

Über Braunkohlenteere, ihre Aufarbeitung und Inhaltstoffe¹⁾.

II. Systematische Untersuchungen der Inhaltstoffe der Braunkohlenteere.

Von S. RUHEMANN.

(Eingeg. 14./I. 1923.)

Nachdem unter dem Druck der durch den Krieg gezeitigten Verhältnisse die Braunkohle noch weit mehr als früher zu einem wichtigen Rohstoff für die Gewinnung technischer Öle u. dgl. geworden ist, wurde der Wunsch rege, den aus ihr gewinnbaren Teer einer eingehenden wissenschaftlichen Bearbeitung zu unterziehen, weil man hoffen durfte, auf Grund solcher Forschungen zu Ergebnissen zu gelangen, die sich für die chemische Industrie als fruchtbringend erweisen würden.

Außer den von Heusler²⁾ ausgeführten wertvollen Arbeiten über die niedrig siedenden Anteile des Schweltees³⁾, sind die Braunkohlenteeröle systematisch nicht untersucht worden. Gemäß dem Programm des oben genannten Institutes ist eine Bearbeitung zunächst für die aus dem Vergasungsprozeß der Braunkohle gewonnenen Teere (Generator-Teere-Vergaserteer-Urteer) in Angriff genommen worden. Die Aufgabe erstreckt sich dahin, eine möglichst weitgehende Aufklärung über die Inhaltstoffe der Braunkohlenteere oder der Braunkohlenteeröle anzustreben.

Die Abtrennung der im Teer enthaltenen Basen, Säuren und Phenole läßt sich gruppenweise leicht bewerkstelligen. Für die weitere Kennzeichnung handelt es sich hier wesentlich um die Ausarbeitung von Methoden für die Trennung der einzelnen Glieder der zum großen Teil chemisch wohl charakterisierten Gruppen. Weit schwieriger gestaltet sich die Untersuchung des in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslichen Anteils der Teere, des sogenannten Neutralöls, wegen des in ihm enthaltenen komplizierten Gemisches von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen verschiedener Gruppen, von Schwefel- und Sauerstoffverbindungen. Das Streben muß darauf gerichtet sein, zunächst die einzelnen Gruppen entweder als solche oder durch selektive indifferenten Lösungsmittel abzutrennen oder in der Form chemischer Verbindungen zu erhalten, aus denen sie sich unverändert auf einfachem Wege wieder in Freiheit setzen lassen, bevor man zu der Isolierung der Individuen dieser Gruppen schreiten kann.

Die folgenden Arbeiten, die in Gemeinschaft mit den Herren E. Rosenthal und R. Avenarius ausgeführt wurden⁴⁾, sind als Vorstudien zu betrachten. Im nachstehenden soll über die bei der Untersuchung zunächst eingeschlagenen Wege und die bislang erreichten Ergebnisse ausführlich berichtet werden.

Als Ausgangsmaterial für diese Arbeiten diente uns ein Teer, der uns von der Firma Schott & Gen., Jena, freundlichst zur Verfügung gestellt war. Er ist entstanden in einer Drehrost-Generator-Anlage mit Retorteneinbauten, Bauart Brennstoff-Vergasungs-Aktien-Ges., Berlin. Verarbeitet wurden teils mitteldeutsche Briketts, teils Rohbraunkohle. Die Temperaturen am Absaugestutzen schwankten zwischen 45 und 168°C. Die Gewinnung ist also noch nicht als eine ideale zu bezeichnen.

IIa. Untersuchung des mit Wasserdampf flüchtigen Neutralöls.

Bearbeitet von E. ROSENTHAL⁵⁾.

In der im Teil I (S. 141) geschilderten Weise gereinigter Teer wurde zunächst der Vakuum-Destillation unterworfen. Dieselbe wurde nur so weit getrieben, bis die Temperatur bei einem Druck von 30 mm, in der Flüssigkeit gemessen, 260°C erreichte, weil um 300°C bereits starke Zersetzung eintrat, die vermieden werden mußte. Das so gewonnene Produkt wurde alsdann mit Wasserdampf bei 100°C abgeblasen und für die vorliegende Untersuchung nur das übergegangene Öl benutzt. Darauf folgte die sukzessive Behandlung dieses Teeranteils mit verdünnter Schwefelsäure, mit Soda und Natronlauge. Auf diese Weise wurde Gruppentrennung in basische Körper, in Säuren, Phenole und Neutralöle durchgeführt. Das Neutralöl wurde mit Hilfe einer großen Anzahl von unter vermindertem Druck ausgeführten Destillationen in von 5 zu 5° siedende Trennstücke zerlegt. Auch hier hatte die Vakuum-

destillation den Zweck, jede Zersetzung auszuschließen, die, wie sich zeigte, bei gewöhnlichem Druck, zumal bei den schwerflüchtigen Ölen in starkem Maße auftrat. Die einzelnen Ölteile wurden nunmehr mit Hilfe der Elementar- und Schwefelanalyse sowie des spezifischen Gewichts generell charakterisiert. Diese Methode ist zwar sehr mühselig und zeitraubend, sie gestattet jedoch ein sicheres Urteil über den Einfluß, den eine mit dem ursprünglichen Produkte vorgenommene Behandlung auf dasselbe ausübt.

