

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Chemie des Steinkohlentheers

mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe

Die Rohmaterialien

Schultz, Gustav

Braunschweig, 1900

Bildung des Steinkohlentheers

für einige Naphtalinfarben nothwendigen Naphtalins, des Phenols und des Kresols anfangs nur bis auf weiches Pech destillirt. Seit der Entdeckung des künstlichen Alizarins durch Graebe und Liebermann (1868) gewinnt man auch die hochsiedenden Antheile des Theers, um daraus Anthracen darzustellen. Später sind von anderen Bestandtheilen des Theers für die Technik noch Chinolin, Carbazol und Phenanthren hinzugesetzt.

Bei dem grossen Werthe, welchen der Steinkohlentheer dadurch erlangt hat, dass er das Ausgangsmaterial für die künstlichen Farbstoffe bildet, kann es nicht auffallend erscheinen, dass man neuerdings diesen früher nur als Nebenproduct bei der Gasbereitung erhaltenen Stoff auch bei der Koksdarstellung aufzufangen beginnt. Dieses Verfahren, welches sich immer mehr und mehr Eingang verschafft, ist um so wichtiger, als die Koksindustrie dreimal so viel Steinkohlen verbraucht als die Gasindustrie. Dank den Bemühungen von A. Hüssener, C. Otto, F. W. Lürmann, Simon, G. Hoffmann, Friedländer u. A. hat die Koksbereitung mit Gewinnung der Nebenproducte Theer und Ammoniak bereits bedeutende Erfolge zu verzeichnen.

Der Umfang, welchen die Theerindustrie angenommen hat, geht aus den Mengen von Steinkohlentheer hervor, welche jährlich gewonnen und grösstentheils zum Zwecke der Darstellung von künstlichen Farbstoffen, Leuchtölen, Carbolsäure etc. destillirt werden.

Davon kommen auf:

England	ca. 660 000 t
Deutschland ¹⁾	„ 160 000 t
Frankreich	„ 80 000 t
Belgien.	„ 50 000 t
Holland	„ 30 000 t
Amerika	„ 120 000 t
	<hr/>
	1 100 000 t

Bildung des Steinkohlentheers.

Nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse lässt sich zwar noch keine vollständige Theorie der Theerbildung geben; es scheint jedoch nicht uninteressant, einige Beobachtungen und Ansichten, welche sich auf die Bildung des Theers und einzelner Bestandtheile desselben beziehen, zusammenzustellen.

Der Steinkohlentheer wird bei der Leuchtgasfabrikation und Koksbereitung durch Erhitzen von Steinkohlen in geschlossenen

¹⁾ 100 000 t Gastheer und 60 000 t Kokstheer.

Apparaten (Retorten, Oefen) durch einen Process dargestellt, welchen wir als trockene Destillation bezeichnen. Organische Körper verhalten sich, wenn sie unter gewöhnlichen Umständen destillirt werden, bekanntlich ungleich. Während Substanzen von einfacher Constitution, wie Alkohol, Aether, Chloroform oder Kohlenwasserstoffe, unzersetzt flüchtig sind, erleiden diejenigen, welche eine complicirte Zusammensetzung haben, wie z. B. Weinsäure oder Holzfaser, oder welche aus einem Gemenge von derartigen organischen mit anorganischen Materien bestehen (Steinkohle, Holz, Knochen, Braunkohle), eine tiefgreifende Umwandlung. Dieselbe besteht darin, dass diese complicirt zusammengesetzten Verbindungen in einfachere gespalten werden, welche jedoch im Entstehungszustande sich theilweise wieder zu anderen von den Ausgangsmaterialien verschiedenen complicirten Substanzen vereinigen. Bei derartigen Destillationsprocessen erhält man gewöhnlich vier Arten von Producten, welche man nach ihrer Herkunft, ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Verwendung öfters besonders benennt, nämlich: 1) ein nicht condensirbares Gas, dann condensirbare Dämpfe, die sich in den meisten Fällen in 2) eine wässerige und 3) eine ölige Schicht sondern, und endlich 4) einen kohligen Destillationsrückstand. Das aus den Steinkohlen oder ähnlichen Materialien erhaltene gasförmige Product führt seiner Bestimmung gemäss im Allgemeinen den Namen Leuchtgas, das wässerige Destillat wird, wenn aus Steinkohlen gewonnen, als Gaswasser oder, weil es viel Ammoniaksalze gelöst enthält, als Ammoniakwasser bezeichnet. Die öligen Destillate der Knochen werden Thieröle genannt, die entsprechenden Producte, welche aus dem Holz, der Braunkohle oder Steinkohle erhalten werden, und welche durch Kohlenflugstaub braun oder schwarz gefärbt sind, werden als Theere bezeichnet. Holzkohle, Thierkohle, Grude und Koks sind die Destillationsrückstände des Holzes, der Knochen, der Braunkohle (Schweelkohle) und der Steinkohle.

