

Joachim Biehringer: Beiträge zur Kenntnis der leichtest flüchtigen Anteile des Steinkohlenteers.

Von den bei der Destillation des Steinkohlenteers erhaltenen Anteilen beansprucht die Fraktion derjenigen Oele, deren spezifisches Gewicht unter demjenigen des Wassers liegt, d. h. der sogenannten Leichtöle, ein hervorragendes Interesse, da sie die für die Industrie der Teerfarbstoffe so wichtigen Benzolkohlenwasserstoffe enthält. Dieselbe wird zunächst mit concentrirter Schwefelsäure und Natronlauge gereinigt und dann zur Ausscheidung der genannten Körper einer erneuten Destillation unterworfen. Dabei gehen zuerst die leichtest flüchtigen Verbindungen über, deren Siedepunkt unter demjenigen des Benzols, des ersten dieser wichtigen Kohlenwasserstoffe, liegt. Sie werden gesondert aufgefangen und bilden den Benzolvorlauf, eine wasserhelle, bei längerem Stehen gelblich werdende Flüssigkeit von betäubendem Geruche. Die Untersuchung dieser führte neben anderem dazu, eine Reihe ihrer Bestandteile quantitativ zu bestimmen.

1. Schwefelkohlenstoff. Zur Erkennung führt man ihn mittels weingeistigen Ammoniaks in Schwefelcyanammon, das mit Ferrisalzlösung nachgewiesen wird, oder mittels weingeistigen Kalis in Kaliumxanthogenat über, das durch sein charakteristisches Verhalten zu Kupferoxydlösung zu erkennen ist.

Die quantitative Bestimmung wurde zunächst mit Triäthylphosphin nach A. W. Hofmanns Methode versucht, ohne dass jedoch brauchbare Ergebnisse erhalten wurden. Die andern Bestimmungsweisen gründen sich auf die eben erwähnte Ueberführung in Xanthogenat, dessen Menge in der neutralisierten

Flüssigkeit auf massanalytischem Wege mittels einer Kupferlösung ermittelt wird. Für letzteres sind zwei Anweisungen vorhanden. Gonta führt die Titrierung in neutraler Lösung durch eine alkalische Cuprilösung aus, Macagno in schwach essigsaurer Lösung mittels einer Kupfervitriollösung von bekanntem Gehalte. Das Ende der Reaction wird im erstern Falle dadurch erkannt, dass erneuter Zusatz des Reagenzes keinen Niederschlag mehr erzeugt, im letztern Falle hingegen durch Tüpfelprobe mit gelbem Blutlaugensalz. Vergleichende Versuche gaben Macagno's Methode den Vorzug.

Auf den Teervorlauf angewandt, ergab dieselbe einen Gehalt von 57,3 Proc. Schwefelkohlenstoff.

Die von Delachanal und Mermet, sowie von Gastine ausgearbeitete Methode der Bestimmung des Xanthogenats mittels Jodlösung zeigte viel weniger genaue Resultate. Ebenso hatten Versuche den Schwefelkohlenstoff als Schwefelcyanommon oder als Diphenylthioharnstoff durch Erhitzen mit Anilin und Weingeist zu bestimmen, nicht den gewünschten Erfolg.

Die Entfernung des Schwefelkohlenstoffs aus dem Vorlaufe, welche für die weitere Untersuchung desselben unumgänglich nötig ist, ward schon früher von Helbing und von Vincent und Delachanal erreicht, als sie die Flüssigkeit mit Weingeist und Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr erhitzen. Nach meiner Erfahrung sind dazu solch complizierte Vorbereitungen gar nicht von Nöten; man kommt zum gleichen Ziel, wenn man den Vorlauf mit dem 5.—6. Teile Weingeist versetzt und sodann durch die so vorbereitete Lösung einen langsamen Strom trocknen Ammoniaks leitet, solange noch Schwefelkohlenstoff nachzuweisen ist. Der letztere wird dabei in eine Anzahl gut krystallisirender Verbindungen übergeführt, die sich abscheiden und leicht von dem unverändert gebliebenen Teile trennen lassen. Letzterer bildet nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen ein wasserklares Fluidum von schirlingsartigem Geruch und viel geringerem spezifischen Gewicht.

2) Nitrile und Isonitrile: Erstere sind im Vorlauf von Vincent und Delachanal, letztere zuerst von Nölting gefunden worden. Sie werden beide durch die Spaltungsprodukte, die sie beim Verseifen mittels verdünnter Säuren liefern, nachgewiesen. Schüttelt man den Vorlauf nur kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure, so werden zunächst hauptsächlich nur die leichter zersetzbaren Isonitrile verseift, wobei Amin und Ameisen-

säure entstehen. Ersteres erkennt man beim Zersetzen der eingedampften salzsauren Lösung durch Natronlauge an seinem charakteristischen Geruche. Kocht man hingegen längere Zeit mit der Säure, so werden auch die Nitrile angegriffen; man erhält neben sich ausscheidendem Salmiak und Aminchlorhydrat Ameisensäure aus dem Isonitril und die zum Nitril gehörige Fettsäure. Beide werden in die Natriumsalze verwandelt und vom gebildeten Kochsalz durch Auslaugen mit Weingeist getrennt. Der Nachweis selbst geschah in der gewöhnlichen Weise durch Eisenoxyd und Silberlösung, sowie durch die Kakodylreaktion. Dieselbe ergab die Anwesenheit von Ameisensäure und einer höhern Fettsäure, die wohl nur Essigsäure sein kann.