Die frisch destillierten Öle hatten einen angenehmen Geruch; sie waren in den niedrigsten Fraktionen — bis etwa 80° (12 mm Druck) — durchsichtig und hellgelb. Von da ab trat eine blaue Fluoreszenz auf die bei steigendem Siedintervall bis zur Undurchsichtigkeit der Öle, selbst in dünnen Schichten, zunahm. Nach einiger Zeit verloren sie die Oberflächenfarbe und wurden braun. Diese Veränderung vollzog sich, wenn auch langsam, bei Aufbewahrung der Fraktionen in Stöpsel- flaschen. Bei erneuter Destillation zeigten die nachgedunkelten Öle die ursprüngliche tiefblaue Farbe wieder. Die nachgedunkelten Öle waren spezifisch ein wenig schwerer als die frisch destillierten, die Elementaranalyse ließ jedoch keinen wesentlichen Unterschied erkennen. Das Nachdunkeln erfolgte schneller durch Einblasen von Luft bei Anwesenheit von Licht und Feuchtigkeit.

Sehr erschwert wurden die Untersuchungen des Neutralöls durch die Anwesenheit von Schwefelverbindungen, deren Gehalt durchschnittlich auf etwa 10% geschätzt werden muß. Wären diese aliphatischer Natur, so hätte man erwarten dürfen, daß der Schwefel durch Erhitzen der Öle mit metallischem Natrium für sich oder doch in siedender alkoholischer Lösung entfernt wäre, während Thiophenkörper sich mit Hilfe von Quecksilberoxyd hätten zur Abscheidung bringen lassen müssen. Beide Methoden versagten aber; man wird daher annehmen dürfen, daß es sich hier um sehr widerstandsfähige Schwefelverbindungen handelt.

Da es nicht gelungen war, aus diesem Gewirr von Körperklassen den Schwefel zu entfernen, wurde eine Trennung mit Hilfe von selektiven Lösungsmitteln versucht. Schweflige Säure, die in der Technik für diesen Zweck mit Erfolg angewendet wird, erwies sich für die wissenschaftliche Erforschung dieser Öle in der uns freundlich zur Verfügung gestellten Apparatur der A.-G. für chemische Industrie als untauglich: Die Säure tritt scheinbar mit den Ölinhaltstoffen in Reaktion. Im Methylalkohol wurde ein geeignetes Zerlegungsmittel gefunden. Er hat dem von Tausz⁶⁾ empfohlenen Essigsäureanhydrid gegenüber den großen Vorteil, daß man ohne Kühlung arbeiten kann. Der Methylalkohol läßt sich leichter und vollständig entfernen und restlos wiedergewinnen. Durch wiederholtes Ausschütteln mit dem Alkohol werden die Öle in zwei Teile zerlegt. Der Gewohnheit entsprechend wird das Unlösliche als Raffinat und das Lösliche als Extrakt bezeichnet. Ersteres besteht zum Teil aus Paraffinen, während sich in dem Extrakt die ungesättigten Kohlenwasserstoffe sowie die Sauerstoff- und Schwefelverbindungen vorfinden. Durch nachträgliche Behandlung der Raffinate mit rauchender Salpetersäure wurden die die Paraffine begleitenden Stoffe (Naphthene?) zerstört, während jene unverändert zurückblieben und als solche durch die Analyse charakterisiert wurden.

In ihrem Verhalten Kaliumpermanganat gegenüber unterschieden sich die Neutralöle des Generatorsteers wesentlich von denen des Schweltees insofern, als ihr Verbrauch an diesem Oxydationsmittel etwa das Zwanzigfache der Gewichtsmenge beträgt, die den Heuslerschen Angaben gemäß⁷⁾ für die Schwelteeere erforderlich ist. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Teeren besteht in dem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen: In dem Generatorsteer ließ sich bislang neben Spuren von Naphthalin nur Durol in kleiner Menge als Dinitrodurol nachweisen.

Während die Anwesenheit von aromatischen Kohlenwasserstoffen neben Paraffinen verhältnismäßig einfach festgestellt werden kann, ist der Nachweis von Naphthenen neben diesen beiden Körperklassen sehr schwierig. Heusler⁸⁾ gibt zwar eine Methode an, die darin besteht, daß die Öle sukzessive mit mäßig verdünnter, mit konzentrierter und mit rauchender Schwefelsäure behandelt werden. Auf diese Weise würden die ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe entfernt, während die Paraffine unverändert zurückbleiben sollen und mit ihnen die von ihm als Naphthene angesprochenen Körper. Die Richtigkeit seiner Schlußfolgerungen hängt jedoch von folgenden Bedingungen ab: Durch rauchende Schwefelsäure müssen sämtliche Benzolkohlenwasserstoffe in der Kälte entfernt werden. Dies stößt

¹⁾ Vgl. Mitteilung I, Ztschr. f. angew. Chem. 36, 141 [1923].