Die Zusammensetzung dieser vier Arten von Producten hängt sowohl von dem Ausgangsmaterial als auch von der Destillationsmethode ab.

Einfluss des Ausgangsmaterials. Aus dem an Sauerstoff und Wasserstoff reichen Holz entstehen zunächst durch eine Art intramoleculärer Verbrennung reichlich Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure, dann aber auch wasserstoff- und sauerstoffreiche organische Destillationsproducte, wie Methylalkohol, Aether, Essigsäure und Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe. Torf und Braunkohle (Schweelkohle), welche bereits durch einen der trockenen Destillation ähnlichen Verkohlungsprocess aus Holzfasern entstanden sind und weniger Sauerstoff und Wasserstoff enthalten, liefern

geringere Mengen an Essigsäure und anderen sauerstoffreichen Producten. An Stelle des Methylalkohols treten Methylverbindungen der Phenole, an Stelle niedrig siedender, flüssiger Kohlenwasserstoffe der Grubengasreihe tritt das hochsiedende, feste Paraffin in den Vordergrund.

Aus der durch eine noch weitere Verkohlung entstandenen Steinkohle, welche wahrscheinlich Reste von Baumharzen und daher bereits aromatische Verbindungen enthält, entstehen bei der trockenen Destillation im Wesentlichen Körper der kohlenstoffreichen aromatischen Reihe.

Einfluss der Destillationsmethode. Die Bildung der durch trockene Destillation entstehenden Substanzen ist jedoch auch von der Destillationsmethode, d. h. besonders von der Temperatur, der Zeitdauer der Destillation, der Chargengrösse und dem in den Apparaten (Retorten, Oefen) herrschenden Druck abhängig.

Wirkung der Temperatur. Um beurtheilen zu können, welche Wirkung die Temperatur bei der Theerbildung hat, ist es nöthig, von einigen Versuchen Kenntniss zu nehmen, welche über das Verhalten einiger organischer Körper bei starker Hitze angestellt worden sind. Zu diesem Zwecke hat man dieselben in Dampfform durch glühende Röhren von Glas, Porcellan oder am besten von Metall geleitet.

Zur Ausführung derartiger Versuche eignet sich der in Fig. 2 (a. f. S.) abgebildete Apparat¹⁾, dessen Erklärung im Einzelnen nicht nöthig sein dürfte. Das zum Glühen erhitze Rohr, welches man, um Verstopfungen möglichst zu vermeiden, besser nicht — wie man vorgeschlagen — mit Thonscherben, Metalloxyden, Knochenkohle, platinirtem Asbest etc. anfüllt, sondern leer lässt, ist aus Eisen. Statt des Tropftrichters kann man sich auch einer selbst regulirenden Tropfvorrichtung mit Heber bedienen. Durch festbleibende Stellung der Gashähne des Verbrennungsofens lässt sich die Temperatur bei unterbrochenen oder vergleichenden Versuchen ziemlich genau einhalten.

Schon Priestley und Vauquelin, Saussure und Thénard hatten bemerkt, dass Alkohol durch starke Hitze in einen krystallinischen Körper übergeht; Reichenbach erklärte denselben für Naphtalin. Ferner beobachtete Magnus, dass Aethylen bei Dunkelrothgluth sich in Kohle und einen naphtalinhaltigen Theer verwandelt. Später fand Berthelot, dass aus Alkohol neben Naphtalin auch Benzol, Phenol, Essigsäure und Aldehyd gebildet werden. Bei der Zer-

¹⁾ G. Schultz, Ber. (1876) 9, 547; vergl. Döbner, Ann. 172, 109; Lüddens, Ber. (1875) 8, 871.