Die quantitative Bestimmung der Nitrile (Isonitrile sind blos in ganz geringer Menge vorhanden) geschah durch Ueberführung derselben in Salmiak und Wägung des letztern nach mehrfacher Umkrystallisierung. Es ergab sich dabei ein Gehalt von 3,1 Proc. Ammoniak, der auf Acetonitril berechnet 7,49 Proc. Nitril entspricht.

Aldehyde und Ketone. Da die Reaktion, die der Vorlauf mit fuchsinschwefliger Säure und besonders mit ammoniakalischer Silberlösung einging, den sichern Rückschluss auf Anwesenheit derartiger Verbindungen zuließ, so wurde der Vorlauf mit saurem schwefligsauren Natron ausgeschüttelt. Die erhaltene Bisulfidlösung ward mit Soda zersetzt und sodann destillirt, wobei die freien Aldehyde und Ketone übergingen. Ihre Menge war sehr gering (0,9 Proc. in der Fraktion 50 bis 60°). Sie hatten keinen konstanten Siedepunkt; der Geruch erinnerte an Aceton, das auch durch die Jodoform- und Indigo-reaction nachgewiesen werden konnte. Die Erkennung der Aldehyde durch Ueberführung in die zugehörigen Fettsäuren mittels feuchten Silberoxyds hat bisher zu keinem sicheren Ergebnis geführt. Doch ist schon ihr allgemeiner Nachweis von Bedeutung, da diese Aldehyde bei ihrer ungemein stark ausgebildeten Kondensationsfähigkeit jedenfalls zur Bildung der komplizierteren Verbindungen in besonderem Masse beitragen. Die Michael'sche Aldehydreaktion, Erhitzen des zu prüfenden Körpers mit Resorcin und Salzsäure, ergab ein rotes Farbhaz, dessen Natur indessen trotz vielfacher Bemühungen dunkel blieb.

Aethylalkohol: Die Anwesenheit desselben im Benzolvorlauf wurde von Vincent und Delachanal konstatiert, von O. Witt bestätigt, von K. E. Schulze hingegen verneint;

Prüfungen, welche ich in dieser Hinsicht anstellte, ergaben, dass derselbe in der ursprünglichen Flüssigkeit nicht vorhanden ist, aber beim Kochen mit Natronlauge, selbst schon bei längerem Stehen mit Wasser auftritt, also ein secundäres Erzeugnis ist, das erst der Einwirkung des Alkalis bezw. Wassers auf irgend welche Verbindungen der Vorlaufs sein Dasein verdankt. Da nun der von den oben genannten Forschern untersuchte Benzolvorlauf bereits der reinigenden Einwirkung von Schwefelsäure und Natronlauge ausgesetzt gewesen war, so wird auch dort sein Vorhandensein auf die gleiche Ursache zurückzuführen sein.

Phenole und Mercaptane: Beide Körpergruppen konnten nicht mit genügender Sicherheit und Deutlichkeit nachgewiesen werden.

Verbindungen der Pyrrol, Thiophen, Furfuranreihe: Ihre Abwesenheit wurde durch Nichteintreten der Reaktionen mit Isation, Phenanthrenchinon und concentrirter Schwefelsäure erhärtet.

Ungesättigte Verbindungen: Der Vorlauf reagiert mit Brom ungemein heftig, zuerst unter Zischen. Da sich hierbei Bromwasserstoff entwickelt, so findet nicht nur Addition, sondern auch Substitution von Brom statt. Die so erhaltene Flüssigkeit lässt sich jedoch nicht fraktionieren, da bei einer den Schluss-Siedepunkt des Vorlaufs nur wenig übersteigenden Temperatur Verkohlung des Ganzen unter massenhafter Bromwasserstoffabspaltung stattfindet, wie dies schon Helbing und Schorlemmer beschrieben haben. Dass unter diesen Körpern auch solche mit dreifacher Bindung vorhanden sind, lehrt der braunrote Niederschlag, den der Vorlauf bei längerem Stehen mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gibt.

Schorlemmer hat in dem aus Bagheadkohle erhaltenen Benzol und dessen Vorlauf Hexoylen, Helbing im Vorlaufe Crotonylon nachgewiesen.

Eine ausführliche Darstellung der obigen Untersuchung erschien in Dingler's polytechnischem Journal 276. Bd. 1890. S. 78—90 und S. 184—191.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1889-1891

Band/Volume: [23](#)

Autor(en)/Author(s): Biehringer Joachim

Artikel/Article: [Beiträge zur Kenntnis der leichtest flüchtigen Anteile des Steinkohlenteers. 22-25](#)

