1. Äußere Merkmale.

Von einem guten<sup>2)</sup> und wirklichen Urteer ist an rein äußeren Merkmalen im allgemeinen folgendes zu verlangen:

1. Er muß bei Zimmertemperatur flüssig sein, höchstens dürfen geringe Paraffinausscheidungen seine Leichtflüssigkeit etwas beeinträchtigen;
2. sein spezifisches Gewicht bei 25° muß 0,95—1,06 betragen;
3. er ist in dünner Schicht ein goldrotes bis portweinfarbenes Öl;
4. in frischem Zustande riecht er fast stets nach Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, keinesfalls darf er nach Naphthalin riechen.

#### 2. Die Naphthalinprobe:

Diese Kennzeichen genügen indessen noch nicht, um daraufhin mit Sicherheit einen Teer als Urteer anzusprechen. Entsprechend seinem Namen muß ferner der Urteer durch Urverkokung entstanden sein, d. h. er darf weder bei seiner Entstehung, noch nachher höheren Temperaturen als höchstens 550° ausgesetzt gewesen sein. In richtiger Weise bei niedriger Temperatur hergestellter

Urteer enthält kein Naphthalin<sup>3)</sup>.

\*) Sonderdrucke dieses Aufsatzes sind vom Verlag für angewandte Chemie G. m. b. H., Leipzig, Nürnberger Straße 48, zum Preise von M —.50 für das Stück zu beziehen. Versand gegen vorherige Einsendung des Botrages oder gegen Nachnahme. Bei Bestellungen, die nach dem 3./11. 1919 hier eingehen, erhöht sich der Preis auf M —.60.

<sup>1)</sup> Dr. Spilker, Duisburg-Meiderich, hat uns auf das Bedürfnis nach einer solchen Mitteilung und auf verschiedene für den Praktiker wichtige Gesichtspunkte hingewiesen. Wir möchten nicht verfehlen, ihm hierfür verbindlichst zu danken.

<sup>2)</sup> Unter einem guten Urteer verstehen wir auch einen vollständigen, d. h. einen, der auch die leichtsiedenden und hochsiedenden Fraktionen vollständig enthält.

<sup>3)</sup> Diese Tatsache war schon Börnstein bekannt. Wir schlagen nun im folgenden vor, die Naphthalinprobe zur Unterscheidung der Teere zu benutzen, nachdem wir uns von ihrer Schärfe überzeugt haben.

Naphthalin entsteht erst sekundär aus Urteer bei Temperaturen von 750° und darüber<sup>4)</sup>. Ein Teer, der Naphthalin enthält, ist daher höher erhitzt gewesen, als es zur Gewinnung von Urteer nötig ist. Derartige Teere sind nicht mehr als Urteer anzusprechen. Auf diese Tatsache gründet sich das einfachste Mittel, wahren Urteer von anderen Teeren zu unterscheiden. Durch die höhere Temperatur, der auch das Naphthalin seine Entstehung verdankt, wird der Urteer sehr wesentlich verändert. Urteer enthält bekanntlich als wesentlichste Bestandteile Paraffine, Olefine, Naphthene, Phenole und nur in geringerem Umfange aromatische Kohlenwasserstoffe. Den ersteren vier Bestandteilen dankt er sein niederes spezifisches Gewicht, und eben diese vier Klassen von Kohlenwasserstoffen werden durch Hitzegrade über 550° sehr weitgehend in aromatische umgewandelt, wodurch ein Ansteigen des spezifischen Gewichtes hervorgerufen wird. Auf diese letztere Tatsache gründet sich ein zweites Mittel, Urteer von Teeren, die zu hoher Temperatur ausgesetzt gewesen sind, zu unterscheiden.

Wir schlagen daher vor, Teere, die zwar den eben gegebenen rein äußeren Kennzeichen entsprechen, bei denen es aber zweifelhaft sein kann, ob sie als Urteer anzusprechen sind, zunächst auf Naphthalin zu untersuchen. Man verfährt dabei folgendermaßen: 200 ccm des zu untersuchenden Teeres werden in einem 1½ l fassenden Rundkolben mit einem nicht zu starken Strom von Wasserdampf von 100° destilliert und das sich am Ende eines möglichst langen, gut gekühlten oder von zwei hintereinandergeschalteten Liebigkühlern abscheidende, völlig kalte Destillat aufgefangen. Man sammelt zweckmäßig getrennt voneinander 3 mal je etwa 250 ccm Destillat. Alle drei Destillate tragen über den 250 ccm Wasser eine mehr oder minder große Ölschicht. Erstarrt die Ölschicht eines der Destillate zu einer krystallinen Masse, so ist zweifellos Naphthalin vorhanden, und die Destillation kann abgebrochen werden. Bei Teeren, die nur geringe Mengen Naphthalin enthalten, zeigen sich die Naphthalinkrystalle erst im letzten der drei Destillationsgefäße evtl. auch erst beim Stehen derselben im Eisschrank. Das Auftreten der Naphthalinkrystalle<sup>5)</sup> ist ein untrügliches Zeichen dafür, daß der Teer zu hoher Temperatur ausgesetzt gewesen und auch in seinen ursprünglichen Bestandteilen weitgehend verändert worden ist.