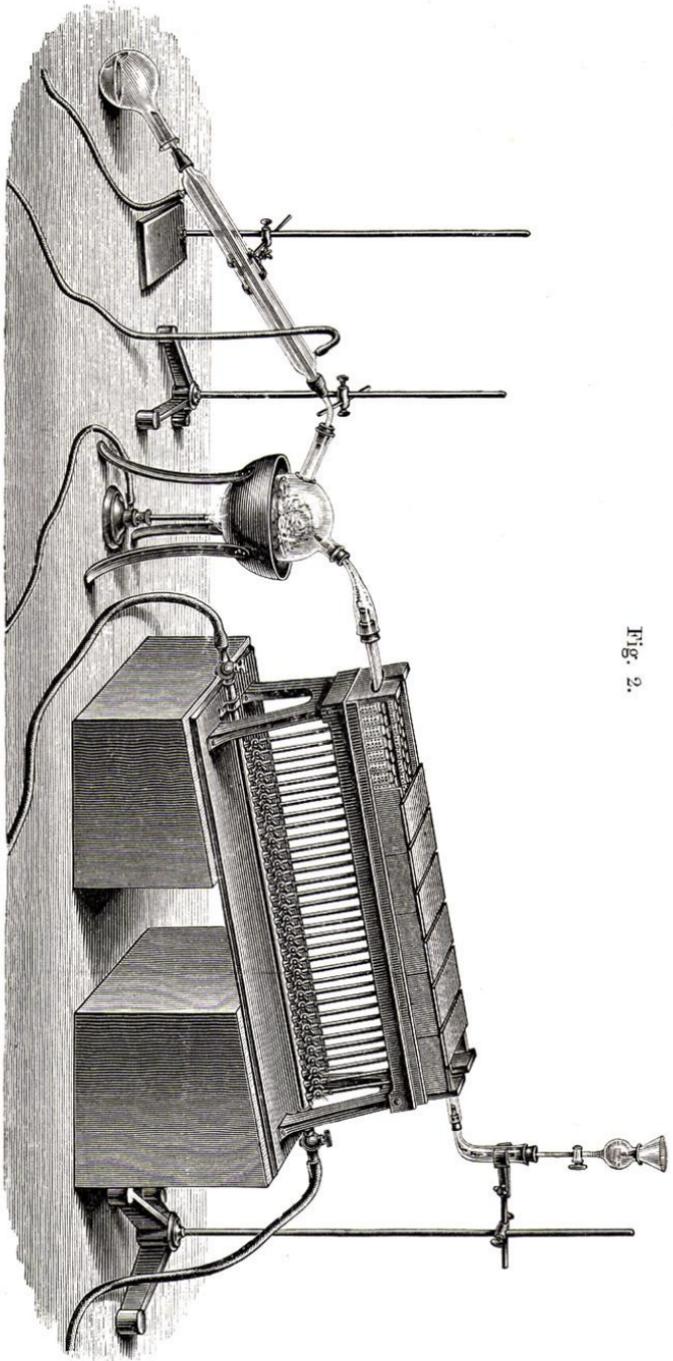


Fig. 2.

Apparat zur Zersetzung organischer Dämpfe durch starke Hitze.

setzung der Essigsäure erhielt er Naphtalin, Benzol, Phenol und Aceton. Für die Theorie der Theerbildung sind ferner diejenigen Versuche, welche mit einzelnen Kohlenwasserstoffen und Gemischen derselben unter sich und mit anderen Körpern angestellt wurden, von Wichtigkeit. Leider entbehren die meisten dieser Versuche, wie hier bemerkt werden soll, der genügenden wissenschaftlichen Genauigkeit, sind daher unzuverlässig und der Nachprüfung bedürftig. Vielfach ist kein reines Ausgangsmaterial genommen worden, meistens fehlen Angaben über Ausbeute, Temperatur und Zeitdauer, so dass aus den bisherigen Beobachtungen noch nicht viele Schlüsse zu ziehen sind. Immerhin mögen die vorliegenden Resultate hier zusammengestellt sein.

