

287. S. Ruhemann: Über den Braunkohlen-Vergaserteer¹⁾.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 1. September 1921.)

Während unsere Kenntnis des Schweeteeres durch exakte Forschungen wesentlich gefördert worden ist, fehlt es an systematischen Untersuchungen des im Vergaser gewonnenen Teeres. Entsprechend den Aufgaben des Arbeitsinstitutes ist dieses Studium in Angriff genommen.

Als Ausgangsmaterial diente ein von der Firma Schott & Genossen, Jena, freundlichst zur Verfügung gestellter Vergaserteer, der in ihren Werken aus Braunkohle innerhalb 18 Stunden gewonnen wurde. Das Studium erstreckte sich naturgemäß nach seinem Verhalten gegenüber Säuren und Alkalien auf 3 Hauptgruppen: das Neutralöl, die Phenole und Säuren und schließlich auf die basischen Stoffe.

Die erste Arbeit ist mit E. Rosenthal begonnen; sie gestaltet sich besonders schwierig wegen der Mannigfaltigkeit der im Neutralöl enthaltenen Körperklassen. Die zweite Arbeit, die sich mit der Aufklärung der Säuren und Phenole befaßt, ist mit R. Avenarius in Angriff genommen. Die Ergebnisse, die bisher nach diesen beiden Richtungen hin gezeitigt wurden, sind hier kurz zusammengefaßt; die ausführlichen Arbeiten werden folgen. Die Untersuchung über die basischen Bestandteile des Vergaserteeres ist erst kürzlich begonnen worden.

Der Rohteer wurde betriebsmäßig möglichst weitgehend entwässert und von mechanischen Verunreinigungen befreit, alsdann

¹⁾ Der aus der rohen oder brikettierten Braunkohle beim Vergasungs- oder Drehrohr-Entgasungsvorgang gewonnene Teer wurde irrtümlich als Tieftemperatur- oder Urteer bezeichnet. Beide Bezeichnungen treffen nach den durch die Praxis belegten Angaben von Frank, „Braunkohle“ Nr. 9, S. 3 [1921], nicht zu. Der sogenannte Ur- oder Tieftemperaturteer aus Braunkohle entsteht bei Wärmegraden, die meist höher, bestimmt aber nie niedriger sind als die im Schweeteeren bei der Entteerung beobachteten. Die Unterschiede in den bekannten Schweeteeren und den in neuerer Zeit mehr in den Rahmen der Beobachtung gezogenen Teere aus den Vergasern und Drehrohren sind in der Hauptsache auf andere Ursachen als Temperaturunterschiede zurückzuführen. Über den Fortgang dieser Arbeiten im Institut für Braunkohlen-Forschung und Mineralöl-Chemie an der Technischen Hochschule Charlottenburg wird Frank berichten. Um Mißdeutungen zu vermeiden, werden wir für Braunkohlen-Erzeugnisse die zu besprechenden Teere genau nach ihrer Gewinnungsart bezeichnen.

im Vakuum (ca. 20 mm) abdestilliert und schließlich mit Wasserdampf von 100° abgeblasen. Für die Untersuchung des Neutralöles und der Phenole wurde vorläufig nur das Wasserdampf-Destillat benutzt, während, angesichts der geringen Menge der im Teer enthaltenen Säuren, der Soda-Auszug des gesamten Vakuum-Destillates in Anwendung kam.

Untersuchung des Neutralöles.

Das nach dem Waschen mit Schwefelsäure und alsdann mit Alkalien isolierte Neutralöl wurde bei einem Druck von ca. 12 mm mehrfach fraktioniert und der zwischen 83° (dem Beginn des Siedens) und 166° übergehende Anteil für die Untersuchung benutzt. Die innerhalb 10 Graden siedenden Fraktionen besitzen einen angenehmen Geruch und zeichnen sich durch eine tiefblaue Fluorescenz aus, die mit dem Siedeintervall an Stärke zunimmt und in dickeren Schichten die Undurchsichtigkeit der Öle hervorruft. Nach einiger Zeit verschwindet ihre Fluorescenz und sie nehmen eine dunkelbraune Farbe an. Diese auf einer Oxydation der im Teer enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe beruhende Veränderung ist jedoch, wie durch Analyse und spezifische Gewichtsbestimmung erwiesen wurde, recht gering; nach erneuter Destillation zeigte das Öl dieselbe Fluorescenz wie vorher.

Sämtliche Fraktionen enthielten außer Kohlenwasserstoffen Schwefel- und Sauerstoff-Verbindungen. Der Prozentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff stieg mit dem Siedeintervall der Fraktionen, und das Verhältnis dieser beiden Zahlengrößen deutete auf das Vorhandensein mehrfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Der Schwefelgehalt des Neutralöles betrug bei dem zwischen 83° und 85° (Druck 12 mm) übergehenden Anteil 3.4 0/0, und sank mit zunehmendem Siedeintervall, bis er bei der zwischen 155° und 166° destillierenden Fraktion den Betrag von 1.80 0/0 erreichte. Er wurde bei der Destillation des Öles über metallischem Natrium im Vakuum sowohl wie unter gewöhnlichem Druck nur wenig verringert; eine wesentliche Abnahme fand jedoch bei der Einwirkung jenes Metalls auf die siedende alkoholische Lösung des Öles statt.