Urteer liefert bei der in dieser Weise durchgeführten Wasserdampfdestillation nur ölige Destillate, die auch beim längeren Stehen in Eis keinerlei Krystallausscheidungen zeigen. Mit Hilfe dieser Probe gelingt es natürlich auch, festzustellen, ob Urteer etwa Zusatz von gewöhnlichem Teer oder minderwertigen Teeren, die Naphthalin enthalten, erfahren hat.

#### 3. Dichtebestimmung.

Für Fälle, wo kein Naphthalin gefunden wird, ist eine feinere Untersuchung erforderlich.

Naphthalinfreier Teer ist nicht immer Urteer, da nicht notwendigerweise die Überhitzung immer so weit getrieben zu sein braucht, daß sie schon zur Naphthalinbildung geführt hat, so daß zwar ein naphthalinfreier, aber doch immerhin schon überhitzt gewesener Urteer vorliegen kann. Ein Verfahren, hierüber zu entscheiden, gründet sich auf die Verschiedenheit des Lösungsvermögens und der spezifischen Gewichte einzelner Bestandteile des Teeres. Wie oben erwähnt, spiegelt sich zu hohe Temperatur, die der Teer durchgemacht hat, in der Natur seiner Bestandteile und auch im spezifischen Gewicht wider. Die Kohlenwasserstoffe bieten ein geeignetes Mittel, diesen Vorgang zu verfolgen, während die Phenole hierfür nicht geeignet sind, weil der Gehalt an Phenolen je nach der angewandten Kohle zu großen Schwankungen unterworfen ist.

<sup>4)</sup> Jones (J. Soc. Chem. Ind. 36, 7 [1917]): Wir können diese Angaben durch eigene Versuche ebenfalls bestätigen.

<sup>5)</sup> Im Zweifelsfall durch Schmelzpunkt in der üblichen Weise oder als Pikrat zu identifizieren.

Wir schlagen vor, den Teer zunächst mit Petroläther durchzuschütteln und dadurch die Pech- und Asphaltstoffe zur Abscheidung zu bringen, die Petrolätherlösung dann mit Alkali von sauren Bestandteilen zu befreien und bis 200° abzudestillieren, dann die von 200—300° übergehenden Öle gesondert aufzufangen und von diesem Destillat und vom Rückstand das spez. Gew. zu bestimmen. Bei Urteer ist das spez. Gew. des Destillates von 200—300° bei 20° unter 0,95, bei anderen Teeren nahe an 1 oder darüber.

Der über 300° siedende bei obiger Behandlung erhaltene Rückstand ist beim Urteer infolge Paraffinabscheidung salbenartig erstarrt, vollständig löslich in Petroläther und Äther und hat bei 50° ein spez. Gew. unter 1; d. h. schwimmt auf Wasser von 50°. Der in gleicher Weise erhaltene über 300° siedende Rückstand überhitzt gewesener Teere löst sich (obwohl anfänglich alles in Petroläther gelöst gewesen war) nach der Abdestillation der Fraktion 200 bis 300° nur noch teilweise in kaltem Petroläther unter Hinterlassung fester Massen, auch ist er nicht völlig in Äther löslich und hat bei 50° ein spez. Gew. über 1, d. h. sinkt in Wasser von 50° unter.

