

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1894. Heft 17.

## Mittheilungen aus der Praxis der Steinkohlentheerdestillation.

Von

Dr. H. Köhler.

### 1. Über Ursachen und Verhütung der Corrosion bei Theerblasen.

Es ist eine jedem Theerdestillateur bekannte Erscheinung, dass die schmiedeisernen Theerblasen durch Corrosion an jenen Stellen am meisten leiden, an denen sie nicht mit Theer in directe Berührung kommen, also an der Haube oder dem Dom, wo sie lediglich der Einwirkung der Destillationsprodukte des Steinkohlentheers ausgesetzt sind. Schon Lunge<sup>1)</sup> weist auf diese eigenthümliche Erscheinung hin, ohne jedoch eine Erklärung dafür zu geben. Vor einigen Jahren hatte ich nun Gelegenheit, eine Beobachtung zu machen, die geeignet erscheint, auf die Natur dieses Vorgangs einiges Licht zu werfen, und über die ich hier berichten will.

Unterzieht man eine Theerblase nach mehrjährigem Gebrauch einer genauen Beobachtung im Innern, so wird man finden, dass sie in der Höhe der gewöhnlichen Theerfüllung fast gar nicht gelitten hat, dass dagegen die Haube oder der Dom stark zerfressene Stellen aufweist und dies namentlich an jenen Punkten, an denen infolge Freiliegens des Eisens Condensation der Dämpfe und Zurückfliessen von Flüssigkeit an der Wandung stattfindet, also dort, wo die Stutzen für Mannloch, Helm und Füllrohr angenietet sind. Es sind also nicht die Dämpfe des Steinkohlentheers, welche den Angriff in erster Linie bewirken, sondern die condensirte Flüssigkeit. Die gleiche Erfahrung macht man an den schmiedeisernen Kühlslangen nach mehrjährigem Gebrauch. Dieselben erweisen sich im Allgemeinen zwar ringsum, aber hauptsächlich an jener Seite zerfressen, welche von dem fliessenden Condensat getroffen wird. Hier ist man sogar im Stande, mit einiger Sicherheit anzugeben, welcher Fraction des Steinkohlentheers die Ursache der Zerstörung hauptsächlich zugeschrieben werden muss: es ist der Vorlauf, welcher zu Anfang der Destillation in etwa

federkielstarkem Strahle rinnt, denn genau in der Breite dieses Strahles zeigt sich in der ganzen Länge des Kühlers, und zwar namentlich in den oberen Partien und den Biegungen, ein förmliches Rinnse eingefressen, welches die, meistens 3 bis 4 mm starke, Wandung des Rohres oft bis auf Papierdicke reducirt. Würden auch die höher siedenden Bestandtheile des Steinkohlentheers eine gleiche Wirkung auf das Eisen ausüben, so müsste diese Rinne zum Mindesten breiter sein, weil die aus solchen Ölen bestehenden Fractionen bereits in mächtigem Strahle rinnen, welcher eine breite Fläche der inneren Wandung des Kühlerrohrs bedeckt. Diese Ansicht wird zudem noch bestätigt durch den Befund der Blasen und Kühler, welche zur Redestillation der schweren Öle, z. B. des Anthracenöls, dienen, und bei denen man selbst nach mehrjährigem Gebrauch eine nennenswerthe Corrosion nicht zu finden vermag. Man ist sonach ohne Weiteres zu dem Schlusse berechtigt, dass auch die Corrosion der Haube der Blasen der Condensation der leichten Öle zugeschrieben werden muss.

Eine directe Bestätigung findet dieser Schluss in der Beobachtung, über die ich hier berichten will. Zwei liegende Blasen von gleicher Herkunft und von je etwa 125 hk Füllung waren seit etwa 5 Jahren im Betrieb und zwar wurde die eine davon hauptsächlich bis auf Pech abgetrieben, während die andere ausschliesslich zur Entwässerung von Theer für gewisse Zwecke verwendet wurde. Letztere wurde also während dieser Zeit mindestens doppelt so oft chargirt als erstere. Während nun bei der ersten schon nach wenigen Jahren eine Reparatur der Feuerbleche nöthig wurde, hielt sich die letztere die ganzen 5 Jahre ausgezeichnet, wurde aber dann ganz plötzlich an den oberen Nähten dermaassen undicht, dass sie ausgelegt werden musste. Beim Befahren der Blase zeigte sich anscheinend alles in bester Ordnung; bei näherer Untersuchung jedoch stellte sich heraus, dass die anfänglich 12 mm starke Kesselwandung in der Nähe des Domes stellenweise auf 3 mm zusammengeschrumpft war, so dass sich in dieselbe mit Leichtigkeit Löcher schlagen liessen. Dabei hatte es den Anschein, als ob die Nieten wohl erhalten geblieben wären. Allein dies erwies

