

Die Phenole des Braunkohlentheers.

Von

Edgar von Boyen.

Als Ausgangsmaterial zur Isolirung der Phenole wurde das der Fabrikation entstammende Rohkreosot benutzt. Zur Reinigung desselben verweise ich hier auf den von mir seinerzeit im Techniker-Verein der sächsisch-thüringischen Mineralölindustrie gehaltenen und im Jahresbericht 1889 dieses Vereins veröffentlichten Vortrag über Braunkohlenkreosot (Fischer's J. 1890, 77).

Diesmal wurde nicht der Laugenabgang vom Rohsolaröl, sondern vom Gesamtkreosot benutzt. Derselbe war aus 5 verschiedenen Schweelereien entnommen.

Es destillirten vom Gesamtkreosot
von 190° bis 225° etwa 60 Proc. Phenole
- 225° - 250° - 30 -
- 250° - 300° - 10 -

Das gereinigte Kreosot wurde wiederholt (etwa 13 mal) von 5° zu 5° fractionirt, da Anhäufungen bei bestimmten Punkten sich nicht beobachten liessen.

Die niedrigste Fraction begann nach der Entwässerung bei 190° zu sieden; tiefer liess sich der Siedepunkt nicht herunterbringen. Durch weitere Fractionirung gelang es nicht, reine, krystallinisch erstarrende Carbolsäure darzustellen, ebenso musste von einer selbst annähernden Trennung der höher siedenden Homologen auf diese Weise Abstand genommen werden.

Sämmtliche Fractionen wurden mit Schwefelsäure von 66° B. behandelt, die entsprechenden Phenolsulfosäuren und deren Natronsalze hergestellt, welche im Allgemeinen gut krystallisirten und sich durch Salpetersäure glatt in Nitroverbindungen überführen liessen. Zur Sulfonirung mischte man gleiche Gewichtstheile Kreosot und Schwefelsäure, erwärmte 2 Stunden auf dem Wasserbad, goss in Wasser, neutralisirte mit Natronlauge und kohlensaurem Natron und dampfte ein. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigten sich etwa 5 bis 10 Proc. unveränderten Kreosots.

Die niedrigst siedende Fraction 190 bis 195° konnte durch diese Behandlung leicht in 2 augenscheinlich verschiedene Salze zerlegt werden. Zuerst krystallisirte aus Wasser das Natriumsalz der Phenol-p-sulfosäure in langen, durchsichtigen, glänzenden, rechteckigen Tafeln oder flachen Nadeln mit 2 Mol. Wasser, welche sich leicht in heissem Wasser, sehr schwer dagegen in Alkohol lösten, mit neutralem Eisenchlorid eine schwache blassviolette Farbenreaction gaben

und einen salpeterartigen Geschmack besaßen. Die Schwefel- und Natriumbestimmung, sowie die übrigen Eigenschaften des bei 105° bis zum constanten Gewicht getrockneten Körpers bestätigten das Natriumsalz der Phenol-p-sulfosäure. Die durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure abgeschiedene Sulfosäure stellte einen äusserst leicht löslichen, farblosen Syrup dar, welcher nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Durch Erwärmen des trocknen Salzes mit dem gleichen Gewicht concentrirter Salpetersäure wurden blassgelbe Tafeln oder flache Nadeln erhalten, welche in heissem Wasser ziemlich, in Alkohol leicht löslich waren, nach dem Umkrystallisiren bei 114° schmolzen und durch die Analyse des in gelben Tafeln krystallisirenden Natriumsalzes als p-Nitrophenol identificirt wurden. Eine weitere Verbindung konnte durch diese Nitrirungsform aus der Phenol-p-sulfosäure nicht erhalten werden. Schliesslich wurde das Phenol aus der Sulfosäure regenerirt und zwar durch Erhitzen des Natriumsalzes mit rauchender Salzsäure in geschlossenen Flaschen auf 150°. Zwei Stunden genügten, um die völlige Umwandlung zu vollziehen. Das ausgeschiedene rothbraune Phenol siedete nach der Entwässerung zwischen 181 bis 182° und erstarrte sofort krystallinisch. Der Geruch war süsslich, das Product von aussergewöhnlicher Reinheit und mit dem käuflicher Carbolsäure garnicht zu verwechseln. Nachdem schliesslich noch das Tribromphenol vom Schmelzpunkt 91,5° aus dieser Fraction dargestellt worden war, wurde die Anwesenheit der Carbolsäure im Braunkohlentheer als erwiesen betrachtet. Dennoch dürften nur ausnahmsweise mehr als 2 Proc. dieser Verbindung im Gesamtkreosot enthalten sein.