#### 4. Beispiele.

Zum Beleg des Gesagten und zur Erläuterung der Art, wie wir gearbeitet haben, geben wir folgendes Beispiel:

200 ccm technischer Urteer werden mit 300 ccm Petroläther (Siedepunkt 30—65°, den wir uns aus käuflicher Gasoline selbst abdestilliert hatten) in einer Flasche einige Minuten lang kräftig durchgeschüttelt. Die braungelbrote Petrolätherlösung wird dann von den ausgeschiedenen schwarzen, zähflüssigen Massen abgegossen und im Scheidetrichter mit 200 ccm 5-n. (20% iger) Natronlauge durchgeschüttelt. Die Natronlauge wird dann abgezogen, durch die gleiche Menge frischer ersetzt, dann wieder geschüttelt und abgetrennt. Die Petrolätherlösung wird jetzt mit der gleichen Menge Wasser gewaschen und abgetrennt. Um Spuren Wasser zu entfernen, wird nunmehr filtriert und der Petroläther aus einem Kölbchen auf dem Wasserbad abdestilliert, bis nichts mehr übergeht. Der Rückstand wird dann in einem kleineren Kölbchen mit untergelegter Asbestplatte von allen bis 200° siedenden Bestandteilen befreit und nun nach dem Umfüllen in ein noch kleineres Kölbchen von etwa 100 ccm Fassungsvermögen mit freier Flamme bis 300° abdestilliert. Das Destillat von 200—300° betrug dabei etwa 20 ccm, der Rückstand etwa ebensoviel. Die beschriebene Arbeitsweise wurde bei allen in der folgenden Tabelle aufgeführten Versuchen eingehalten und dabei folgende Zahlen erhalten:

	Technischer Urteer	Vertikal- retorten- teer	Mondgasteer
Spez. Gew. (20°) des Destillates von 200—300° . . . . .	0,9100	0,9850	0,9306
Spez. Gew. (50°) des Rückstandes (Bestimmung im enghalsigen bis zur Marke gefüllten flaschen- förmigen Pyknometer) über 300° siedend . . . . .	0,9606	1,0931	0,9713

Die Destillationsrückstände des Urteeres und des Mondgasteeres waren durch Paraffinabscheidung salbenartig erstarrt. In Äther und Petroläther waren sie beide in der Kälte spielend leicht löslich. Durch Verreiben einer Probe mit dem gleichen Volumen Aceton konnte ohne weiteres daraus das Paraffin in Form weißer Flocken zur Abscheidung gebracht werden.

Der Rückstand vom Vertikalretortenteer zeigte im Vergleich zum Urteer nur eine ganz minimale Paraffinausscheidung in Form einer dünnen Haut und hinterließ beim Verreiben mit Petroläther den größten Teil in Form einer braunen, unlöslichen Masse. Äther ließ eine tiefdunkle, flockige Masse ungelöst.

#### 5. Besprechung.

Wir glauben, daß auf Grund der angegebenen Unterscheidungen es sehr wohl möglich ist, in einfacher Weise an vorliegenden Teeren zu erkennen, wie weit sie durch nachträgliche Einwirkung von Hitze Veränderungen erlitten haben, und danach zu beurteilen, wie weit die Produkte jeweils als wahrer Urteer anzusprechen sind oder nicht. Allzuengbegrenzte Normen aufzustellen, dürfte zurzeit bei

der Verschiedenheit der Anlagen und der angewandten Kohlen untunlich sein. Die weitaus größte Mehrzahl aller Teere dürfte schon mit der Naphthalinprobe ohne weiteres von Urteer zu unterscheiden sein. Es empfiehlt sich, sie in allererster Linie anzustellen.

Die eingangs angeführten, rein äußerlichen Merkmale des Urteeres, wie Farbe usw., brauchen nicht in allen Fällen erfüllt zu sein. Zunächst kann es vorkommen, daß der Urteer nicht bei Zimmertemperatur flüssig ist. Ist nämlich die Kühlung bei seiner Abscheidung nicht kräftig genug gewesen, so fehlen ihm natürlich die leichtsiedenden Bestandteile, die seine Dünflüssigkeit verursachen, und der Teer hat eine infolge Paraffinabscheidung mehr salbenartige Konsistenz, enthält aber trotzdem natürlich noch die wertvollen hochsiedenden Schmieröle. Wenn die Schwerflüssigkeit durch Paraffin hervorgerufen wird, so muß, da letzteres bei 50° schmilzt, bei dieser Temperatur ein solches Produkt seine Dünflüssigkeit wiedergewinnen und ist daran zu erkennen. Für einen solchen salbenartigen Teer gilt natürlich auch nicht das angegebene spez. Gew., das hier natürlich höher sein muß, da die leichteren Anteile in diesem Teer fehlen.