²⁾ Ber. 26, 488 [1895].

³⁾ Ber. 30, 2743 [1897].

⁴⁾ Ber. 54, 2565 [1921].

⁵⁾ Dissertation, Berlin 1921.

⁶⁾ Petr. 1918/19, 961.

⁷⁾ Loc. cit.

⁸⁾ Loc. cit.

bei den höheren Homologen zweifellos auf Schwierigkeiten. Einmal sind in den ursprünglichen Ölen möglicherweise Hexa-Alkylbenzole enthalten, außerdem werden diese nach den Arbeiten von Jakobsen⁹⁾ durch konzentrierte Schwefelsäure aus den höheren Benzolhomologen gebildet. Die für diesen Prozeß erforderlichen Bedingungen sind nach den Heuslerschen Vorschriften gegeben. Es besteht somit die Gefahr, daß durch geringe Mengen von Benzolhomologen, die durch rauchende Schwefelsäure nicht entfernt werden können, ein für Paraffine zu hoher Kohlenstoff- und zu niedriger Wasserstoffgehalt, außerdem ein zu hohes spezifisches Gewicht gefunden wird. Hierdurch kann die Anwesenheit von Naphthenen vorgetäuscht werden. Wenn auch diese Komplikation durch die konzentrierte Schwefelsäure für die Heuslerschen Arbeiten kaum in Frage kommt, da es sich bei diesen um niedrig siedende Fraktionen handelt, in denen die Gegenwart höherer Benzolhomologen ausgeschlossen ist, so fällt sie bei der vorliegenden Arbeit um so mehr ins Gewicht. Ein einwandfreier Beweis für die Anwesenheit von Naphthenen konnte somit bisher nicht erbracht werden.

Experimenteller Teil.

Das aus dem Wasserdampfdestillat abgeschiedene Neutralöl (3430 g) wurde mehrfach bei einem Druck von 12 mm fraktioniert und schließlich in 17 von 5 zu 5° siedende Anteile getrennt, die sich alle als schwefelhaltig erwiesen. Ihre Elementaranalysen und spezifischen Gewichtsbestimmungen ergaben die in folgender Tabelle zusammengestellten Werte:

Fraktion	C	H	S	O	Spezifisches Gewicht
83—85°	83,34	9,96	3,46	3,24	
85—100°	83,77	9,79	3,19	3,25	
90—95°	83,65	9,76			b. 18° 0,9161
95—100°					b. 15° 0,9201
100—105°	84,91	9,81			b. 17° 0,9259
105—110°					b. 21° 0,9252
118—125°	84,86	10,02	2,77	2,35	
121—123°	85,24	10,14	3,16	1,46	
127—132°					b. 21° 0,9246
133—135°	85,90	10,43			
139—142°	85,53	10,36	2,60	1,51	
140—145°	85,62	10,36	2,59	1,43	
152—156°	85,52	10,71	2,42	1,35	
155—166°	85,53	10,78	1,89	1,89	b. 21° 0,9170

Diese Daten, zumal der Umstand, daß der Prozentsatz des Wasserstoffs stärker anwächst als der des Kohlenstoffs, deuten auf einen in den höheren Fraktionen zunehmenden Gehalt an Paraffinen hin.

Die Ursachen des Nachdunkelns der Öle.

Die naheliegende Ansicht, daß das Nachdunkeln der Öle auf Oxydationserscheinungen zurückzuführen ist, wird schon durch die Tatsache gestützt, daß die beim Lagern mißfarben gewordenen Produkte bei erneuter Vakuumdestillation ihre ursprüngliche blaue Fluoreszenz wiedererlangen, und diese Annahme wurde durch einige Versuche bestätigt. Sie zeigten, daß die Veränderung wesentlich beschleunigt wird durch Einleiten von Luft bei Gegenwart von Feuchtigkeit und direktem Sonnenlicht. Die Werte, welche das frisch destillierte und das nachgedunkelte Öl derselben Fraktion bei der Analyse und der spezifischen Gewichtsbestimmung ergaben, wiesen, wie zu erwarten war, nur geringe Unterschiede auf. Dies erhellt aus nachstehender Zusammenstellung der Versuchsanordnung und der analytischen Ergebnisse:

Die bei 139—142° siedende, frisch destillierte Fraktion ergab bei der Analyse:

C 84,52 H 9,52⁰/₁₀ und hatte das spezifische Gewicht bei 22,5° 0,9413.

Nach vierwöchentlichem Aufbewahren derselben in einer Stöpsel- flasche war sie tiefbraun gefärbt und lieferte alsdann folgende Werte:

C 84,34 H 9,42, spezifisches Gewicht bei 23° 0,9430.

Bei achtstündigem Einleiten von feuchter Luft in das in einer Kristallisierschale mit weißer Unterlage dem direkten Sonnenlicht ausgesetzte, blau fluoreszierende Öl (Szp. 136—152°) war unter Verlust der Fluoreszenz starke Braunfärbung eingetreten.

