

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1901. Heft 27.

## Beiträge zur Chemie des Braunkohlentheers.

Von Dr. Theodor Rosenthal.

In seiner ausgezeichneten, aber leider nicht ganz leicht zugänglichen Arbeit: „Über den derzeitigen Stand der Paraffin- und Mineralölgewinnung in der Provinz Sachsen“ giebt Grotowsky<sup>1)</sup> an, dass man unter den Producten der trockenen Destillation der Braunkohlen, soweit sie sich im Schweißwasser vorfinden, ausser Säuren und Basen auch wohl weingeistartige Flüssigkeiten antrifft, als Methylalkohol, Aldehyd, Xylit, Mesit, Aceton. Freilich führt er keine Literaturstellen hierzu an.

Es scheint, als ob man später das Vorhandensein dieser Körper im Schweißwasser der Braunkohle doch nicht als ganz sicher angenommen hat, denn ausser in dem Artikel „Mineralöle, Paraffin und Ceresin“ des Handwörterbuchs der Chemie<sup>2)</sup>, der die Bemerkung enthält: „ausserdem findet sich bisweilen Aceton, Aldehyd, Methylalkohol etc.“, habe ich nichts darüber finden können. Scheithauer<sup>3)</sup> führt unter den sauerstoffhaltigen Körpern des Theers neben Phenol, Kresolen, Guajacol und Kreosol nur summarisch „Aldehyde und Ketone“ auf. Letztere wurden von Riehm isolirt, aber nicht identifizirt. Auch im Artikel „Paraffin und Mineralöle“ in Muspratt's Chemie<sup>4)</sup> werden die von Grotowsky aufgeführten Körper nicht genannt. Schliesslich scheinen auch Heusler<sup>5)</sup> die Angaben Grotowsky's kaum bekannt gewesen zu sein, da er sagt: „man darf erwarten, dass das Aceton selbst einen Bestandtheil der Schweißgase, bez. des bei der Destillation der Braunkohlen entstehenden essigsäurehaltigen Wassers bildet“.

Im hiesigen Laboratorium bot sich nun im Laufe einer aus anderem Anlass unternommenen Untersuchung des Schweißwassers Gelegenheit, die Angaben Grotowsky's einer erneuten Prüfung zu unterwerfen. Als

<sup>1)</sup> Zeitschr. für d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preuss. Staate, Band 24, Lief. 6.

<sup>2)</sup> Trewendt's Verlag, Breslau, 7. Bd., Seite 334.

<sup>3)</sup> Scheithauer, Fabrication der Mineralöle, Seite 222.

<sup>4)</sup> 6. Band, Seiten 1897, 1929.

<sup>5)</sup> Berichte 28, 488, 496.

Ch. 1901.

Resultat ergab sich im Wesentlichen die Richtigkeit derselben.

Fractionirt man Schweißwasser mehrere Male derart, dass stets nur die zuerst übergehenden Anteile zur nachfolgenden Destillation verwandt werden, so erhält man je nach der Qualität des Schweißwassers und den Mengen des zur Rectification verwandter Destillates nach 3 bis 5 maligem Fractioniren ein Product, das in seiner qualitativen Zusammensetzung etwa dem Holzgeist der Holzdestillationen entspricht.

Zweckmässig erfolgt die erste Destillation des Schweißwassers über Kalkhydrat, die zweite über Schwefelsäure, die aber nur in minimalem Überschuss zugesetzt werden darf; es werden somit Säuren und Basen — Pyridin tritt in recht erheblicher Menge auf — entfernt. Beide nimmt man über freiem Feuer vor; die weiteren Rectificationen erfolgen dann jedoch auf dem Wasserbade.

