

177. C. Liebermann u. O. Burg: Ueber die Zersetzung des Braunkohlentheeröls in der Glühhitze.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Obwohl seit längerer Zeit durch Versuche von Berthelot¹⁾ u. A. die Veränderungen bekannt sind, welche die niederen Glieder der aromatischen Kohlenwasserstoffreihe beim Durchleiten durch glühende Röhren erfahren, so liegen bisher für die höheren Glieder des Steinkohlentheers nur vereinzelte und für die hochsiedenden Oele des Braunkohlentheers gar keine derartigen Versuche vor. Das Fehlen einschlägiger wissenschaftlicher Arbeiten erklärt sich wohl zur Genüge aus dem Umstande, dass man die hochsiedenden Theeröle bisher nur sehr mangelhaft kennt und mehr nach Analogie der Anfangs- und Endglieder als aus andern zwingenden Gründen die Zugehörigkeit der Steinkohlentheeröle zur aromatischen und die der Braunkohlentheeröle zur Paraffinreihe²⁾ annimmt. Von mehr technischen Gesichtspunkten, namentlich zur Beurtheilung der Vorgänge bei der Gas- und Theerbereitung und behufs Nutzbarmachung der in grossen Mengen vorhandenen Abfallprodukte der Braunkohlentheer-industrie schien es jedoch schon jetzt erwünscht, wie auch eine Preisaufgabe des Vereins für Gewerbfleiss zeigt, das Verhalten der höher siedenden Theeröle in der Glühhitze zu studiren.

Wir haben dabei namentlich die als „Gasöle“ bekannten Braunkohlentheeröle im Auge gehabt und uns nur nebenbei auch mit dem Steinkohlentheeröl, dem Vulkanöl und dem Petroleum beschäftigt. Aus unsern Versuchen ergibt sich, dass man aus allen diesen Materialien, namentlich aber aus den hochsiedenden Stein- und Braunkohlentheerölen, unter theilweiser Vergasung aromatische Kohlenwasserstoffe erhält, welche grössere oder geringere Mengen des für die Farbenindustrie nutzbaren Benzols, Toluols und Anthracens enthalten.

Da wir ursprünglich von dem Gedanken ausgingen, den wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffen des Braunkohlentheers zur Umwandlung in wasserstoffärmere nicht Wasserstoff in der Glühhitze zu entziehen, sondern assimilirbaren Kohlenstoff zuzuführen, so wurden die einzelnen zu untersuchenden Kohlenwasserstoffgemische zuerst über glühende Holzkohle geleitet. Als wir später unsere Versuche auf mit Coaks, dann auch auf mit Bimstein gefüllte und endlich auf leere glühende Röhren ausdehnten, zeigte sich zwar in allen Fällen die

1) Compt. rend. Bd. 63, S. 788, 834, 998, 1077.

2) Dass letztere Ansicht nicht unbedingt richtig ist, zeigt eine neuerdings von uns ausgeführte Bauschanalyse eines um 800° siedenden Braunkohlentheeröls, welche 88.9 pCt. C und 11.2 pCt. H, also beträchtlich weniger Wasserstoff ergab, als irgend einem Kohlenwasserstoff der Formeln $C_n H_{2n+2}$ und $C_n H_{2n}$ (letztere erfordern 85.7 pCt. C und 14.3 pCt. H) zukommt.

Ueberlegenheit der Holzkohle in Erzielung besserer Ausbeuten sehr deutlich, während leere glühende Röhren das relativ schlechteste Resultat gaben, der grössere oder geringere Erfolg schien aber weniger auf die Zufuhr von Kohlenstoff, als auf die Herstellung der geeigneten wirksamen Oberfläche zurückgeführt werden zu müssen. Dass dabei der Kohlestoff ganz ohne Einfluss bleibt, lässt sich indess nicht ohne Weiteres schliessen, da durch theilweisen Zerfall des Materials in der Glühhitze sich sowohl der Bimstein durch und durch mit Kohle belädt als auch die leeren Röhren sich alsbald mit einer Schicht graphitartiger Kohle auskleiden, die dann auch hier bei weiterem Durchleiten in Wirksamkeit treten kann.