Neben der Phenol-p-sulfosäure fand sich in der Fraction 190 bis 195° noch eine andere vor, deren Natriumsalz aus Wasser in feinen, atlasglänzenden Nadelchen, aus starkem Alkohol in kleinen Schüppchen krystallisirte, äusserst leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich war, mit Eisenchlorid eine prachtvolle kornblumenblaue Färbung gab und einen bittern Geschmack besass. Die Analyse stimmte genau auf das Natriumsalz einer Kresolmonosulfosäure.

Die Fractionen 195° bis 200° und 200° bis 205° gaben ebenfalls das nämliche Salz, welches zwar etwas schwerer, jedoch immer noch leicht löslich in heissem Wasser war. Eine fractionirte Fällung der Natriumsalze führte ebenso wenig wie eine solche der Baryumsalze zur Trennung der isomeren Kresole. Die Baryumsalze waren ebenso leicht löslich wie die Natriumsalze, denn wurden

z. B. von den Fractionen 195 bis 205⁰ mehrere Krystallfractionen der Salze dargestellt und jede dieser für sich mit Salzsäure unter Druck behandelt, oder mit Chlorzink destillirt, so liessen sich keine constanten Siedepunkte erhalten, sondern das regenerirte Kresol erwies sich wieder als Gemenge der Isomeren.

Die Reaction von P. Riehm erwies sich erfolgreicher. Durch Zusammenschmelzen der Kresolfractionen mit der berechneten Menge Barythydrat bildeten sich nach dem Abkühlen reichlich Krystalle, welche durch Alkohol gereinigt und mit Salzsäure abgeschieden wurden. Das erhaltene Phenol siedete von 205 bis 213⁰ und erstarrte zu Krystallen, welche bei Zimmertemperatur und vor Feuchtigkeit geschützt immerhin einen niedrigeren Schmelzpunkt und höheren Siedepunkt als reines p-Kresol zeigten. Selbst wenn man aus diesem Phenol wieder das Baryumsalz darstellte, aus Alkohol umkrystallisirte und durch Salzsäure zerlegte, erhielt man bei der Destillation keinen einheitlichen Siedepunkt. Die Substanz ging vielmehr wiederum zwischen 205 und 213⁰ über, auch zeigte sie den gleichen zu niedrigen Schmelzpunkt.

Da nun die Anwesenheit des Kresols nicht in Abrede zu stellen war und dasselbe auch voraussichtlich nicht nur in einer Modification vertreten sein musste, so wurde die Überführung desselben in Derivate und deren Identificirung nothwendig, um zu erfahren, ob sich noch andere Phenole von gleichem Siedepunkt in der Kresolfraction vorfinden oder nicht.

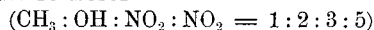
Durch Versetzen der in wenig Wasser suspendirten Natriumsalze der Sulfosäuren mit der berechneten Menge gewöhnlicher conc. Salpetersäure liessen sich in guter Ausbeute die Natriumsalze der Kresolnitrosulfosäuren darstellen. Die Salze dieser Säuren, bei welchen nur der Wasserstoff der Sulfo-Gruppe durch Metall ersetzt worden war, krystallisirten gelb, während diejenigen, bei denen ausserdem noch der Hydroxylwasserstoff in Reaction getreten war, orange bis roth krystallisirten. Erhitzte man das kresol-sulfosaure Natrium mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure, so wurden ausschliesslich Dinitrokresole gebildet; dasselbe fand statt, wenn die nitrosulfosauren Salze mit Salpetersäure gekocht wurden.

Das aus Fraction 195 bis 200⁰ erhaltene, in atlasglänzenden Nadeln krystallisirende Natriumsalz einer Kresolsulfosäure gab bei der Nitrirung unter Vermeidung der Wärme eine in Wasser sehr leicht lösliche Nitrosulfosäure, deren Mono-Natriumsalz in feinen, strohgelben, deren Di-Natriumsalz dagegen

in orangefarbigten Nadeln krystallisirten. Durch diese Reaction konnten jedoch die isomeren Kresole mit Sicherheit nicht getrennt oder erkannt werden, da auch die isomeren Nitrosulfosäuren oder deren Salze gleiche Eigenschaften und gleiche Löslichkeit zeigten.

Die Darstellung der Dinitrokresole ging leicht und glatt vor sich beim Erwärmen der trocknen sulfosauren Salze mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure. Die erhaltene gelbe Lösung schied auf Zusatz von Wasser die Dinitroverbindung in Form eines gelben Öls ab, welches in kurzer Zeit zu einem festen Krystallkuchen erstarrte. Aus den Fractionen 195 bis 210⁰ wurden auf diese Weise immer nur drei verschiedenen charakterisirte, durch Krystallisation leicht zu trennende Dinitrokresole erhalten. Die erste, namentlich in der Fraction 195 bis 200⁰ reichlichenthaltene Verbindung bildete grosse, derbe, honiggelbe Krystalle, Schmelzp. 85 bis 86⁰, quadratische Prismen aus Alkohol, lange Nadeln aus Benzin, von kratzendem Geschmack; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzin und Schwefelkohlenstoff. Mit Soda gab sie ein goldgelbes Natriumsalz, welches in sammtartigen, glänzenden Nadeln krystallisirte und durch die Analyse als Natriumsalz eines Dinitrokresols bestimmt wurde. Das Ammonium- und Baryumsalz waren ebenfalls goldgelb, leicht löslich in Wasser und krystallisirten daraus in Nadeln. Das Silbersalz war orangeroth. Beim Erwärmen des Natriumsalzes auf 100⁰ verwandelte sich unter Wasseraustritt die goldgelbe Farbe in Scharlachroth, wobei der feurige Glanz verloren ging.