#### a) Mondgasteer.

Wir haben ein solches Produkt, das einer Mondgasanlage entstammte, in Händen gehabt, und es zeigte sich, daß auch das unter Nr. 3 eingangs angeführte Merkmal versagte, da der Teer vollständig schwarz war. Die Naphthalinprobe zeigte aber, daß er kein Naphthalin enthielt, also keine weitgehende Überhitzung erfahren hatte. Die in der Tabelle für Mondgasteer angeführten Zahlen für das spez. Gew. des Destillates von 200—300° und des über 300° siedenden Rückstandes zeigten auch fernerhin, daß er noch als ein Urteer anzusprechen ist, dem lediglich die niederen Bestandteile fehlen. Eine Verwechslung eines solchen Teeres, der infolge seiner starken Paraffinausscheidung und seiner dicklichen Konsistenz einen Braunkohlenteer vortäuschen könnte, kann indessen wohl kaum vorkommen, da Braunkohlenteere ein viel niedrigeres spez. Gew. haben als alle Steinkohlenprodukte infolge ihres höheren Gehaltes an Paraffinkohlenwasserstoffen. Während im eben geschilderten Falle ein Produkt vorlag, das durch seine äußere Erscheinung nicht als Urteer zu erkennen war und doch als hochsiedender Anteil eines solchen angesprochen werden mußte, der zur Schmierölgewinnung noch sehr gut zu gebrauchen sein konnte, kann auch der umgekehrte Fall eintreten, daß sich ein Teer seinen äußeren Merkmalen nach als Urteer einführt, in Wirklichkeit aber keiner ist.

#### b) Vertikalretortenteer.

Wir hatten einen solchen Fall im Vertikalretortenteer des Gaswerks Breslau. Der Teer glich äußerlich durchaus einem guten Urteer, zeigte verhältnismäßig große Dünflüssigkeit, keinen Geruch nach Naphthalin und in dünner Schicht die für Urteer sonst so charakteristische goldrote Farbe. Hier entschied indessen sofort das spez. Gew., das mit 1,084 genau so gefunden wird, wie es Lunge (vgl. Lunge-Köhler: Steinkohlenteer und Ammoniak [Braunschweig 1912], S. 217) für Vertikalretortenteer angibt. Weiterhin entschied sofort der positive Ausfall der Naphthalinprobe, wengleich auch die vorhandenen Mengen Naphthalin nur gering waren. Sehr deutlich wird indessen der Unterschied dieses Teeres gegen den Urteer durch die oben angeführten spez. Gewichtbestimmungen und das Verhalten gegen Petroläther, ein Zeichen, daß diese Probe auch einen Teer, der dem Urteer noch verhältnismäßig so nahe steht, wie der Vertikalretortenteer, mit Sicherheit zu erkennen gestattet. Diese letztere Probe gestattet auch, gleichzeitig einen Überblick zu gewinnen, wieviel der in Frage kommende Urteer an hochsiedenden, schmierölartigen Produkten enthält, da der Fall denkbar wäre, daß Teere, denen ein wesentlicher Prozentsatz dieser wertvollen Produkte bereits entnommen worden ist, auch auf dem Markt erscheinen könnten. Wie weit die Probe in dieser Hinsicht indessen für alle vorkommenden Fälle brauchbar ist, muß erst die längere Praxis entscheiden.

#### 2. Unterscheidung des Braunkohlenteeres von anderen Braunkohlenteeren. (Vgl. Abhdlg. Kohle 3, 200 [1918].)

Bearbeitet in Gemeinschaft mit W. Schneider.

Unsere Kenntnisse von den Urteeren aus Braunkohle basieren vorläufig auf den Untersuchungen von Teeren, die wir bei der Urdestillation von mitteldeutscher Schmelzkohle und von rheinischer

Braunkohle (Unionbriketts) in der Drehtrommel erhalten haben. Wir hatten uns ferner auch einen Urteer aus einer lignitischen Braunkohle vom Westerwald (Gewerkschaft Weiler I, Langenaubach) hergestellt, jedoch von diesem Teere (Ausbeute bez. auf trockene Kohle etwa 3%) nur die allgemeinen Eigenschaften festgestellt. Es ist uns daher vorläufig noch nicht bekannt, ob auch dieser Teer Schmieröle enthält, und in welchen Mengen sie darin vorhanden sind. Doch zeigte dieser zuletzt genannte Teer in seinen äußeren Eigenschaften so beträchtliche Abweichungen von den zuerst genannten, daß es uns nicht anständig erscheint, auf Grund unserer bisherigen Kenntnisse schon ganz allgemein charakteristische Merkmale für die Urteere aus Braunkohle anzugeben, die unbedingt für alle derartigen Teere aus den verschiedensten Braunkohlen Geltung haben. Ob dies überhaupt möglich ist, wird sich erst später zeigen, wenn noch mehr praktische Erfahrungen über Urteere aus Braunkohle gesammelt sind.