Zu den Versuchen wurden durchweg Messingrohre (Gasrohr) von 3 Cm. lichter Weite und 1 M. Länge benutzt, welche mit Holzkohle (resp. Coaks oder Bimstein) in haselnussgrossen Stücken gefüllt waren und in sichtbarer Rothgluth erhalten wurden. Die Schnelligkeit des Ueberleitens wurde so gewählt, dass sich möglichst wenig Gas bildete. Im Durchschnitt gingen pro Stunde 80 Gr. Braunkohlentheer durch den Apparat; für Steinkohlentheer konnte das Durchleiten schneller geschehen.

Wir benutzten:

1) Ein Braunkohlentheeröl von H. O. Schmidt in Zeitz von 0.885 spec. Gewicht, welches aus dem von der dritten und vierten Paraffinkrystallisation abfiltrirten und abgepressten Oele von 0.915—0.920 durch nochmalige Behandlung mit Säure und Natron und darauf folgende Destillation gewonnen war. Dasselbe begann bei 190° zu sieden, bis 280° gingen 24 pCt. von dort bis 320° 48 pCt über, der Rest (28 pCt.) enthielt noch kleine Mengen Paraffin. Die drei genannten Fraktionen wurden einzeln den Versuchen unterworfen.

2) Ein ähnliches Braunkohlentheeröl von Rossner, Schneider & Co. in Weissenfels vom spec. Gewicht 0.889 Es begann bei 230° zu sieden, bis 300° gingen nur ungefähr 7 pCt. über.

3) Steinkohlentheeröl von 140—150° und solches von 160—210° Siedepunkt.

4) Petroleum und 5) Vulkanöl.

Bei den Versuchen verfahren wir durchweg so, dass wir zunächst den Gewichtsverlust bestimmten, welchen das angewandte Material beim Ueberleiten, durch Bildung eines sehr lichtstarken Gases, erleidet. Die condensirten Produkte wurden dann durch Destillation in Fraktionen vom Siedepunkt 80—120°, 120—220°, 220—310° und über 310° bis zum Hinterbleiben flüssigen Pechs in der Retorte zerlegt. Da es uns weiter hauptsächlich auf den Nachweis und die Bestimmung des Benzols und Toluols und des Anthracens, nicht auch gleicherweise der übrigen Produkte ankam, so wurden zunächst die

Fraktionen 80—120° nochmals auf 80—115° umfraktionirt¹⁾, und dann je eine Probe in Nitrobenzol und Anilin (Toluidin) verwandelt. Ebenso wurden die über 310° siedenden Fraktionen redestillirt, wobei gelbe, butterweichen Masse erhalten wurden. Nach dem völligen Erstarren wurden sie auf Thonplatten trocken gesaugt und entweder sogleich oder nach dem Umkrystallisiren durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig in Anthrachinon und bisweilen auch in Alizarin verwandelt. In den Fraktionen von 120—220° wurde wiederholt Naphthalin, ferner wurden gelegentlich Chrysen und andre aromatische Kohlenwasserstoffe constatirt.

Die einzelnen unter sich ziemlich übereinstimmenden Versuche lieferten folgendes Resultat:

Der Braunkohlentheer geht in ein dem Steinkohlentheer ganz ähnliches Gemisch von Kohlenwasserstoffen über, welches auch, ähnlich wie jener ca. 4 pCt. Benzol und Toluol und 0.9 pCt. Rohanthracen enthielt. Dabei bildete sich ziemlich viel Gas, (56 pCt.) am meisten aus den höchstsiedenden Antheilen (63 pCt.) und mehr bei Anwendung des leeren glühenden Rohrs als bei Coaks und Bimstein und endlich am wenigsten bei Holzkohle.