Berthelot¹⁾ erhielt beim Durchleiten von Benzol durch eine glühende Porcellanröhre Diphenyl, Chrysen (?), Benzerythren und das bei der Destillation des Reactionsproductes im Rückstande bleibende Bitumen. Die entweichenden Gase enthielten Wasserstoff, Benzoldampf, Schwefelwasserstoff (von Thiophen herrührend) und Spuren von Acetylen. Styrol lieferte Naphtalin und Acetylen, Diphenyl gab Benzol und Chrysen (?). Aus Acetylen entstanden Styrol, Metastyrol, Naphtalin, Methan u. a.; aus Aethylen oder Methan bildeten sich Benzol, Styrol und Naphtalin; aus Aethan Aethylen. Ein Gemenge von Benzol und Aethylen gab nach Berthelot u. A. Styrol, Naphtalin, Diphenyl, Acenaphten und Anthracen; aus Styrol und Aethylen entstanden Benzol und Naphtalin; aus Benzol und Styrol Anthracen. Benzol, mit Methan durchgeleitet, lieferte kein Toluol. Toluol gab Benzol, Naphtalinhydrür, Naphtalin, Dibenzyl, Ditolyl (?), Anthracen, Chrysen, Benzerythren und Wasserstoff. Xylol lieferte Benzol, Toluol (Hauptproduct), Styrol (?), Naphtalin und Anthracen. — Steinkohlencumol gab Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Naphtalin, Naphtalinhydrür, Anthracen, Chrysen und Aethylen. — Reten, mit Wasserstoff gemischt, gab Fluoren (?) und Anthracen.

G. Schultz²⁾ fand, dass beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren neben dem von Berthelot dabei erhaltenen Diphenyl, ferner neben Wasserstoff, Acetylen und dem vom Thiophen herrührenden Schwefelwasserstoff noch folgende Substanzen sich bildeten: Diphenylbenzol, Isodiphenylbenzol, Triphenylen (Schmelzp. 196°) und Picen [= Benzerythren = Parachrysen (?)] vom Schmelzp. 307 bis 308°; ausserdem hochsiedende Oele (von Toluol herrührend?).

¹⁾ Ann. chim. (1866) [4] 9, 453; Compt. rend. (1866) 62, 905, 947; 63, 788, 834; Ann. (1866) 139, 272; (1867) 142, 251; ferner Ann. chim. (1867) [4] 12, 1 ff.; (1869) [4] 16, 143 ff. — ²⁾ Ann. (1874) 174, 201 ff.; (1880) 203, 118; Ber. (1872) 5, 682; (1873) 6, 415; (1876) 9, 547; (1878) 11, 95.

C. Graebe¹⁾ erhielt aus Toluol neben Benzol, Anthracen und hochsiedenden flüssigen Kohlenwasserstoffen [Ditolyl(?)] noch Diphenyl und Phenanthren, jedoch kein Naphtalin.

Aus Terpentinöl erhielt G. Schultz²⁾ Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Phenanthren, Anthracen und Methylanthracen. In ähnlicher Weise verläuft nach Letny³⁾, Lissenko⁴⁾, C. Liebermann und Burg⁵⁾, Salzmann und Wichelhaus⁶⁾ und Atterberg⁷⁾ die Zersetzung von Bakuöl, Braunkohlentheeröl etc. Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass hohe Temperatur organische Substanzen, welche unter gewöhnlichen Umständen unzersetzt flüchtig sind, wie Alkohol, Essigsäure und selbst Kohlenwasserstoffe, in eingreifender Weise verändert, indem sie dieselben einerseits in einfachere organische Körper, theilweise sogar bis zu Wasserstoff und Kohle spaltet, andererseits aus den Bruchstücken complicirtere Substanzen⁸⁾ aufbaut. Da nun als Endproduct die gegen Hitze am beständigsten Kohlenwasserstoffe: Grubengas, Aethylen, Acetylen und eine Anzahl Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, besonders Benzol und dessen Homologe, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren und Chrysen entstehen, so treten diese Verbindungen überhaupt da auf, wo organische Körper einer starken Hitze ausgesetzt werden, gleichgültig, welches Ausgangsmaterial zur Verwendung kam. Sie sind daher in sämtlichen Gasen und Theeren, welche durch trockene Destillation organischer Stoffe entstehen, vorhanden. Je stärker die Hitze, bei welcher der Theer sich bildet, um so mehr wird von diesen beständigen Verbindungen entstehen. Daher enthält der Steinkohlentheer davon reichlichere Mengen als der Holztheer und der Braunkohlentheer, weil zur Zersetzung der Steinkohle eine höhere Temperatur als zur trockenen Destillation von Holz und zum Verschweelen der Braunkohle nöthig ist. Ausserdem kommen die Destillate der Steinkohle mit glühenden Retorten- und Ofenwänden in Berührung und erfahren, wie die Abscheidung von Retortengraphit beweist, von Neuem Zersetzung. Dagegen ist die Temperatur der Dämpfe des Holzdestillates wegen des vorhandenen Wasserdampfes und der Dämpfe von Methylalkohol, Aceton und Essigsäure verhältnissmässig niedrig.