Doch haben wir auf Grund unserer bisherigen Kenntnisse die Eigenschaften und die Ergebnisse einiger Untersuchungen verschiedener Braunkohlenteere vergleichsweise zusammengestellt. Es ergeben sich hieraus einige einfache Kennzeichen für wirklich gute Urteere, so daß für rasche Orientierungszwecke allgemeine Richtlinien gegeben sind. Wir haben in der untenstehenden Tabelle die Ergebnisse vergleichender Untersuchungen folgender Braunkohlenteere zusammengestellt und zwar von

1. einem Urteer aus Schwelkohle der Riebeckischen Montanwerke Halle, einem einmal destillierten Urteer und einem technischen Schwelteer,
2. einem Urteer aus rheinischen Unionbriketts und einem einmal destillierten Urteer aus derselben Kohle,
3. einem guten Braunkohlengeneratorteer der Kaliwerke Prinz Adalbert, A.-G. (Gewerkschaft Einigkeit II), Oldau.

Vergleichsweise sind hier auch einige Angaben über den Urteer aus lignitischer Braunkohle gemacht.

#### a) Allgemeine Eigenschaften des Urteers.

Die aus mitteldeutscher Schwelkohle und rheinischer Braunkohle hergestellten Urteere, sowie der erwähnte technische Generatorteer sind Erzeugnisse von ziemlich fester, butterartiger Konsistenz. Sie haben daher alle ziemlich hohe Stockpunkte, die über  $+30^\circ$  liegen,<sup>6)</sup> wohingegen der technische Schwelteer und die einmal destillierten Urteere Stockpunkte zeigen, die meist sehr weit unter  $+30^\circ$  liegen (vgl. Tabelle). Die spez. Gew. der Teere bieten keine charakteristischen Merkmale, da sie infolge verschiedenen Paraffin- und Phenol-

<sup>6)</sup> In der Abhandlung von F. Schulz und V. Kabilac, Über den Braunkohlengeneratorteer aus Gasgeneratoren (Mitteilung des Industrieförderungsinstituts der Handels- und Gewerbekammer, Nr. 36, Prag 1917) sind die Stockpunkte von Generatorteeren angegeben, die beim Vergasen verschiedener Arten böhmischer Braunkohle — nähere Angaben über Herkunft der Kohlen fehlen — erhalten wurden. Sie liegen bei  $+31$ — $+34^\circ$ , entsprechen demnach in ihrer Konsistenz dem Urteer aus rheinischer Braunkohle. Die spez. Gewichte bei  $50^\circ$  sind 1,002—1,015.

gehalten ganz verschieden sind. Daß man mitunter aus Braunkohle auch Urteere mit bedeutend niedrigerem Stockpunkt erhalten kann, zeigen die Ergebnisse der Untersuchung des Urteeres aus Lignitkohle, dessen Stockpunkt bei  $+12^\circ$  liegt. Ein solcher Teer wird dementsprechend nur wenig Paraffin enthalten, wie ja auch unter Berücksichtigung des bitumenarmen Ausgangsmaterials nicht anders zu erwarten ist. Ob ein solcher Teer sich zur Gewinnung von Schmieröl eignet, muß unentschieden bleiben.

Eins gilt für den Urteer aus Braunkohle ebenso wie für den aus Steinkohle, er darf kein Naphthalin enthalten. Das Vorhandensein von Naphthalin im Teere weist darauf hin, daß unbedingt Teile des Teeres Temperaturen von mindestens  $750^\circ$  ausgesetzt gewesen sind. Betreffs Ausführung der Naphthalinprüfung verweisen wir auf die Arbeit von Franz Fischer und W. Gluud<sup>7)</sup>. Die von uns nach dem dort angegebenen Verfahren ausgeführten Untersuchungen ergaben für die untersuchten Braunkohlenteere die Abwesenheit von Naphthalin.