Dieses Produkt lieferte bei der Analyse die Werte:

C 85,76 H 10,57 S 2,54,

im Gegensatz zu

C 85,53 H 10,36 S 2,60,

die für das frisch destillierte Öl derselben Fraktion gefunden wurden.

Die im Neutralöl enthaltenen Schwefelverbindungen.

Die Natur dieser Verbindungen harret noch ihrer Aufklärung. Daß sie nicht der Thiophenreihe angehören, ergibt sich aus nachstehendem, unter c angegebenen Versuche. Die Eliminierung des Schwefels konnte weder durch Destillation des Öles über metallischem Natrium noch

durch Einwirkung des Metalls auf die siedenden Lösungen desselben in Methyl- oder Amylalkohol erzielt werden. Wie in einer späteren Mitteilung ausführlich berichtet werden soll, wurden zwar mit Hilfe des von Heusler angegebenen, auf der Einwirkung von Aluminiumchlorid beruhenden Verfahrens farblose Produkte erhalten, allein dabei erlitten die Öle eine weitgehende Veränderung, und überdies gelang es nicht, trotz wiederholter Behandlung mit dem Metallchlorid, sie frei von Schwefel zu erhalten.

a) Destillation über metallischem Natrium bei Atmosphärendruck.

1. Die niedrigst siedende (bis zu 85° unter 12 mm Druck) Fraktion ergab nach zweimaliger Destillation über dem Metall ein farbloses Öl, das bei der Analyse folgende Werte gab:

C 85,12 H 10,37 S 3,32,

im Gegensatz zu:

C 83,34 H 9,96 S 3,46,

die vor der Einwirkung des Metalls gefunden wurden.

2. Ein in derselben Weise mit dem bei 85—100° (12 mm Druck) übergehenden Anteil ausgeführter Versuch lieferte nachstehende Daten:

C 86,32 H 10,31 S 3,04,

im Vergleich zu

C 83,77 H 9,71 S 3,19,

welche die Analyse des ursprünglichen Öles ergab. Daraus folgt, daß auf diese Weise der Schwefelgehalt fast unverändert blieb.

b) Einwirkung von metallischem Natrium auf die siedenden alkoholischen Lösungen der Öle.

Je 20 g Öl der Fraktion 139—142° (Druck 12 mm) wurden in der dreifachen Menge Methylalkohol oder Amylalkohol gelöst und die siedenden Lösungen allmählich mit metallischem Natrium versetzt. Nach erfolgter Reaktion wurde das Produkt mit Wasser vermischt, mit Äther ausgezogen und der Extrakt im Vakuum fraktioniert. Das Öl ging unter einem Druck von 12 mm bei 135—140° über und lieferte folgende analytische Werte:

1. in methyl-alkoholischer Lösung:

C 86,69 H 11,06 S 1,05,

2. in amyl-alkoholischer Lösung:

C 85,57 H 11,01 S 1,99,

verglichen mit den Zahlen:

C 84,53 H 10,36 S 2,60,

die für das ursprüngliche Öl erhalten wurden.

Es fand somit durch die Behandlung nur eine teilweise Eliminierung des Schwefels statt.

c) Prüfung der Öle auf die Anwesenheit von Thiophenen.

90 g der niedrigst siedenden (bis 85° bei 12 mm Druck) und schwefelreichsten Fraktion wurden mit Quecksilberacetat (4,4 g), Eisessig (3,6 g) und Wasser (21 g) eine Stunde auf dem Wasserbade unter kräftigem Rühren erhitzt. Das von dem Niederschlag durch Absaugen auf einem Büchnertrichter abgetrennte Öl wurde alsdann mit Wasserdampf abgeblasen und im Vakuum destilliert. Es enthielt

S 3,34,

verglichen mit

S 3,46,

dem Werte, den das ursprüngliche Öl ergab.

Da diese Behandlung den Schwefelgehalt nicht beeinflusste, wird man auf die Abwesenheit von Thiophenen schließen dürfen.

Trennungsversuche durch indifferente Lösungsmittel.

Sie wurden anregt durch das von den Riebeck'schen Montanwerken¹⁰⁾ eingeführte Verfahren, das die Entfernung der phenolartigen Körper aus den Braunkohlenteeren bewirkt. Während sich die Neutralöle mit Amylalkohol und seinen höheren Homologen, selbst bei gewöhnlicher Temperatur vollständig mischen, tritt bei Anwendung von Methyl- und Äthylalkohol nur teilweise Lösung ein. Die auf dieser Beobachtung fußenden, nachstehend angeführten Versuche lassen erkennen, daß diese Alkohole und zumal Methylalkohol als selektive Lösungsmittel sehr geeignet sind. Die dadurch bewirkte Trennung erfolgt nach der Richtung hin, daß die Paraffine in dem ungelösten Ölanteil, dem Raffinat, angereichert sind, während andere Körpergruppen, wie ungesättigte Kohlenwasserstoffe und zumal sauerstoff- und schwefelhaltige Körper in Lösung — den Extrakt — gehen.

Versuche mit Methylalkohol.

