

deutlicher Zug zur Konzernbildung, der vielleicht durch die unausgesetzten Preisunterbietungen der einzelnen Hersteller zu erklären ist. Daran werden auch die Bildung von Verbänden und Vereinigungen nichts ändern, ebenso wenig die Vorrechnung von richtigen Kalkulationen, wie auch die lebhaften Debatten der letzten Zeit in den Fachzeitschriften, ob Syndikatsbildung in der Seifenindustrie möglich sei oder nicht. Auch der mit viel Geschick und großem Aufwand an Scharfsinn von Loebelel geführte Kampf gegen die „unechte“ (d. i. gefüllte) Seife dürfte ebenso sehr an den Verbrauchern wie an den Erzeugern scheitern<sup>70)</sup>.

Die jährliche Erzeugung an Seifen kann auch diesmal mangels einer von irgendwelcher amtlichen Seite durchgeführten Statistik wiederum nur annähernd geschätzt werden. Es scheint, daß sich die Erzeugung auf demselben Stande ihrer Gesamthöhe nach gehalten hat, der in dem eingangs erwähnten Referat des Verfassers im Jahre 1924 angegeben wurde, nur dürften sich die Einzelzahlen, ohne wesentliche Veränderung derjenigen für die Toiletteseife, zu ungünsten der Kernseife in der Richtung zu den Seifenpulvern verschoben haben.

Der Export soll abgenommen, der Import, jedoch nur von Luxusseifen zugenummen haben; der Stand der französischen Valuta ist anscheinend der Hauptgrund hierfür.

[A. 186.]

## Über die Isolierung und Identifizierung einiger in Schieferteröl vorkommender Thiophenverbindungen

von H. SCHEIBLER.

Organisches Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin. Vorgetragen am 29. Mai 1926 in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der Hauptversammlung in Kiel.

(Eingeg. 12. Juli 1926.)

Die durch Verschwelen bituminöser Schiefer gewonnenen Schieferteröle haben je nach dem Ausgangsmaterial eine recht verschiedene Zusammensetzung. So ist das schottische und amerikanische Schieferteröl reich an Paraffin und liefert außerdem ein brauchbares Benzin, Leuchtöl, Gasöl und Schmieröl. Auch die meisten deutschen Ölschiefervorkommen werden auf diese Produkte verarbeitet.

Eine Sonderstellung nimmt das aus dem Ölschiefer des Karwendelgebirges in Tirol und Oberbayern gewonnene Teeröl infolge seines hohen Schwefelgehaltes ein. Versuche, eine Entschwefelung nach dem Fraschischen Verfahren durchzuführen, waren erfolglos<sup>1)</sup>, auch die Raffination mit konzentrierter Schwefelsäure ist nicht angebracht, da fast die Gesamtmenge des Teeröls von Schwefelsäure aufgenommen wird. Bedingt wird dieses Verhalten durch den hohen Gehalt an ungesättigten Substanzen, und zwar handelt es sich hier nicht nur um Kohlenwasserstoffe, sondern hauptsächlich um schwefelhaltige Verbindungen. Daß letztere in überwiegender Menge aus den Homologen des Thiophens bestehen, konnte bereits vor 12 Jahren festgestellt werden<sup>2)</sup>. Denn

<sup>70)</sup> Bloedner, Seifensiederitzg. 1925, Nr. 26/27; Loebelel, ibid. 1925, Nr. 1/2 u. 20/21, 1926, Nr. 1 bis 7 u. 16; Joachim, ibid. 1925, Nr. 52/53; Jaeschke, ibid. 1926, Nr. 9 u. 14; Löffl, ibid. 1926, Nr. 11 u. 12; Deckert, ibid. 1926, Nr. 15/16.

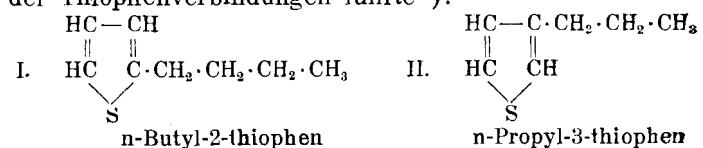
<sup>1)</sup> E. Berl und W. Schmidt, Brennstoff-Chemie 7, 49 [1926]; vgl. auch Ullmann, Encycl. d. techn. Chemie 4, 669 und A. Fürth und Jaenike, Z. ang. Ch. 38, 166 [1925].