Der Steinkohlentheer erleidet beim Ueberleiten einen viel geringeren Verlust durch Gasbildung als der Braunkohlentheer. Aus solchem von 140—150° Siedepunkt wurden 90 pCt., aus Fraktion 160—210° 77 pCt. Oel beim Ueberleiten über Holzkohle wiedergewonnen. Stets entstand Benzol, Toluol und Anthracen in ähnlichem Verhältniss wie oben. Genau wie der Steinkohlentheer verhielten sich die gleichsiedenden Oele, welche vom Ueberleiten des Braunkohlentheers über Kohle herrührten, bei erneuter Behandlung im Apparat.

Käufliches Petroleum und Vulkanöl ergaben sehr grosse Verluste durch Gasbildung. Sie lieferten gleichfalls nicht unbeträchtliche Mengen Benzol, aber fast kein Anthracen.

Eine Einzelaufführung unserer Versuche kann hier um so eher unterbleiben, als die beim Arbeiten im Kleinen gewonnenen Zahlen für Versuche im Grossen aus leichtersichtlichen Gründen nicht maassgebend sein können. Nur des besseren Verständnisses wegen wollen wir als Beispiel einige Resultate, die wir bei Verarbeitung mehrerer Kilo Braunkohlentheer erhielten, hier zusammenstellen:

¹⁾ Schliesslich wurde aus einer grösseren Zahl solcher Fraktionen eine nicht unbeträchtliche Menge reineres Benzol gewonnen.

Braunkohlentheer von H. O. Schmidt in Zeitz
gab nach dem Ueberleiten über Holzkohle in Prozenten der angewandten Substanz

	Gesamt- Ausbeute	Frakt. 80—120°	Frakt. 120—310°	Anthra- cenöle	abgepresst. Rohanthrac.	Pech
und zwar Frakt.:						
190—280°	48 pCt.	4 pCt.	20 pCt.	12 pCt.	0.8 pCt.	12 pCt.
280—320	47 -	4.5 -	18 -	12 -	0.9 -	10 -
über 320	37 -	3 -	12 -	16 -	1 -	8 -
Summa	44 pCt.	4 pCt.	17 pCt.	13 pCt.	0.9 pCt.	10 pCt.

Braunkohlentheer von Rossner, Schneider & Co. in Weissenfels
Gesamtmenge: 45 pCt. | 4.6 pCt. | 18 pCt. | 12 pCt. | 0.7 pCt. | 9 pCt.

Unter 80° Siedendes wurde nicht erhalten. Die wohl nicht unbeträchtliche Anthracenmenge, welche in den mit dem Anthracen gleichzeitig übergelenden, als Anthracenöle bezeichneten, flüssigen Kohlenwasserstoffen gelöst blieb, wurde nicht bestimmt. Das abgepresste Rohanthracen war verhältnissmässig rein und erwies sich in der Anthrachinonprobe als 30—40procentig.

Zur Verwerthung unserer Resultate in wissenschaftlicher Hinsicht, namentlich zur Entscheidung der Frage, ob die wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffe so viel leichter als man gewöhnlich annimmt in Benzolcomplexe übergehen, wird es nöthig werden, die höher siedenden Theile des Paraffinöls einer genaueren Untersuchung zu unterziehen.

In technischer Hinsicht deuten unsere Erfahrungen darauf hin, dass man, vielleicht namentlich durch eine geschickte Combination der Gasmit der Theerbereitung, wohl dahin gelangen könnte, das massenhaft vorhandene und ziemlich werthlose „Gasöl“ der Paraffinfabriken für die Bereitung von Benzol, Toluol und Anthracen nutzbar zu machen. Weit entfernt jedoch, unsre Versuche in dieser Hinsicht für erschöpfend zu halten, theilen wir sie hier gerade deshalb mit, um Versuche im Grossen anzubahnen, die allein ein Urtheil über die technische Ausführbarkeit der Methode gestatten werden.

178. C. O. Cech: Vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von Trichlormilchsäure auf Harnstoff.

Das von mir dargestellte Chloralcyanidcyanat¹⁾, $C_4H_3Cl_3N_2O_2$ dessen Spaltungsproducte auf eine Anlagerung von Chloral, Blausäure und Cyansäure schliessen lassen, könnte auch als ein Harnstoff an-

¹⁾ C. O. Cech, Sitzungsberichte d. Wien, Akad. LXXIII.