1. 100 g der bei 118—125° (Druck 12 mm) siedenden Fraktion wurden bei Zimmertemperatur viermal mit je der gleichen Gewichtsmenge Methylalkohol (bezogen auf die jeweils vorhandene Ölmenge) geschüttelt. Das Raffinat wog alsdann 22 g, war hellgrün gefärbt, fluorescierte nicht und siedete bei 117—127° (Druck 12 mm).

⁹⁾ Ber. 19, 1209 [1886]; Ber. 20, 896 [1887]; Ber. 21, 2814 [1888].

¹⁰⁾ D.R.P. 232 657.

Der Extrakt (78 g) ging bei 120–128° (Druck 13 mm) über und zeigte tiefblaue Fluoreszenz, die beim Lagern unter Dunkelfärbung verschwand.

Die Analysen der beiden Trennstücke und des Öles vor der Behandlung mit dem Alkohol ergaben:

	C	H	S	O
Raffinat	86,07	12,09	1,62	0,22
Extrakt	84,52	9,52	3,61	2,35
Urspr. Öl	84,86	10,02	2,77	2,35

2. 130 g der Fraktion 145–155° wurden sechsmal in der gleichen Weise wie vorher mit dem Alkohol behandelt. Die nach jedesmaligem Ausschütteln ungelöst verbliebenen Mengen betragen

	1	2	3	5	6
	95	73	62	47	43 g

Das Raffinat war durchsichtig, fluorescierte nur schwach und destillierte bei 142–162° (Druck 12 mm), während der Extrakt bei 143–156° (Druck 11 mm) überging.

	C	H	S	O
Raffinat	86,54	12,90	0,84	—
Extrakt	84,82	9,47	3,03	2,58
Urspr. Öl	85,52	10,71	2,42	1,35

3. 68 g einer Fraktion, deren Siedeintervall nur um wenige Grade von der vorhergehenden differierte, wurde, wie früher, neunmal mit Methylalkohol ausgeschüttelt. Ungelöst blieben nach jedesmaliger Extraktion

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	50	41	34	30	27	24	22	20,58	19 g

Das schließlich verbleibende Raffinat fluorescierte schwach und siedete bei 156–172° (Druck 13 mm). Es wurde noch dreimal mit Methylalkohol ausgezogen, besaß alsdann eine meergüne Farbe und destillierte bei 150–166° (Druck 11 mm).

Nachstehende Zusammenstellung der Analysenergebnisse zeigt die Wirkung des Methylalkohols auf die Zusammensetzung der Trennstücke.

Raffinat neunmal extrahiert	zwölfmal extrahiert
C 86,22	C 86,18
H 13,42	H 13,84
S 0,63	S 0,47
O —	O —

Extrakt des zwölfmal mit Alkohol

behandelten Öls:	C 84,82	H 9,56	S 3,17	O 2,45
ursprüngliches Öl	C 85,53	H 10,78	S 1,80	O 1,89

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß durch mehrfaches Ausschütteln des Neutralöls mit Methylalkohol Produkte erhalten werden, die bei gewöhnlicher Temperatur darin unlöslich sind, kaum fluorescieren, durch den Sauerstoff der Luft nicht mehr verändert werden und deren Zusammensetzung darauf schließen läßt, daß in ihnen mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe nicht mehr vorhanden sind. Außerdem ergibt sich, daß die Raffinate keine Sauerstoffverbindungen enthalten und nahezu frei von Schwefel sind.

Vergleich zwischen Methylalkohol und Essigsäureanhydrid als selektive Lösungsmittel.

Die oben angegebene Methode ist ähnlich derjenigen, die Tausz zuvor empfohlen und für die technische Untersuchung von Erdölen mit Erfolg benutzt hat. Sie beruht auf der Anwendung von Essigsäureanhydrid bei –15° als selektives Lösungsmittel. Es erschien angebracht, diese Methode bei den vorliegenden Neutralölen des Braunkohlenteere zu erproben und sie mit dem Methylalkoholverfahren zu vergleichen.

100 g der Fraktion 125–130° (12 mm) wurden bei –15° dreimal mit je 66 g Essigsäureanhydrid geschüttelt, alsdann die Lösung (Extrakt) sowie der ungelöste Anteil (Raffinat) mit Wasser und Natronlauge versetzt und über Nacht aufbewahrt. Der nach dem ersten Ausschütteln mit dem Anhydrid gewonnene Extrakt wurde für sich untersucht, während die beiden letzten Extrakte vereinigt wurden; diese sind im folgenden als Nachextrakt bezeichnet. Das noch schwach fluoreszierende Raffinat (34 g) siedete bei 120–144° (12 mm), der Extrakt (31 g) bei 126–143° (12 mm) und der Nachextrakt (25 g) bei 127–144° (12,5 mm).