Das rohe Product — der „Holzgeist“ — wurde nun zunächst mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt, wobei sich unter Erwärmung weisse blättrige Krystalle in grosser Menge ausschieden. Die Bisulfitverbindungen wurden nach dem Trocknen mit Sodalösung zersetzt und das ausgeschiedene Gemenge von Aldehyden und Ketonen abdestillirt und zwar zunächst auf dem Wasserbade, dann durch Einleiten von Wasserdampf. Dieses Gemenge wurde durch Pottasche getrocknet und der Rectification unterworfen. Dabei passirten die ersten Destillate den Kühler uncondensirt — die Wärme des Kühlwassers betrug etwa 25°C. —; sie wurden deshalb in Äther, der mit Eis gekühlt wurde, aufgefangen. Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die ätherische Lösung schied sich ein weisser Niederschlag aus, der aus Acetaldehydammoniak bestand.

Die durch den Kühler condensirten Destillate wurden in verschiedene Fractionen zerlegt; der Siedepunkt stieg allmählich bis über 200°. Sämmliche Fractionen reduciren ammoniakalische Silberlösung, meist sofort unter Bildung eines Silberspiegels.

Die zwischen 40 und 50° übergegangenen Anteile, in denen sich der von E. Fischer und W. J. Laycock<sup>6)</sup> im Holztheer nach-

<sup>6)</sup> Berichte 22, 101, 105.

gewiesene Propionaldehyd finden musste, wurden mit Phenylhydrazin condensirt, das gebildete Hydrazon gereinigt und mit Chlorzink auf 180° erhitzt. Es machte sich zwar Geruch nach Skatol bemerkbar; das im Dampfstrom aus dem Condensationsgemisch herausdestillirte Methylindol schmolz jedoch nach dem Umkrystallisiren scharf bei 59°; es lag demnach nicht Skatol, sondern  $\alpha$ -Methylindol vor, das aus Aceton entstanden war. Propionaldehyd konnte somit nicht nachgewiesen werden.

Ebensowenig ist es bis jetzt gelungen, höher siedende Aldehyde zu isoliren. Die hoch siedenden — gegen 180° — Fractionen rochen deutlich nach Benzaldehyd. Sie wurden mittels Salpetersäure oxydirt, wodurch schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 83° erhalten wurden. Das Product war jedoch noch nicht rein und die geringe Menge reichte zur Reinigung und weiteren Charakterisirung nicht aus.

Eine Hauptfraction des Ketongemenges bildete das bei 56° siedende Aceton. Es wurde durch sein Oxim, das schön krystallisierte (Schmelzpunkt 59°), und sein Hydrazon näher charakterisiert; auch wurde Jodoform daraus dargestellt. Seine Bisulfitverbindung enthielt 14,5 Proc. Na, während die Formel 14,2 Proc. verlangt. Das spec. Gewicht wurde bei 20° zu 0,794 ermittelt (nach Richter 0,792).

Das nächste Homologe, das Methyläthylketon hat Heusler<sup>7)</sup> im Braunkohlentheer nachgewiesen, indem er die von 80 bis 90° siedende Fraction des aus leichten Braunkohlentheerdestillaten erhaltenen Ketongemenges, das von Baumann und Kast gewonnene Diäthylsulfonmethyläthylmethan (Trional) darstellte. Im Schwellwasser finden sich anscheinend viel reichlichere Mengen von dem Methyläthylketon, als im Theer. Durch mehrfaches Fractioniren gereinigt, zeigte das Keton den Siedepunkt 78—81°; es wurde durch sein flüssiges, bei etwa 152° siedendes Oxim und sein Hydrazon charakterisiert.

Höher siedende Ketone wurden bis jetzt nicht untersucht.

Aus der zur Abscheidung der Aldehyde und Ketone aus dem rohen „Holzgeist“ angewandten Bisulfitlösung krystallisierten nicht alle Doppelverbindungen aus. Die Mutterlauge wurde deshalb, nachdem daraus zuvor mechanisch gelöste Antheile durch Abdestilliren, zuletzt im Dampfstrom, entfernt waren, in gleicher Weise zersetzt und verarbeitet wie die krystallinisch ausgeschiedenen Doppelverbindungen.

<sup>7)</sup> Berichte 28, 488, 496.

Die erhaltenen Producte waren in qualitativer Beziehung gleich, doch zeigten die aus der Mutterlauge erhaltenen höhere Siedepunkte.