<sup>1)</sup> Ind. des Steinkohlentheers, III. Aufl., S. 179.  
Ch. 94.

sich bald als Täuschung, da dieselben durch einen leichten Schlag mit dem Hammer sammt und sonders herausflogen. Die Täuschung war dadurch möglich geworden, dass die Nietenköpfe in gleichem Maasse, wie das Kesselblech durch das Condensat abgefressen waren, und dass die Abnutzung eine so regelmässige war, dass der unter denselben verbleibende Wulst des Kesselblechs genau noch die Form eines Nietenkopfs zeigte (Fig. 169 in  $\frac{1}{3}$  nat. Gr.). Die erwähnte, gleichhalterige, hauptsächlich auf Pech abgetriebene Blase zeigte diese Zerstörung in weit geringerem Grade, so dass sie noch längere Zeit ohne Reparatur betrieben werden konnte.

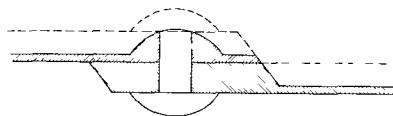


Fig. 169.

Die ganzen, corrodirten Wandungen der in Reparatur genommenen Blase waren überzogen mit einem weichen, etwa 3 bis 4 mm starken Belag von schwarzer Farbe und sammetartigem Glanz, welcher durch Anklopfen von aussen leicht abfiel. Es war anzunehmen, dass die Zusammensetzung dieses Belags über die Natur der corrodirenden Bestandtheile des Steinkohlentheers Aufschluss geben konnte und wurde daher eine Untersuchung desselben vorgenommen. Beim Erhitzen im Platintiegel verbrannte das Product mit russender Flamme unter Verbreitung eines pechartigen Geruchs und Hinterlassung eines bedeutenden, dunkel gefärbten Rückstandes, aus Eisenoxyd und wenig Kohle bestehend. Von verdünnten Säuren wurde die ursprüngliche Substanz fast nicht angegriffen; entfernte man aber die vorhandenen Theerbestandtheile durch vorheriges Auskochen mit Benzol, bis dieses farblos blieb, so löste sich nach dem Trocknen der weit aus grösste Theil derselben in verdünnter Salzsäure ohne Gasentwicklung zu einer grünlich gelben Flüssigkeit. Die Lösung gab mit Ammoniak einen braunschwarzen, mit Ferricyankalium einen blaugrünen und mit Ferrocyanikalium einen reinblauen Niederschlag. Auch durch Cyankaliumlösung entstand ein tiefblauer Niederschlag. Wir haben es hier also mit einem Eisenoxyduloxyd in leicht löslicher, also hydratischer Form zu thun. Säuren, sowie Chlor und Schwefel, liessen sich in dem Product nicht nachweisen. Der in Salzsäure unlösliche Theil erwies sich bei näherer Untersuchung als aus Kohle in feinst vertheilter Form bestehend, und es

kann kaum zweifelhaft sein, dass dieselbe zum grössten Theil aus dem Theer selbst herrührt. Wenn wir das gefundene Eisen als Oxyduloxhydrat in Rechnung stellen, ist die quantitative Zusammensetzung des Products die folgende:

Feuchtigkeit und benzollosliche Theerbestandtheile	= 18,16
Kohle, sogen. „freier Kohlenstoff“	= 42,15
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	= 39,40
	99,71.