Andererseits wurde dieselbe Gewichtsmenge der gleichen Fraktion bei –15° mit Methylalkohol in den nämlichen Mengenverhältnissen wie in dem vorangehenden Versuch behandelt. Die Gewichte an Trennstücken und ihre Siedegrenzen waren: Raffinat 38 g bei 125–145° (12 mm), Extrakt und Nachextrakt je 26 g bei 129–146° (13 mm). Um schließlich den Einfluß der lösenden Wirkung des Methylalkohols auf die Öle bei gewöhnlicher Temperatur und bei –15° messend zu vergleichen, wurde dieselbe bei 118–125° siedende Fraktion, die bereits zu der oben angeführten Versuchsreihe diente und viermal mit Methylalkohol extrahiert war, nunmehr in gleicher Weise ebensooft mit dem Alkohol bei –15° behandelt. Das aus 360 g dieses Öles

gewonnene Raffinat (128 g) destillierte bei 118–129° (12 mm), der Extrakt bei 115–127° (11 mm).

Die Werte, welche bei den Analysen der so gewonnenen Trennstücke gefunden wurden, sind in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Fraktion 125–130° behandelt bei –15° mit:		
a) Essigsäureanhydrid,	b) Methylalkohol.	
Ursprüngl. Öl:	C 85,24	
	H 10,14	
	S 3,16	
	O 1,46	
Spez. Gew. bei 21°	0,9246	
Raffinat:	C 85,83 (85,74)	C 86,12
	H 12,54 (12,56)	H 11,65
	S 1,30	S 1,73
	O 0,33 (0,40)	O 0,50
Extrakt:	C 84,77	C 83,80 (83,91)
	H 9,49	H 9,36 (9,41)
	S 3,84	S 3,70
	O 1,90	O 3,14 (2,98)
Spez. Gew. bei 19°	0,9744	
Nachextrakt:	C 84,49	C 84,77
	H 9,03	H 9,38
	S 3,90	S 3,68
	O 2,58	O 2,17

Fraktion 118–125° behandelt mit Methylalkohol:

a) bei –15°	b) bei Zimmertemperatur
Ursprüngl. Öl:	C 84,86
	H 10,02
	S 2,77
	O 2,35
Raffinat:	C 85,97
	H 11,39
	C 86,07
	H 12,09
	S 1,62
	O 0,22
Spez. Gew. bei 15°	0,8816
Extrakt:	C 83,24
	H 9,20
	C 84,52
	H 9,02
	S 3,61
	O 2,35.
Spez. Gew. bei 19°	0,9581

Es geht daraus hervor, daß durch Ausschütteln der Öle mit Essigsäureanhydrid die in ihnen enthaltenen Paraffine besser abgeschieden werden als mittels Methylalkohol bei 15°, daß jedoch dieser Unterschied gering ist, wenn der Alkohol bei Zimmertemperatur zur Wirkung kommt. Die sauerstoff- und schwefelhaltigen Körper werden bei beiden Arbeitswegen fast gleich gut extrahiert. Daß die Raffinate bei beiden Verfahren keine analytischen Werte ergaben, die im Bereich der gesättigten Kohlenwasserstoffe liegen, hängt mit dem niedrigen Gehalt an Grenzkohlenwasserstoffen der ursprünglichen Braunkohlenteeröle im Vergleich zu den Erdölen zusammen, in denen Paraffine neben geringen Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen vorliegen.

Behandlung der wasserdampflichen Neutralöle mit rauchender Salpetersäure.

Rauchende Salpetersäure wirkt auf die Neutralöle, zumal auf die an ungesättigten Kohlenwasserstoffen reicheren, wie sie in den Methylalkoholextrakten vorliegen, mit explosionsartiger Heftigkeit und unter starker Wärmeentwicklung und Abgabe von salpetrigen Dämpfen. Um die Reaktion zu mildern, wurde das Öl mit der dreifachen Gewichtsmenge von Eisessig gemischt und die mit Eis und Kochsalz gekühlte Lösung tropfenweise mit einem Überschuß von rauchender Salpetersäure versetzt. Dabei schied sich an der Oberfläche ein hellgelbes Öl ab, das wesentlich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen bestand. Wurde nach erfolgter Einwirkung die Kältemischung entfernt, so trat eine zweite Reaktion unter schwächerer Selbsterwärmung ein, die anfänglich durch Wasserkühlung gemäßig wurde. Nach zwölfstündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur war die Reaktion beendet, und es hatte sich unterhalb der oben erwähnten hellen Schicht eine solche von dunkelbrauner Farbe gebildet.

Auf diese Weise wurde der Extrakt, welcher aus der Fraktion 118–125° mit Methylalkohol ausgezogen war, mit rauchender Salpetersäure behandelt. Das Öl ging ohne Schichtenbildung in Lösung. Man wird aus diesem Befunde schließen dürfen, daß der Extrakt keine Paraffine enthielt. Ob auch die Extrakte der anderen Ölfraktionen frei von diesen Kohlenwasserstoffen sind, werden weitere Versuche zeigen, die im Gange sind.