¹⁾ Ber. (1874) 7, 49; vergl. Ferko, Ber. 20, 660; Carnelley, Ber. (1880) 13, 2423; Lorenz, Ber. (1874) 7, 1096. — ²⁾ Ber. (1876) 9, 548. — ³⁾ Ber. (1877) 10, 412; Dingl. (1878) 229, 353. — ⁴⁾ Ber. (1878) 11, 342. — ⁵⁾ Ber. (1878) 11, 723. — ⁶⁾ Ber. (1878) 11, 802. — ⁷⁾ Ber. (1878) 11, 1222. — ⁸⁾ Vergl. O. Jacobsen, Ber. (1877) 10, 853; R. Anschutz, Ber. (1878) 11, 1213; K. E. Schulze, Ann. (1885) 227, 143; F. Haber, Ber. (1896) 29, 2691; vergl. auch dessen Habilitationsschrift, München 1896; Fr. Heusler, Ber. (1897) 30, 2743; G. Krämer, Ber. (1890) 23, 84, 3169, 3269, 3276.

Ausser der Temperatur spielen noch die Zeitdauer, das Material der Retorten (Thon oder Eisen) und der in den Destillirapparaten herrschende Druck bei der trockenen Destillation organischer Substanzen eine sehr wichtige Rolle und üben auf die Zusammensetzung der Theere einen wesentlichen Einfluss aus.

Es ergibt sich von selbst, dass die Zersetzung um so tiefergreifender vor sich gehen wird, je länger die organischen Stoffe der Hitze ausgesetzt werden und je stärker die Hitze und der Druck ist, unter dem diese Zersetzung geschieht.

Die Dauer einer Destillation pflegt bei der Gasbereitung kaum fünf Stunden zu überschreiten, da über diese Zeit hinaus nur Gas von geringerer Leuchtkraft erzeugt werden kann.

Bei kürzerer Destillationszeit und Aufhebung des in den Retorten herrschenden Druckes durch Exhaustoren erfahren auch die Theerbestandtheile durch die heissen Retortenwände einen geringeren Grad von Zersetzung. Andererseits ist der Theer der mit Exhaustoren arbeitenden Gasfabriken dickflüssiger, weil er mehr von dem Kohlenflugstaube enthält.

Diese verschiedenen Fabrikationsbedingungen sind übrigens theilweise von einander abhängig; die Temperatur also z. B. von der Art der Kohlen, der Chargengrösse und dem Retortenmaterial. Was letzteres anbetrifft, so erfordern thönerne Retorten eine höhere Hitze als eiserne.

Darstellung des Steinkohlentheers.

Der Steinkohlentheer wird bei der Herstellung von Leuchtgas oder Koks aus Steinkohle als Nebenproduct erhalten und sammelt sich bei diesen beiden Industrien in den Condensationsvorrichtungen (Hydraulik, Condensator und Scrubber) an.

Von 100 Thln. Theer aus englischer Kohle fanden sich z. B.:

66,1 Proc.	in der Hydraulik,
11,8 „	in dem Condensator,
26,6 „	in dem Scrubber.

Die Ausbeute an Theer beträgt bei der Leuchtgasfabrikation im Durchschnitt 4,7 Proc. von der Kohle, bei der Koksbereitung schwankt sie zwischen 2 bis 6 Proc., je nach Kohle und Ofenconstruction.

Eigenschaften des Steinkohlentheers.

Der bei der Leuchtgasfabrikation oder Koksbereitung als Nebenproduct gewonnene Steinkohlentheer bildet eine schwarze, ölige