Wir haben weiter oben auf inductivem Wege festgestellt, dass die corrodirende Wirkung hauptsächlich den verflüssigten ersten Destillaten des Steinkohlentheers zugeschrieben werden muss. Sehen wir nun, welche derselben hier in Frage kommen können. Die ersten Destillate des Steinkohlentheers bestehen bekanntlich aus zwei Schichten: den leichten Ölen und dem sogenannten Ammoniakwasser. Die leichten Öle enthalten neben den einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffen nur Phenole und organische Basen, überhaupt solche organische Verbindungen, denen eine corrodirende Wirkung nach vielfacher Erfahrung nicht zukommen kann. Dagegen sind in dem Ammoniakwasser eine Reihe von Stoffen enthalten, für die eine Verwandtschaft zum Eisen nachgewiesen ist. In wässriger Lösung finden sich darin Ammoniak und dessen Salze, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, von denen jedes für sich im Stande ist, das Eisen zu lösen. So z. B. wird Wasserdampf schon bei  $150^\circ$  langsam unter Bildung von Wasserstoff und Eisenoxyduloxyd zersetzt<sup>2)</sup>. Nach Hall<sup>3)</sup> und Guibourt<sup>4)</sup> zeigt sich sogar schon schwache Wasserstoffentwicklung bei  $50$  bis  $60^\circ$  unter Bildung von Oxyduloxyd, wenn das Eisen mit bereits gebildetem Eisenoxyd in Berührung ist. Andererseits hat Lorin<sup>5)</sup> beobachtet, dass wässrige Ammoniaksalze schon bei gewöhnlicher Temperatur und rascher bei  $40^\circ$  und darüber mit Eisen reichlich Wasserstoff entwickeln, und es lässt sich annehmen, dass dabei keine höhere Oxydationsstufe als Oxyduloxyd entsteht. Ähnlich verhalten sich auch andere Ammoniaksalze, wie z. B. nach Hisinger und Berzelius<sup>6)</sup> Salmiak. Auch Schwefelwasserstoffwasser entwickelt mit Eisen fast schwefelfreien Wasserstoff und färbt sich schwarz unter Bildung eines hydratischen Eisensulfürs, das sich an der Luft rasch zu Eisenoxyd, Wasser und Schwefel oder Schwefel-

<sup>2)</sup> Deville, Compt. r. 70, 1105: 71, 30.

<sup>3)</sup> Quart. Journ. 7, 55.

<sup>4)</sup> Am. Min. phys. 11, 43.

<sup>5)</sup> Compt. r. 60, 745: Jahresber. 1855. 124.

<sup>6)</sup> Gill. Ann. 27, 273.

säure oxydirt<sup>7)</sup>. Selbst in wässriger Kohlensäure erfolgt Wasserstoffentwickelung, die bei Zusatz von Kalk aufhört<sup>8)</sup>.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass allen diesen Reactionen ein gewisser Anteil an der Corrosion der Theerblasen zugeschrieben werden muss, wobei von der thatsächlich nachgewiesenen Bildung von Eiseoxyduloxydhydrat ganz abgesehen werden soll, weil dies auch secundären Ursprungs sein kann. Vollkommen ausgeschlossen erscheint dagegen die Möglichkeit der Zerstörung durch freie Säure, weil diese den Basen gegenüber doch sehr in den Hintergrund treten und die Temperatur in der Blase während des Zeitraums der grössten Corrosion eine verhältnismässig so niedrige ist, dass eine Dissociation ihrer Salze wohl nicht gut anzunehmen ist. Dass übrigens dem Ammoniakwasser vorwiegend die corrodirenden Eigenschaften zugeschoben werden müssen, geht schon aus dessen äusserem Befund hervor: es sind namentlich die letzten Anteile desselben intensiv roth gefärbt, offenbar infolge der Reaction zwischen gelöstem Eiseoxyd und dem mit den Wasserdämpfen flüchtigen Rhodanammonium. Dass das letztere in der That mit Wasserdämpfen in nicht unbeträchtlicher Menge übergeht, habe ich zum Überfluss noch durch einen einfachen Destillationsversuch unzweifelhaft festgestellt.

Man könnte nun einwenden, dass das mit den letzten Anteilen des Ammoniakwassers übergehende Rhodanammonium die Zerstörung bewirkt, zumal Sternberg<sup>9)</sup> gefunden hat, dass Lösungen von Rhodansalzen Eisentheile bei 110 bis 120° unter Bildung von Ferrocyanverbindungen lösen. Ich habe daher auch dieser Frage meine Aufmerksamkeit zugewendet und destillierte aus einer gewöhnlichen eisernen Retorte, wie solche zur Entwickelung von Sauerstoff dienen, und deren Hals im Innern blank geputzt war, eine gesättigte Lösung von Rhodanammonium, allein das Destillat blieb farblos, obgleich sich durch Eisenchlorid beträchtliche Mengen von Rhodan darin nachweisen liessen.