Dampft man nun die mit Soda versetzte Bisulfitlösung, nachdem alle Aldehyde und Ketone abdestillirt sind, zur vollständigen Trockne, so hinterbleibt ein Salzgemisch, das zum Theil in Alkohol löslich ist. Die wässrige Lösung des mittels Alkohols extrahirten Natronsalzes reducirt ammoniakalische Silberlösung, was darauf hinweist, dass auch ungesättigte Aldehyde im Holzgeist vorhanden waren. Berücksichtigt man die ausserordentliche Reactions- und Condensationsfähigkeit dieser Körper unter sich und mit anderen, so kann das nicht Wunder nehmen. Der am einfachsten zusammengesetzte ungesättigte Aldehyd, das Akrolein, konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Oxydirt man nämlich die sulfosauren Natronsalze der Aldehyde mit ammoniakalischer Silberlösung und verwandelt die Natron- in die Barytsalze, so hätte sich das Akrolein durch das sehr schön krystallisirende und leicht charakterisirbare Barytsalz der  $\beta$ -Sulfopropionsäure<sup>8)</sup> bemerkbar machen müssen. Als der Versuch jedoch angestellt wurde, hinterblieben schliesslich sehr leicht lösliche, schlecht krystallisirende Salze, die sich nicht zur Analyse eigneten.

Die in der Bisulfitlauge unlöslichen Bestandtheile des rohen „Holzgeistes“ wurden zur weiteren Reinigung mit Kochsalzlösung geschüttelt, die hauptsächlich den bei 66° siedenden Methylalkohol aufnahm. Die Trennung mittels Kochsalzlösung ist jedoch keine gute; jedenfalls ist die allerdings etwas umständlichere Reinigung mittels Chlorcalcium vorzuziehen. Aus dem Methylalkohol wurden der Oxalester und der Essigester sowie das Methyljodid dargestellt. Die Präparate zeigten die verlangten Eigenschaften und Siedepunkte. Auch verband sich der Methylalkohol mit Chlorcalcium zu einer krystallinischen Doppelverbindung, aus der sich regeneriren liess.

Die auch in Kochsalzlösung nicht löslichen Antheile repräsentiren im Wesentlichen ein Gemenge von verschiedenen Condensationsproducten, deren einzelne Individuen sich schwer isoliren lassen. Untersucht wurde nur noch die Fraction, die von 80 bis 84° siedet, um eines der von Heusler vermuteten Nitrile, das Acetonitril, nachzuweisen. Die Fraction wurde mit Äztnatron am Rückflusskühler gekocht, wobei grosse Mengen Ammoniak, das in Salzsäure auf-

<sup>8)</sup> Annal. 233, 15.

gefangen wurde, entwichen. Aus der Natronlauge wurde nach dem Übersättigen mit Schwefelsäure durch Destillation Essigsäure erhalten. Das Silbersalz enthielt 64,3 Proc. Ag, während die Formel 64,6 Proc. verlangt. Übrigens war das Vorkommen von Nitrilen im Theer den Praktikern unserer Industrie schon lange bekannt; namentlich die Rohöle entwickeln beim Destilliren über Ätnatron Ammoniak, das in besonders reichlicher Menge auftritt, wenn das Öl und das Natron, wie das früher in einer Fabrik geschah, durch eine Rührvorrichtung während des Destillationsprocesses in Bewegung erhalten werden.

Fassen wir die Resultate vorliegender Untersuchung zusammen, so ergiebt sich: Das bei der trockenen Destillation der Braunkohlen gewonnene Schweelwasser enthält:

1. Aldehyde, gesättigte und ungesättigte; von den ersten wurde der Acetaldehyd isolirt;
2. Ketone, von denen das Aceton und das Methyläthylketon isolirt und untersucht wurden;
3. Methylalkohol;
4. Acetonitril.

Die Untersuchung wird gelegentlich fortgesetzt werden.

Aus den Laboratorien der Sächsisch-Thüringischen Actiengesellschaft für Braunkohlen-Verwerthung zu Halle a. S., Fabrik Teuchern.