<sup>2)</sup> H. Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1815 [1915]; 49, 2595 [1916]; 52, 1903 [1919]; Archiv d. Pharmazie 258, 70 [1920].

nur so erklärt sich die auffallende Indifferenz gegenüber Alkalien sowie auch gegenüber Kupfer und selbst Natrium, wenigstens bei nicht zu hohen Temperaturen. Nur durch längeres Erhitzen mit Kalium wird der Schwefel vollständig abgespalten. Dagegen sind die Schwefelverbindungen sehr empfindlich gegenüber starken Säuren und Halogenen und geben überhaupt alle Reaktionen, die für aromatische Kohlenwasserstoffe typisch sind, nur in verstärktem Maße. Man hat daher von einem „hyperaromatischen Charakter“ der Thiophenverbindungen gesprochen. — Der Gehalt an Thiophen-Homologen war bei einigen der von mir untersuchten Schieferteröle recht bedeutend, so enthält das aus dem Seefelder Ölstein destillierte „Ichthyol-Rohöl“ hiervon 50 %. Eine technische Verwertung solcher Teeröle wäre nicht möglich gewesen, wenn nicht ihre medizinische Wirksamkeit erkannt worden wäre. Die Anwendung der rohen Teeröle verbietet sich wegen ihrer unangenehmen äußeren Eigenschaften; meist gelangt ein durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure und nachherige Neutralisation mit Ammoniak hergestelltes Produkt das „Ichthyol“ zur Verwendung, das in Wasser löslich ist oder vielmehr eine wässrige Emulsion bildet. Als wirksame Bestandteile enthält es die bereits im Rohöl enthaltenen Schwefelverbindungen der Thiophenreihe, während die bei der Behandlung mit Schwefelsäure entstandenen Sulfosäuren bzw. deren Ammoniumsalze die Emulsion der Schwefelverbindungen bewirken.

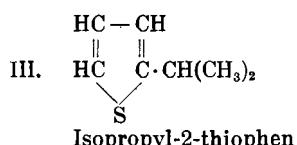
Durch aufeinanderfolgende Behandlung des Rohöls mit Natronkalk und darauf mit Natrium und gasförmigem Ammoniak bzw. mit Natriumamid läßt sich ein hellgelb gefärbtes, nicht unangenehm riechendes Öl gewinnen, das noch den Gesamtgehalt der Thiophenverbindungen des ursprünglichen Rohöls enthält und das infolgedessen sich ausgezeichnet für medizinische Zwecke eignet<sup>3)</sup>.

Aus dem in der geschilderten Weise gereinigtem Öl gelang es nun auch verschiedene Thiophenverbindungen zu isolieren und mit auf synthetischem Wege hergestellten Substanzen zu identifizieren. Zu diesem Zwecke wurde das gereinigte Schieferteröl in einzelne Fraktionen zerlegt, in jeder derselben der Schwefelgehalt bestimmt und unter der Annahme, daß dieser sich nur in Thiophen-Homologen vorfindet, die Menge derselben annähernd berechnet. Bei der nun folgenden „partiellen Acetylierung“ wurde Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in nicht ausreichender Menge in Anwendung gebracht. Hierdurch wurde verhindert, daß neben Thiophen-Homologen auch aromatische Kohlenwasserstoffe sich mit Acetylchlorid umsetzen. Aus den so erhaltenen Thiophenketonen wurden deren p-Nitrophenylhydrazone hergestellt, von denen sich die aus den niedrig siedenden Fraktionen erhaltenen durch gutes Kristallisierungsvermögen und scharfe Schmelzpunkte auszeichnen, die erhebliche Unterschiede bei den isomeren Verbindungen aufwiesen. Es war so ein Vergleich mit den p-Nitrophenylhydrazonen der Acetylverbindungen verschiedener auf synthetischem Wege erhaltener Thiophen-Homologen möglich, der zur Identifizierung folgender in Schieferterölen vorkommender Thiophenverbindungen führte<sup>4)</sup>:



<sup>3)</sup> H. Scheibler, B. 52, 1903 [1919]; D. R. P. 327 050 und 331 793.

<sup>4)</sup> H. Scheibler, und M. Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. 54, 139 [1921]; H. Scheibler und F. Rettig, Ber. d. d. chem. Ges. 59, 1194 [1926]; 59, 1198 [1926].