#### b) Untersuchung der petrolätherlöslichen, von $200$ — $300^\circ$ siedenden Kohlenwasserstoffe.

Wir haben zunächst untersucht, welche Ergebnisse man erhält, wenn man versucht, auf Grund der Angaben zur Unterscheidung des Steinkohlenteeres von anderen Steinkohlenteeren zu arbeiten. Dort war festgestellt worden, daß die Fraktion  $200$ — $300^\circ$  des entphenolierten Teeres ein bestimmtes höchstes spez. Gewicht nicht überschreitet, und dieses Resultat konnte als ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal von Urteer aus Steinkohle gegenüber anderen Steinkohlenteeren festgestellt werden und zwar für feinere Unterscheidungen, wenn nämlich die Naphthalinprobe ein negatives Resultat ergab. Wir arbeiteten zu diesem Zwecke folgendermaßen:

$200$  g Teer wurden mit  $300$  ccm Petroläther (Siedepunkt  $35$ — $65^\circ$ ) einige Minuten in einer Stöpselflasche durchgeschüttelt. War die Menge des petrolätherunlöslichen Rückstandes nur gering wie beim Schwelteer, so wurde filtriert und mit etwa  $50$  ccm nachgewaschen. Waren jedoch, wie im Falle des Urteeres und des Generatorteeres, die Mengen von petrolätherunlöslichem Rückstande bedeutend größer, so wurde unter gleichzeitigem Filtrieren nur abgeseigt und der Teer mit  $200$  ccm Petroläther nochmals durchgeschüttelt, filtriert und dann mit  $50$  ccm Petroläther nachgewaschen. Die Petrolätherlösung wurde mit  $200$  ccm 5-n. Natronlauge durchgeschüttelt, nach dem Abtrennen der Lauge diese Operation mit der gleichen Menge wiederholt, mit Wasser ausgewaschen und zur Entfernung geringer Wasserreste filtriert, hierauf der Petroläther verjagt, und das zurückgebliebene Öl fraktioniert destilliert. Die Fraktion  $200$ — $300^\circ$  wurde getrennt aufgefangen, und sowohl von dieser als auch vom Rückstand das spez. Gewicht bestimmt. Wie aus der Tabelle hervorgeht, wurden Bestimmungen nur mit dem Schwelteer und dem Urteer aus Schwelkohle, ferner mit dem Urteer aus rheinischen Unionbriketts und dem Generatorteer der Kaliwerke Prinz Adalbert durchgeführt. Es zeigt sich, wie zunächst aus den spez. Gewichten der Fraktion  $200$ — $300^\circ$  hervorgeht, daß diese Bestimmung keine Unterscheidungsmerkmale

<sup>7)</sup> Ges. Abhandl. zur Kenntnis der Kohle II. 216 [1917].

Tabelle.

	Teere aus mitteldeutscher Schwelkohle			Teere aus rhein. Unionbriketts		Teere aus lignitischer Braunkohle	Generatorteer
	1. Technischer Schwelteer	2. Urteer aus mitteldeutscher Schwelkohle	3. einmal destillierter Urteer aus Schwelkohle	4. Urteer aus rhein. Unionbriketts	5. einmal destillierter Urteer aus rhein. Unionbriketts	6. Urteer aus lignitischer Braunkohle	7. Generatorteer der Kaliwerke Prinz Adalbert
Stockpunkt	$+15/16^\circ$	$+37^\circ$	$+18^\circ$	$+33^\circ$	$+17^\circ$	$+12^\circ$	$+35^\circ$
D <sup>50</sup>	0,877	0,886	0,864	0,950	0,936	1,125	0,953
Menge des petrolätherunlöslichen Anteiles des mit Benzol gereinigten Teeres	4%	47,5%	8,5%	33%	2,5%	nicht bestimmt	37%
D <sup>20</sup> der Fraktion $200$ — $300^\circ$ des phenol- u. basenfreien petrolätherlöslichen Anteiles d. Teeres	0,874	0,859	nicht bestimmt	0,890	nicht bestimmt	nicht bestimmt	0,895
D <sup>40</sup> des über $300^\circ$ siedenden Rückstandes des petrolätherlöslichen Anteiles des Teeres	0,776	0,875	nicht bestimmt	0,979	nicht bestimmt	nicht bestimmt	0,924

für Braunkohlenurteere von anderen Braunkohlenteeren ergibt. Man erhielt für die genannte Fraktion der erwähnten Teere folgende spez. Gewichte: 1. für Fraktion 200—300° des Urteeres aus Schwelkohl 0,859, 2. für die des Urteeres aus Unionbriketts 0,890, 3. für die des Generatorteeres der Kaliwerke Prinz Adalbert 0,895, während die gleiche Fraktion des Schwelteeres aus mitteldeutschen Schwelkohl ein spez. Gewicht von 0,874 aufweist. Diese Zahlen bedeuten also kein charakteristisches Kennzeichen. Ähnliches gilt auch für den Rückstand nach dem Abdistillieren bis 300°. Es hatte sich aber hierbei gezeigt, daß Unterschiede in der Menge des in Petroläther unlöslichen Anteiles<sup>8)</sup> der einzelnen Teere vorhanden sind, und wir haben daraufhin die verschiedenen Teere, die uns zur Verfügung standen, untersucht.

c) Unterscheidung der Braunkohlenteere auf Grund der in Petroläther unlöslichen Anteile.