Behufs Untersuchung der im Neutralöl vorkommenden Paraffine wurden einige seiner Fraktionen in der oben geschilderten Weise der Wirkung der Salpetersäure preisgegeben. Auf Grund des Befundes, daß die dabei gebildeten und auf der Oberfläche der Reaktionsmasse abgeschiedenen hellgelben Öle nicht stickstofffrei waren, und daher kleine Mengen von Nitroverbindungen enthielten, wurden sie mit Zinn und Salzsäure behandelt und alsdann mit Wasserdampf destilliert. Aus der bei 140–145° (Druck 12 mm) siedenden Fraktion wurde auf diese Weise ein farbloses Öl (4,9 g) erhalten, das unter 13 mm Druck bei 148–160° übergang, in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrte und bei der Analyse folgende Werte ergab:

C 85,04%	H 14,88%
85,07	14,81

Das unter denselben Bedingungen aus der Fraktion 135–140° (100 g) gewonnene Öl (8,5 g) destillierte bei 144–162° (14 mm Druck). Es wurde noch einmal fraktioniert und der bei 144–147° übergehende Anteil für die Analyse benutzt. Die nach der Gefrierpunktmethode in benzolischer Lösung ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab:

M 234,1 (233,5)

Daraus geht hervor, daß es sich hier um Paraffine von der durchschnittlichen Zusammensetzung $C_{16}H_{34}$ – $C_{17}H_{36}$ handelte.

Ber. für $C_{16}H_{34}$:	C 84,86	H 15,14	M 226
„ „ $C_{17}H_{36}$:	C 84,90	H 15,10	M 240
Gefunden	C 85,08	H 14,81	M 233,5
	85,18	14,84	234,1

Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die Neutralöle.

In Anlehnung an die Arbeiten von Heusler¹¹⁾ wurde in die mittels einer Turbine gut gerührte Fraktion (80 g) vom Siedep. 95–100° eine 5%ige schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung hinzugegossen, bis keine Entfärbung mehr erfolgte; dies trat ein, nach Verbrauch von 100 g des Salzes. Das Reaktionsprodukt wurde alsdann mit Wasserdampf abgeblasen und das übergegangene farblose Öl (27 g) nacheinander mit Natronlauge und Wasser gewaschen. Es siedete bei 83–120° (Druck 12 mm) und lieferte bei der Analyse folgende Werte: Mit Permanganat behandeltes Öl: C 85,92 H 11,13, während für das ursprüngliche Öl: C 83,65 H 9,76 gefunden wurden. Das Wasser des Dampfdestillates enthielt Essigsäure in reichlicher Menge neben Spuren von Buttersäure, der Rückstand viel Oxalsäure.

Durch das Permanganat werden wohl die leicht oxydablen Inhaltsstoffe des Neutralöls zerstört unter Zurücklassung eines Körpergemisches, wie es in den Methylalkohol-Raffinaten vorliegt. Es reagiert noch kräftig sowohl mit konzentrierter Schwefelsäure wie mit rauchender Salpetersäure. Bei der Behandlung mit der letzteren Säure unter den früher angegebenen Bedingungen wurde aus 23 g dieses Öles ein aus Paraffinen bestehendes farbloses Produkt erhalten, das bei 95–111° (12 mm) destillierte und dessen Elementaranalyse ergab:

C 84,76 H 15,05.

Während bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die oben angeführten höher siedenden Fraktionen keine Nitroderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe aufgefunden wurden, zeigte sich ein solches bei der Anwendung dieser Reaktion auf den bei 95–100° siedenden Anteil. Es hatte sich in geringer Menge neben der öligen, aus Paraffinen bestehenden Schicht als festes Produkt abgeschieden, das aus Eisessig in gelben Nadeln kristallisierte. Durch den Schmelzpunkt (205–206°) und die Mikroanalyse:

Gef. N 13,04

Ber. N 12,50

ist diese Verbindung als Dinitrodurol charakterisiert. Damit ist das Vorkommen von Durol im Neutralöl bewiesen.

Der Nachweis des Naphthalins erfolgte in dem bei 210–230° siedenden Anteil des Neutralöles in folgender Weise:

In 7,4 g des Öles wurden 10 g Pikrinsäure in der Wärme gelöst. Nach dem Erkalten wurde der entstandene Kristallbrei scharf abgesaugt und mit Wasserdampf abdestilliert. Ein kleiner Teil des übergegangenen Öles erstarrte in der Kälte und so wurde durch Absaugen und Umkristallisieren aus Petroläther eine kleine Menge farblosere Kristalle erhalten, die nach Naphthalin roch.

F. P. 71–72° für Naphthalin 79–80°

Subst. 0,0788 g	CO ₂ 0,2686 g	H ₂ O 0,0474 g
Ber. f. Naphthalin	C 93,75	H 6,25
Gef.	C 92,99	H 6,73

Da später in den entsprechenden im Vakuum destillierten Ölen auf diese Weise Naphthalin nicht mehr nachgewiesen werden konnte, liegt die Vermutung nahe, daß sich dieses durch Zersetzung gebildet hatte. Kürzlich¹²⁾ wurden auch Spuren von Naphthalin in derselben Arbeitsweise aufgefunden.

¹¹⁾ loc. cit. ¹²⁾ Brennstoffchem. III. 22, 372, Schrader und Zerbe,

Einwirkung von Schwefelsäure auf die Neutralöle.