Von diesen wurde I. in einem Schieferteeröl gefunden, das aus einem in der Nähe des Achensees vorkommenden Ölschiefer destilliert worden war, während II. und III. aus einem Schieferteeröl stammten, das bei Seefeld in Tirol gewonnen wurde.

Zweifelsohne lassen sich auch die Thiophenverbindungen der Steinkohlen- und Braunkohlenteeröle ebenso wie das für die Schieferteeröle im Jahre 1915 beschrieben worden ist<sup>5)</sup> in Form ihrer Acetylverbindungen sowie kristallisierter Derivate derselben isolieren. So haben auch bereits J. K. Pfaff und A. Kreutzer 2-Methyl-2-acetothion aus Braunkohlenteerbenzin erhalten unter Benutzung von Phosphorpentoxyd als Kondensationsmittel<sup>6)</sup>. Dagegen ist die früher übliche Methode zur Gewinnung von Thiophenverbindungen mittels Quecksilberchlorid, die für Thiophen selbst ohne Schwierigkeiten zum Ziele führt<sup>7)</sup>, in den meisten Fällen unbrauchbar, weil außer Thiophen nur eine beschränkte Anzahl seiner Homologen mit Sublimat glatt reagiert. Nach Friedel-Crafts lassen sich dagegen alle Thiophenverbindungen verarbeiten, die mindestens ein Wasserstoffatom direkt an den Thiophenring gebunden enthalten. — Wahrscheinlich finden sich auch solche Thiophenverbindungen in den Teerölen vor, bei denen alle vier Thiophen-Wasserstoffatome durch Alkylgruppen oder durch ringförmig geschlossene Kohlenstoffketten ersetzt sind. Solche Körper müssen ebenso wie die hexa-substituierten Benzole indifferent gegenüber den für aromatische Kohlenwasserstoffe typischen Reagenzien sein. Sie sind wahrscheinlich in dem geringen Ölanteil (neben gesättigten Kohlenwasserstoffen) enthalten, der bei der Sulfurierung der Rohöle zurückbleibt. Für ihre Isolierung fehlt vorläufig noch die Methode. [A. 196.]

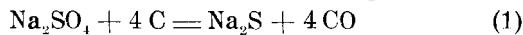
## Über die Reduktion von Natriumsulfat zu Schwefelnatrium

von Prof. PETER P. BUDNIKOFF.

Laboratorium für anorganisch-chemische Technologie an dem Technologischen Institut Charkow (Rußland).

(Eingeg. am 20. Juni 1926)

Das heute am meisten verwendete Verfahren der Darstellung von Schwefelnatrium beruht auf der Reduktion von Natriumsulfat mit Kohle<sup>1)</sup> bei einer Temperatur von etwa 1000° laut folgender Gleichung:



Die für diesen Prozeß erforderliche Temperatur ist infolge des exothermen Verlaufs des Prozesses leicht erreichbar<sup>2)</sup>.

Theoretisch müssen aus 142 Teilen Natriumsulfat und 48 Teilen Kohle 78 Teile Schwefelnatrium entstehen. Gewöhnlich schwankt aber das Verhältnis von Sulfat zu Kohle zwischen 1:1 und 3:1, was

<sup>5)</sup> H. Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1822 [1915].  
<sup>6)</sup> J. K. Pfaff und A. Kreutzer, Z. ang. Ch. 36, 437 [1923]; vgl. W. Steinopff, Liebigs Annalen 424, 1 [1920].

<sup>7)</sup> O. Dimroth, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 759 [1899]; 35, 2035 [1902].

<sup>1)</sup> Die Reduktion kann auch mit Hilfe von Erdöl, Masut, Pech, Teer u. a. durchgeführt werden.

<sup>2)</sup> Über die Darstellung von Schwefelnatrium in der Praxis siehe die Abhandlung des Verfassers „Schwefelnatrium“ in der Zeitschrift „Chemische Industrie“ (russ.) 1, 1–7 [1926].

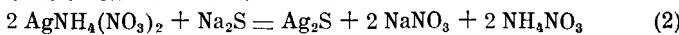
von den Beschaffenheiten beider Ausgangsstoffe abhängig ist. Die Schmelzdauer ist 30 Minuten bis 1 Stunde.