Während die höheren Alkohole sämtliche untersuchten Fraktionen leicht und vollständig aufnahmen, wurden sie bei gewöhnlicher Temperatur von den beiden ersten Gliedern dieser Körpergruppe nur teilweise gelöst. Das ungelöste Öl lieferte nach wiederholtem Ausschütteln mit Methylalkohol (dieser erwies sich am geeignetsten) und darauf folgender Vakuum-Destillation ein schwach

grün fluorescierendes Öl (Raffinat), das beim Aufbewahren sich nicht mehr veränderte, während der aus der Lösung gewonnene Extrakt tiefblaue Fluoreszenz zeigte und nach einiger Zeit eine braune Farbe annahm. Auch in den spezifischen Gewichten zeigten sich erhebliche Unterschiede, das des Extraktes war weit höher, als das spezifische Gewicht des Raffinats.

Ein Vergleich der folgenden Daten, welche die Analysen der bei 155⁰—166⁰ (12 mm Druck) siedenden Fraktion I ergaben, mit denen ihres Raffinates II und ihres Extraktes III:

	I	II	III
C	85.50	86.15	84.80
H	10.71	13.75	9.49
S	1.80	0.47	3.17
O	1.99	—	2.54

zeigt, daß der Methylalkohol nicht nur die Schwefel-Verbindungen größtenteils herauslöst, sondern auch die sauerstoffhaltigen Körper und die mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Diese Trennungsmethode erinnert an das dem gleichen Zwecke dienende Verfahren von Edeleanu und an das von Tausz¹⁾ empfohlene, welches auf der Anwendung von Essigsäure-anhydrid anstatt des flüssigen Schwefeldioxyds beruht. Vergleichende Analysen der mittels Essigsäure-anhydrids und Methylalkohols unter den gleichen Bedingungen gewonnenen Raffinate und Extrakte ergaben für beide Verfahren nur geringe Unterschiede.

Die Raffinate bestehen wesentlich aus Gemischen von Paraffinen und Kohlenwasserstoffen, welche wohl als Naphthene anzusprechen sind; eine Reinigung der Paraffine ließ sich leicht durch Behandlung des Raffinates mit rauchender Salpetersäure bewerkstelligen, wobei die Naphthene zerstört werden²⁾. Das auf diese Weise aus der bei 140—145⁰ (Druck 12 mm) siedenden Fraktion des Neutralöles erhaltene Produkt wurde behufs Entfernung der letzten Spuren gleichzeitig entstandener Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure behandelt, darauf mit Wasserdampf destilliert und schließlich im Vakuum fraktioniert. Das so gewonnene, farblose Öl siedete bei 144—147⁰ (12 mm Druck), erstarrte in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz und lieferte bei der Analyse Werte, die auf das Vorliegen eines Hexadecans oder eines seiner nächsthöheren Homologen hindeuten:

¹⁾ Petroleum 14, 961 und C. 1919, IV 429.

²⁾ In derselben Weise hat Heusler, B. 25, 1665 [1892], aus dem Schweißteer Paraffin isoliert.

C₁₆H₃₄. Ber. C 84.95, H 15.05.
Gef. » 85.05, 85.06, » 14.77.

Untersuchung der in Alkalien löslichen Bestandteile.

Aus dem Soda-Extrakt des Vergaserteeres wurde durch verd. Schwefelsäure ein Öl ausgeschieden, das den Geruch höherer Fettsäuren besaß, jedoch keinen aliphatischen Charakter zeigte. Eine Reihe von Analysen des durch Methylalkohol und Salzsäure esterifizierten Gemisches ließ darauf schließen, daß wir es hier mit Säuren der Formel C_nH_{2n-2}O₂ und C_nH_{2n-4}O₂ zu tun haben. Mit der Aufklärung ihrer Konstitution sind wir beschäftigt.

Das aus dem Teer mittels Natronlauge ausgezogene Produkt ergab bei der Vakuum-Destillation, unter Zurücklassung einer beträchtlichen Menge Pech, ein zwischen 88 und 178⁰ (Druck 12 mm) übergehendes Öl, das wesentlich ein Gemenge von Phenolen darstellte. Einzelne Individuen ließen sich nicht herausfraktionieren, eine weitgehende Trennung gelang aber durch Einwirkung von Carbamidsäurechlorid auf die ätherischen Lösungen der innerhalb weniger Grade übergehenden Fraktionen und durch Krystallisation der so entstandenen Arylester der Carbamidsäure NH₂.CO.O.Ar. Wasser konnte, entgegen den Literaturangaben, als Lösungsmittel für die Ester nicht benutzt werden, da sie, zumal die höheren Glieder, beim Erwärmen verhältnismäßig leicht dadurch hydrolytisch gespalten werden. Unter Anwendung von Benzol und Petroläther gelang es, häufig erst nach mehrfachem Umlösen, aus den einzelnen Ölfractionen gut krystallisierte Verbindungen zu isolieren und ihre Zusammensetzung durch eine Reihe von Analysen zu bestimmen. Bislang wurden in Form von Carbamidsäureestern erhalten: Kresol und drei seiner nächsthöheren Homologen; Phenol konnte in dem vorliegenden Teer nicht aufgefunden werden. Wir sind damit beschäftigt, diese Körper näher zu untersuchen und die aus ihnen in Freiheit gesetzten Phenole zu identifizieren. Ihre Abscheidung kann durch Erhitzen der Carbamidsäureester bewerkstelligt werden, denn, unseren Versuchen gemäß, spalten sie sich bei höherer Temperatur gemäß der Gleichung:



in Phenole und Cyansäure; die letztere Säure wird dabei polymerisiert und bleibt bei der Destillation der Phenole größtenteils als Cyanursäure zurück.

Chem. Abteil. d. Gesellschaft für Braunkohlen- u. Mineralölforschung an d. Techn. Hochschule, Charlottenburg.