1. 100 g der Fraktion 105–110° wurden mit 20 g verdünnter Säure, bestehend aus 1 Teil Wasser und 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, und alsdann mit einer solchen, welche auf 3 Teile konzentrierter Schwefelsäure 1 Teil Wasser enthielt, behandelt und nach Abtrennung des sauren Auszugs mit Wasserdampf destilliert. Das so gewonnene Öl besaß eine hellgelbe Farbe, siedete bei 99–115° (13 mm) und ergab bei der Analyse folgende Werte: C 84,97 H 10,04, während für das ursprüngliche Öl: C 84,91 H 9,81 gefunden wurden.

66 g dieses Produktes wurden nunmehr vorsichtig und unter Kühlung mit konzentrierter Schwefelsäure zweimal mit je 33 g geschüttelt und das zurückgebliebene Öl (6 g) im Vakuum destilliert. Es ging bei 105–125° (12 mm) über und lieferte nachstehende analytische Daten: C 85,90 H 14,17. Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf 5,5 g desselben resultierten 4 g unangegriffenes Öl.

2. Zu einem andern Versuch, für den 150 g der Fraktion 115–120° benutzt wurden, kam alsbald konzentrierte Schwefelsäure zur Verwendung. Da nach dem Schütteln keine Schichtenbildung eintrat, wurde die Reaktionsmasse auf Eis gegossen und mit Wasserdampf destilliert. Nunmehr wurde das übergegangene Öl wiederum mit der konzentrierten Säure in Berührung gebracht, bis sie sich nicht mehr färbte. (Die Scheidung des Öles von der Säure erfolgte jetzt in kurzer Zeit.) Es verblieben 22 g eines bei 115–135° (12 mm) siedenden Öles, das bei der Analyse folgende Werte ergab: C 86,30 H 13,73, während für das ursprüngliche Öl: C 84,86 H 10,02 gefunden wurden.

Durch nachträgliches Ausschütteln dieses Produktes mit rauchender Salpetersäure verbleibt ein farbloses, unter Atmosphärendruck bei 234–246° destillierendes Öl, das C 84,82 H 14,99 enthielt.

Die vorstehenden Versuchsergebnisse, welche bei der Behandlung der Ölfractionen mit Schwefelsäure unter den von Heusler¹³⁾ für die Untersuchung der Schwel- und Schieferteere angegebenen Bedingungen erhalten wurden, decken sich im wesentlichen mit denen dieses Forschers. Die Schlüsse jedoch, die man versucht wäre, aus ihnen zu ziehen, können, wie vorher ausgeführt wurde, nicht als stichhaltig betrachtet werden, wie es bei analogen Arbeiten von anderer Seite geschehen ist.

Zusammenfassung.

Die vorstehend wiedergegebene Arbeit über die leicht siedenden phenol- und basenfreien Anteile der Braunkohlen-Vergaserteere (Generatoreteere) ergab:

a) Die Öle sind Gemische aus reinen Kohlenwasserstoffen und solchen mit Schwefel- und Sauerstoffverbindungen.

b) Für die Trennung der komplizierten Gemische lassen sich selektiv wirkende Lösungsmittel bis zu einem gewissen Grade anwenden. Günstig erwies sich neben dem von Tausz empfohlenen Essigsäureanhydrid der Methylalkohol. Die darin unlöslichen Anteile sind arm an Schwefel, sauerstofffrei und spezifisch leicht, während die löslichen Trennstücke sauerstoff- und schwefelreich und spezifisch schwerer sind.

c) Die Entfernung des Schwefels aus den vorliegenden Verbindungen gelang weder durch metallisches Natrium, noch durch dasselbe in methyl- oder amyalkoholischer Lösung. Nur der Sauerstoffgehalt wurde weiter herabgedrückt. Thiophene ließen sich mittels Quecksilberacetat nicht nachweisen.

d) Die von Heusler angegebene Methode des Nachweises der Naphthene kann für hochsiedende Öle nicht als einwandfrei gelten.

e) Paraffinkohlenwasserstoffe wurden abgeschieden; ihrer Größenordnung nach liegen sie im Bereich $C_{16}H_{34}$ bis $C_{17}H_{36}$. Von aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde das Durol mit Sicherheit festgestellt.

f) Der leitende Gedanke der Arbeitsweisen war, tiefgehende chemische Veränderungen bei der Untersuchung der vorliegenden Körper zu vermeiden, da nur bei schonender Behandlung eine einwandfreie Aufklärung ihrer Natur erzielt werden kann.

Weitere Untersuchungen nach dieser Richtung sind im Gange.

[A. 11.]

Apparat zur Halogenbestimmung in organischen Verbindungen.

Von K. RÜBKE.

Mitteilung aus dem analytischen Laboratorium von Schimmel & Co.,

Miltitz bei Leipzig.

(Eingeg. 7/2. 1923.)

In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit von J. Voigt über: „Die quantitative Bestimmung von Chlor in Benzaldehyd“ wird die im Aprilbericht¹⁾ 1921 von Schimmel & Co. beschriebene, dem gleichen Zweck dienende Analysenmethode erwähnt.

¹³⁾ loc. cit.

¹⁾ Bericht April 1921, 56.