Folgende Fragen sind nach Meinung des Verfassers in der Literatur noch nicht genügend aufgeklärt worden: die erforderliche Kohlenmenge, die günstigste Schmelztemperatur, die Dauer des Verfahrens, der Einfluß der in der Schmelze befindlichen, verschiedenen, beigemengten Stoffe auf die Ausbeute an Schwefelnatrium; indessen haben diese Fragen nicht nur theoretische, sondern auch große praktische Bedeutung.

Zur Aufklärung aller erwähnten Einflüsse, der Kohle, der Temperatur, der Zeit und der verschiedenen Beimengungen auf den Reaktionsverlauf und dessen Endeffekt, wurden vom Verfasser eine Reihe von Untersuchungen im Laboratorium, sowie im fabrikmäßigen Maßstabe durchgeführt.

**Arbeitsmethode.** Als Ausgangsstoffe für die Laboratoriumsuntersuchungen dienten das chemisch reine calcinierte Natriumsulfat von Kahlbaum und Kohle aus Rohrzucker.

Eine Einwage von 2 g Sulfat mit einer bestimmten Menge Kohle wurde in einem mit Deckel bedeckten und in einen elektrischen Heraeus-Muffelofen gestellten Porzellantiegel auf eine Temperatur von 750° bis 950° erhitzt. Die Temperatur wurde dabei mit dem Pyrometer von Le Chatelier gemessen. Alle Ofenöffnungen wurden möglichst vollständig mit Ton zugeschmiert, um die Möglichkeit einer unnötigen Oxydation auszuschließen. Nach Verlauf einer bestimmten Zeit wurde der Tiegel mit der erhaltenen Schmelze aus dem Ofen schnell herausgenommen und in einen Erlenmeyerkolben gestellt, welcher, um eine Oxydation der Lösung zu verhindern, mit einem mit Gummidiventil versehenen Stopfen nach Eingießen von 200–250 ccm destillierten Wassers zugedeckt wurde. Aus der erhaltenen Lösung wurden 10–25 ccm zur Titration ausgespiert. Die Lösung wurde meistens mit ammoniakalischer Silbernitratlösung titriert<sup>3)</sup>. Diese Methode beruht auf der Unlöslichkeit von Silbersulfid in Ammoniak:



Eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Lösung wurde in einem Erlenmeyerkolben zum Sieden gebracht, dann wurde Ammoniak zugesetzt, und die ammoniakalische Silbernitratlösung aus einer Bürette tropfenweise solange zugesetzt, bis die Ausscheidung von schwarzem Silbersulfidniederschlag aufhörte. Die zu titrierende Lösung wurde dabei von Zeit zu Zeit kräftig durchgeschüttelt. Der Schluß der Titration ist leicht erkennbar<sup>4)</sup>; ein überschüssiger Tropfen erzeugt, nach dem Umrühren, eine violettblaue Färbung, was auf den Schluß der Entstehung von Schwefelsilber deutet<sup>5)</sup>.

**Einfluß der Kohle auf die Ausbeute an Schwefelnatrium in der Schmelze.** Chemisch reines Sulfat wurde sorgfältig mit Rohrzuckerkohle vermischt, und zwar in Verhältnissen von Sulfat zu Kohle: 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1. Die Erhitzung geschah bei Temperaturen von 750°, 850°, 900° und dauerte verschiedene Zeiten lang.

Die Untersuchungsergebnisse bei einem Verhältnis von Sulfat zu Kohle 1:1 sind in Tabelle 1 angegeben.

<sup>3)</sup> Die ammoniakalische Silbernitratlösung wurde auf folgende Weise dargestellt: 13,345 g reines Silber wurden in reiner Salpetersäure aufgelöst. Zur erhaltenen Lösung wurden 250 ccm Ammoniak hinzugefügt und das Ganze mit Wasser auf 1 l verdünnt. Jedes Kubikzentimeter dieser Lösung entspricht 0,005 g Na<sub>2</sub>S.

<sup>4)</sup> Bei den verdünnten Lösungen der Schmelzen, wie z. B. bei 1 g Sulfat und 0,5 g Kohle auf 250 ccm Lösung, ist diese Methode schlecht verwendbar, da bei den ersten hinzugefügten Tropfen der ammoniakalischen Silbernitratlösung eine Trübung entsteht, welche weder beim Kochen, noch beim Schütteln verschwindet.

<sup>5)</sup> Näheres über die Methode s. W. I. Minajeff, Nachrichten des Technologischen Instituts Tomsk, Bd. 44 [1923].