### Soll der Wassergasbetrieb continuirlich oder discontinuirlieh sein?

Von Dr. J. Kramers.

Vor Kurzem erschien eine Broschüre von Dr. F. Clauss über „Wassergaserzeugung“<sup>1)</sup>. Durch Lesen dieser Schrift könnten nun Jene, die sich in der Wassergasfrage nicht ganz auskennen, zu der Ansicht verleitet werden, dass der discontinuirlieh Betrieb, der gegenwärtig ausschliesslich angewandt wird, theoretisch mit grossen Nachtheilen verknüpft sei, und es deshalb unser Bestreben sein müsse, einen continuirlichen Process ausfindig zu machen, und zwar vorzugsweise in der von Dr. Clauss angegebenen Richtung.

Mit dieser Ansicht würde man indess wahrscheinlich irre gehen. Ich möchte den Standpunkt vertreten, dass das discontinuirlieh System, rationell angewandt, nicht weit hinter dem continuirlichen System zurücksteht, und dass man bei ersterem nahezu

<sup>1)</sup> Wassergaserzeugung in continuirlichem Betriebe, von Dr. Felix Clauss. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 1900.

die Grenze erreicht hat, die durch letzteres erreichbar ist; ferner dass die Methode von Clauss eher einen Schritt rückwärts als vorwärts bedeutet, und der von ihm angegebene Weg zu nichts führt.

Clauss fragt sich, welcher Fortschritt in dem jetzt schon zu hoher Vollkommenheit gediehenen Wassergassystem<sup>2)</sup> noch denkbar sei, und zu dem Zwecke giebt er folgende Punkte an:

1. Man müsse danach streben, ein continuirliches System zu erhalten, da ein discontinuirlieh mit grossen Verlusten verbunden sei.

2. Das Deficit an Calorien bei dem Process:  $C + H_2 O = CO + H_2 = 28\ 970$  Cal. müsse nicht durch Verbrennung von C zu  $CO_2$ , sondern durch Verbrennung eines Theiles des gebildeten Wassergases selbst gedeckt werden.

3. Man müsse suchen, alle kohlenstoffhaltigen Substanzen in Wassergas zu verwandeln.

Bezüglich des letzten Punktes bin ich mit Dr. Clauss ganz derselben Ansicht; es haben ja auch tatsächlich die Fachleute in der letzten Zeit in der angegebenen Richtung gearbeitet, und nicht ohne Erfolg. Ich behaupte indess, dass nach dem von Dr. Clauss vorgeschlagenen System ein Fortschritt in dieser Richtung unmöglich ist, und werde dies später beweisen. Vorläufig will ich mich mit Besprechung der zwei ersten vorgeschlagenen Verbesserungen begnügen. Es wird sich zeigen, dass eine Verbesserung im Sinne von No. 1 wohl wünschenswerth wäre, doch weder in dem Umfange noch aus den Beweggründen, wie Clauss es sich denkt, erreicht wird; es wird sich auch zeigen, dass eine solche Verbesserung bis jetzt so gut wie unmöglich erscheint, und zudem mit wenig Aussicht auf eine spätere Möglichkeit. Was Punkt 2 angeht, so würde die vorgeschlagene Deckung des Deficits theoretisch wie praktisch ein Rückschritt und eine nutzlose Calorienvergeudung sein.

Ich beginne mit No. 1. Um diesen Punkt klarzustellen, müssen wir untersuchen, welche Verlustquellen sich bei dem discontinuirlieh System ergeben. Wir werden von Clauss auf seinen Aufsatz: „Über die nothwendigen Verluste beim Dellwikprocess“ verwiesen, und finden dort Folgendes aufgezeichnet:

1. Die Calorien, welche durch die Verbrennungsproducte beim Warmblasen weggeführt werden. Das Gasen verläuft theoretisch nach der Gleichung:

<sup>2)</sup> Ich meine hier und im Folgenden stets reines, also uncarburirtes Wassergas von der theoretischen Zusammensetzung  $CO + H_2$ .