Nachdem ich die Ursachen der Corrosion erkannt hatte, suchte ich nach geeigneten Mitteln, dieselbe zu verhüten. Zunächst versuchte ich es mit einer vorgängigen, möglichst vollständigen Entwässerung des Theers, allein ich erkannte bald, dass eine solche bei der eigenartigen

Beschaffenheit mancher Theersorten durch die gewöhnlichen Mittel und Wege nicht möglich ist und kam schliesslich dazu, das Herabfliessen von Destillat an den Wandungen der Blasen zu verhindern, womit ich bis heute die zufriedenstellendsten Resultate erzielt habe. Dieser Erfolg bedeutet zu gleicher Zeit eine weitere Bestätigung der im Vorstehenden gezogenen Schlüsse, und er liess sich leicht dadurch erreichen, dass ich alle Stutzen, die an der Haube oder dem Dom der Blasen angebracht sind und die seither von aussen bündig angenietet waren, etwa 15 cm in's Innere der Blase einspringen liess, wie die Skizze (Fig. 170) zeigt. Zu gleicher Zeit

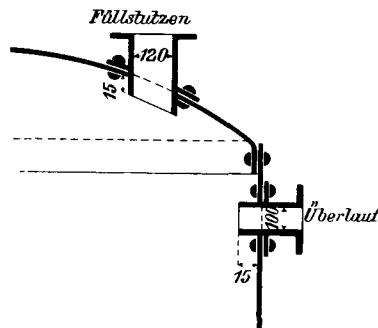


Fig. 170.

schützte ich die ausserhalb des Mauerwerks der Blasen liegenden Anschlüsse durch geeignete Isolirung mit schlechten Wärmeleitern vor Abkühlung, wodurch die Condensation der Dämpfe an diesen Stellen möglichst beschränkt und ein Herabfliessen von Condensat an den Blasenwandungen gänzlich verhütet wurde. Es sind schon mehrere Jahre verstrichen, seit ich alte Blasen in dieser Weise abändern und neue ausrüsten liess, ohne dass bemerkenswerthe Unterschiede in der Corrosion der erwähnten Stellen und der vom Theer unbenetzten Kesselwandung überhaupt zu bemerken waren. Der Erfolg ist mithin ein vollkommenes und ich kann die besprochene Einrichtung nur durchaus empfehlen.

## 2. Über einen Fall von Selbstentzündung bei der Fabrikation von Desinfectionspulver.

Die Frage nach den Ursachen der Selbstentzündung gewisser Materialien in chemischen und anderen Fabriken ist in den letzten Jahren besonders lebhaft erörtert worden. Es sind eine Reihe von mysteriösen Brandfällen bekannt geworden, denen theils physikalische, theils chemische Wirkungen zu Grunde lagen, und ohne Zweifel ist die Mittheilung derartiger Beobachtungen schon

<sup>7)</sup> Vauquelin, Gmelin-Kraut Bd. III, 331.

<sup>8)</sup> Hall, Quart. Journ. 7, 55; Golfier-Bessy, Ann. Chim. Phys. [3] 32, 428; Jahresber. 1851, 358.

<sup>9)</sup> Fischer's Jahresber. d. chem. Technol. 1885, 447.

um deswillen eine dankenswerthe Aufgabe, weil dadurch Mancher auf Gefahren aufmerksam gemacht wird, von deren Existenz er bislang keine Abnung hatte. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, nehme ich Veranlassung, auch den folgenden Fall aus meiner Praxis, der an sich kein wissenschaftliches Interesse beansprucht, hier mitzuteilen.

Bekanntlich werden die zur Massendesinfection gebräuchlichen, pulverigen Desinfectionsmittel meistens aus gelöschem Kalk unter Zusatz grösserer oder geringerer Mengen roher Carbolsäure oder carbolsäurehaltiger Theeröle hergestellt und im Handel unter dem Namen „carbolsaurer Kalk“ verkauft. In grossem Maassstab bereitet man in den Theerdestillationen derartige Präparate, indem man gebrannten Kalk mit etwa  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts an Wasser zu Pulver löscht und diesem Pulver durch eine Brause unter tüchtigem Umschaufeln das Desinfectiens beimengt. Die entstehende klumpige Masse drückt man zur besseren Vertheilung der Carbolsäure durch ein Sieb und erhält auf diese Weise ein schmutzigbraunes Pulver, welches nach längerem Liegen in der Regel eine prächtig rothe Farbe annimmt, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Corallin. Mit der Zeit hat man sich im Handel an diese Farbe des Pulvers dermaassen gewöhnt, dass dieselbe bei Abschlüssen häufig zur Bedingung gemacht wird, wenngleich sie auch für den Desinfectiowert des Pulvers eher Nachtheile als Vortheile bietet.