Wir arbeiteten hierbei derart, daß wir zunächst die Teere in heißem Benzol lösten und heiß von den benzolunlöslichen Verunreinigungen, die hauptsächlich in der Form von Kohlenstaub in den Teeren anwesend sein können, filtrierten und dann erst die Behandlung mit Petroläther vornahmen. 50 g des Teeres wurden in 100 cem heißem Benzol gelöst, heiß filtriert und mit heißem Benzol nachgewaschen. Die Benzollösung wurde eingedampft, und die letzten Reste Benzol auf dem Wasserbade im Vakuum verjagt. Von den zurückbleibenden Teeren wurden 20 g in 20 cem Petroläther (Siedepunkt 35—65°) in einem Becherglase gut durchgerührt und durch ein gewogenes Filter filtriert. Der unlösliche Anteil wurde dann noch mit 20 cem Petroläther gewaschen. Der Filtrerrückstand wurde durch Trocknen bei 100° von noch anhaftendem Petroläther befreit und dann gewogen. Wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, scheint dies tatsächlich, soweit die Untersuchungen der uns vorliegenden Teere ergaben, eine Möglichkeit zu bieten, um einen Teer als Urteer rasch zu kennzeichnen. So ergab der Urteer aus Schwelkohl rund 48% petrolätherunlösliches Erzeugnis, dagegen nur noch rund 9%, nachdem er einmal destilliert worden war. Dies ist erklärlich, denn wie früher eingehend gezeigt wurde, werden durch einmalige Destillation die Urteere weitgehend zersetzt und nehmen bezüglich der Konsistenz, des Gehaltes an paraffinartigen und an sauren Anteilen den Charakter der üblichen Schwelteere an, da das in Petroläther schwer lösliche Montanwachs usw. dabei in das petrolätherlösliche Paraffin usw. übergeht. Der technische Schwelteer aus Braunkohl enthält nach der Benzolreinigung noch 5% petrolätherunlösliche Anteile. Ähnliches ergab sich bei einem Urteer aus Unionbriketts und dem einmalig destillierten Erzeugnisse, wobei beim Urteer die Menge des in Petroläther Unlöslichen 35%, bei dem einmalig destillierten Urteer 3% betrug. Auf Grund der Ergebnisse der Menge der in Petroläther unlöslichen Anteile ist demnach auch der untersuchte Generatorteer als Urteer anzusprechen.

Für eine derartige Bestimmung der in Petroläther unlöslichen Anteile ist es notwendig, daß unter gleichen Bedingungen gearbeitet wird, und vor allem die Untersuchung mit gleichen Mengen Petroläther erfolgt, denn die Untersuchung beruht nicht darauf, daß in Petroläther völlig unlösliche Anteile von in Petroläther leicht löslichen Anteilen quantitativ getrennt werden.

Wir haben, um über diese Verhältnisse ein Bild zu gewinnen, noch einige Versuche ausgeführt, wobei mit bedeutend größeren Mengen Petroläther gearbeitet wurde.

So wurden aus 10 g Urteer aus Schwelkohl, der zuvor mit Benzol gereinigt worden war, beim Behandeln mit der doppelten Menge Petroläther (20 cem) und Nachwaschen mit weiteren 20 cem im ganzen 35% in Petroläther unlösliche Erzeugnisse erhalten. Weiter wurden 10 g gereinigter Urteer aus Unionbriketts mit der 5fachen Menge Petroläther (50 cem) behandelt und ebenfalls mit 50 cem nachgewaschen. Es wurde hierbei im ganzen 15% in Petroläther unlösliches Erzeugnis erhalten. Ferner ergab ein Versuch mit 10 g gereinigtem Generatorteer der Kaliwerke Prinz Adalbert, der mit 10 cem Petroläther 1 Stunde auf der Maschine geschüttelt wurde, im ganzen 30% in Petroläther Unlösliches. Man sieht also aus diesen Versuchen, daß die Menge des in Petroläther Unlöslichen abhängt von der Menge des zur Bestimmung benutzten Petroläthers. Doch zeigte selbst der Versuch, bei welchem man an Stelle der doppelten Menge Petroläther im ganzen die 10fache Menge Petroläther angewandt hatte, daß auch dann die Menge der in Petroläther unlöslichen Anteile be-

deutend größer ist, als z. B. die Menge, die man aus einem einmal destillierten Urteer aus Unionbriketts, der in seiner Beschaffenheit etwa einem technischen Schwelteer aus der gleichen Kohle gleichen würde, erhalten hat.

Für die Unterscheidung von Braunkohlenurteer von anderen Braunkohlenteeren hat sich demnach folgendes ergeben:

Enthält ein Braunkohlenteer Naphthalin, so ist er kein Urteer. Enthält er keines, so prüft man wie folgt. Man reinigt den Braunkohlenteer erst in der oben beschriebenen Weise in der Hitze mit Benzol und untersucht nach völligem Abdampfen des Benzols, wie angegeben, mit Petroläther. Nach unseren Untersuchungen ergaben hierbei Urteere aus Braunkohl über 30%, andere Braunkohlenteere unter 10% in Petroläther unlösliches Erzeugnis.

### 3. Unterscheidungsmerkmale des Urteeres aus Braunkohl von dem der Steinkohl.

Urteere aus Braunkohl unterscheiden sich, wenn man von dem besonderen Falle des Urteeres aus lignitischer Braunkohl absieht, durch ihre Konsistenz von den Urteeren aus Steinkohl. Letztere sind infolge ihres nur geringen Paraffingehaltes flüssige Erzeugnisse (Stp. + 3,5°), erstere dagegen von halbfester Konsistenz (Stp. über 30°). Weiterhin haben Benedikt und Bamberger und ferner Franz Fischer und H. Tropsch<sup>10)</sup> gezeigt, daß Steinkohl bei Ausführung der Zeiselschen Bestimmung der Methylzahl sich als methoxylfrei erwiesen, während Braunkohl methoxylhaltige Verbindungen enthalten. Dies spiegelt sich dann auch in der gleichen Weise in den Urteeren wider. So wurden z. B. der Urteer aus Steinkohl methoxylfrei, der Urteer aus rheinischen Unionbriketts methoxylhaltig gefunden<sup>11)</sup>. Es ist natürlich möglich, daß im Laufe weiterer Untersuchungen noch feinere Unterscheidungsmerkmale für Braun- und Steinkohlurteere gefunden werden.

[A. 168].

Mülheim-Ruhr, Mai 1918.

## Vergleichende Untersuchungen von Fraktionieraufsätzen bei konstanter Destillationsgeschwindigkeit.

Von J. FRIEDRICHS.

(Mitteilung aus dem glastechnischen Laboratorium der Firma Greiner & Friedrichs G. m. b. H., Stützerbach i. Thür.)

(Eingeg. 15.9. 1919.)

Die Entscheidung in der Normierungsfrage, die die Glasindustrie neuerdings beschäftigt, kann nicht immer vorurteilsfrei gefällt werden, da es an vergleichenden Untersuchungen fehlt. Zur Ausfüllung dieser Lücken werden seit einiger Zeit im hiesigen Laboratorium einige Arbeiten ausgeführt, die unter Einhaltung gleicher Bedingungen mittels einwandfreier Methoden ein klares Bild von der Brauchbarkeit der verschiedenen Apparate geben. Gleichzeitig sollen durch die Untersuchungen allgemeine Normen festgelegt werden, die bei Neukonstruktionen tunlichst Berücksichtigung finden mögen, um einer weiteren unnötigen Belastung des an sich schon gewaltigen Glasapparatenmaterials vorzubeugen.

Über die Fraktionieraufsätze herrscht noch vielfach Unklarheit. Obwohl bereits Lehrbücher<sup>1)</sup> sich mit dieser Frage eingehend beschäftigen und sie im allgemeinen richtig beantworten, treten immer noch Neukonstruktionen auf, die an Brauchbarkeit hinter guten alten Modellen weit zurückstehen. Was die ältesten Fraktionieraufsätze betrifft, so liegen bereits vergleichende Untersuchungen<sup>2)</sup> vor. Wenn auch die Methode, die Kreis anwandte, nicht allzu

<sup>9)</sup> Vgl. hierzu auch „Ges. Abhandl. zur Kenntnis der Kohle“, II, 339 [1917].

<sup>10)</sup> Ebenda II, 151 [1917].

<sup>11)</sup> Ebenda II, 153 [1917].

<sup>1)</sup> Man vgl. Lassar-Cohn, Organische Arbeitsmethoden. Allgemeiner Teil.

<sup>2)</sup> Kreis, Liebig's Ann. 224, 259 [1884].

<sup>8)</sup> Offenbar noch unverändertes Montanwachs u. dgl.