Nicht alle auf diese Weise hergestellten Pulver färben sich von selbst beim längeren Liegen und häufig muss die Waare auch zum Versand gebracht werden, ehe sie Zeit hatte, sich zu färben. In diesen Fällen hilft man sich durch Zusatz passender Farbstoffe; in der Regel aber bedient man sich schon während der Fabrikation eines Kniffs, der selten fehlschlägt, aber, wie in Folgendem gezeigt werden soll, unter Umständen verhängnissvolle Folgen haben kann. Man hat beobachtet, dass die Farbstoffbildung in erwünschter Weise und nach kürzester Zeit eintritt, wenn man dem zu Pulver gelöschten Kalk, so lange die Masse noch heiss ist, die Carbolsäure zusetzt und die Mischung auf einen Haufen geschichtet bis zum Erkalten liegen lässt. Die von der Carbolsäure durchtränkten Kalktheile nehmen auf diese Weise schon nach wenigen Stunden eine besonders lebhafte Färbung an, offenbar in Folge der durch die Wärme beschleunigten Oxydation der Phenole. Nach dem geschilderten Verfahren arbeitete ich eine

Reihe von Jahren mit bestem Erfolg und ohne den geringsten Zwischenfall. Vor Kurzem jedoch beobachtete ich die eigenthümliche Erscheinung, dass das Pulver noch nach 48 Stunden (es war Sonnabends angesetzt und sollte Montags fertiggestellt werden) starke Dampfwolken ausstiess, die schon an ihrer bläulichen Färbung erkennen liessen, dass sie nicht lediglich aus Wasserdampf bestanden. Oberflächlich zeigte der Haufen die erwähnte rothe Färbung in besonders schöner Weise, als derselbe aber durch Umschaufeln gemischt werden sollte, verwandelte sich plötzlich die ganze Masse in ein glühendes Pulver. Boden und Seitenwände des hölzernen Kastens, in dem das Pulver aufgeschichtet lag, zeigten sich stark angekohlt und es ist nicht zweifelhaft, dass die Folge ein Brand gewesen wäre, für dessen Entstehung man keine Erklärung gefunden hätte. Nach dem Erkalten enthielt das Pulver keine Spur von organischer Substanz und war lediglich durch etwas abgeschiedene Kohle grau gefärbt.

Eine derartige Erscheinung ist bei Kreosotöl bislang meines Wissens noch nicht beobachtet, oder doch nicht bekannt geworden. Sie kann aber nicht Wunder nehmen, wenn man bedenkt, welche Wärmemengen beim Löschen von Kalk frei werden. Ich selbst habe zwar nach dem erwähnten Verfahren nur Temperatursteigerungen bis höchstens  $135^{\circ}$  beobachtet, allein nach Anderen soll die Erhitzung des Kalks beim Löschen  $150^{\circ}$ <sup>10)</sup>,  $300^{\circ}$ <sup>11)</sup> betragen, ja selbst bei grösseren Massen sich bis zum Glühen steigern<sup>12)</sup>. Man hat beobachtet, dass durch löschen Kalk Schiesspulver entzündet, Holz verkohlt und Stroh sogar zur Entflammung<sup>13)</sup> gebracht werden kann, und es muss daher auch angesichts des soeben besprochenen Falls vor der Anwendung des erwähnten Kniffs bei der Fabrikation von „carbolsaurem Kalk“ nachdrücklich gewarnt werden.

Mannheim, August 1894.

<sup>10)</sup> Muspratt, IV. Aufl., Bd. II, 307.

<sup>11)</sup> Dumas, Handb. d. angew. Chem., deutsche Ausgabe, Bd. II, 378.

<sup>12)</sup> Pelletier, *ibid.*

<sup>13)</sup> Muspratt, a. a. O.: Runge, Grundr. d. Chemie, 1847, Bd. II, 246.