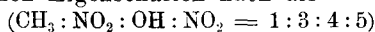
Aus allen diesen Eigenschaften ging zur Genüge hervor, dass der vorliegende Körper als Dinitrokresol



aufzufassen war und voraussichtlich von einer o-Kresolsulfosäure, und diese wieder von dem o-Kresol deriviren konnte, obwohl es nicht gelingen wollte, durch Einengung der um 189⁰ siedenden Fraction, Überführung in sulfosaures Salz und Regenerirung desselben reines o-Kresol darzustellen.

Der zweite Körper, welcher besonders reichlich aus den Fractionen 200 bis 210⁰ zu erhalten war, bildete lange, feine, citronengelbe Prismen, Schmelzp. 82 bis 83⁰; in Alkohol und Äther leicht, schwer löslich in Wasser, Benzin, Schwefelkohlenstoff, von kratzendem Geschmack; gab mit Soda ein scharlachrothes Natriumsalz, welches sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löste und aus ersterem Lösungsmittel in schönen, glänzenden, gespaltenen Nadeln anschoss.

Das Ammoniumsalz war dunkel orange, krystallisirte in leicht löslichen, von einem Punkte verzweigten Nadeln. Das Baryumsalz war schwer löslich, krystallisirte in feinen orangefarbenen Nadelchen, welche einen Schwamm bildeten, während das Silbersalz in dunkelrothen Nadeln krystallisirte. Die Analyse stimmte auf Dinitrokresol, während er seinen Eigenschaften nach als



Derivat der p-Kresolsulfosäure und diese wieder des p-Kresols aufgefasst werden konnte. Hierdurch und durch die Reaction von Riehm war das Vorhandensein des p-Kresols im Braunkohlenkreosot festgestellt.

Die dritte Verbindung war ein gelbes Öl, welches erst nach längerem Stehen bei kühler Temperatur erstarrte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzin wurden schliesslich grosse quadratische, honiggelbe Tafeln oder starke Prismen erhalten, welche zwischen 24 und 25° schmolzen und dann erst wieder nach einiger Zeit fest wurden. Das aus diesem Körper in vorhin beschriebener Weise dargestellte Natriumsalz krystallisirte in scharlachrothen, glänzenden, langen, feinen Nadeln aus Wasser, die durch Erwärmen auf 100° oder Waschen mit Alkohol entwässert und glanzlos wurden. Das orangerothe Baryumsalz war in Wasser schwer löslich und krystallisirte in äusserst feinen Nadelchen, die sich zu einem voluminösen Schwammkörper zusammenballten. Das dunkelrothe Silbersalz war leicht löslich in Wasser und krystallisirte daraus in feinen kurzen Nadelchen. Die Analyse des Natriumsalzes liess diese Verbindung ebenfalls als Dinitrokresol erkennen, von welchem indessen nicht mit Bestimmtheit auf seine Stammsubstanz geschlossen werden konnte.

Der am reichlichsten erhaltene dieser 3 Körper war der erste, welcher dem p-Kresol entstammen konnte; weniger Ausbeute gab der dritte Körper, dessen Stammsubstanz nicht vorauszusehen war; die geringste Ausbeute wurde von dem Dinitro-p-kresol erhalten. Diese Thatsache berechtigt jedoch keineswegs zu der Annahme, dass das Mengenverhältniss der 3 Kresole im Braunkohlenkreosot aus dem der isomeren Dinitrokresole gefolgert werden darf, denn danach müsste das o-Kresol vorherrschen. Dass dieses aber nicht der Fall ist, sondern dieses Isomere in der Minderheit steht, geht aus der Reaction von Riehm hervor, nach welcher, nämlich durch Bildung der Kresolbaryumsalze es mir nicht gelingen wollte, o-Kresol nachzuweisen. Die durch wiederholtes Umkrystallisiren des Kresolbaryums erhaltenen glänzenden Schuppen ergaben nach dem Zer-

legen durch Säure und Rectification stets wieder ein Destillat, welches zwischen 105 bis 113° überging, bei niedriger Temperatur krystallinisch erstarrte und der Hauptmenge nach aus p-Kresol bestand. o-Kresol konnte ich nicht erhalten, sondern sämmtliche auf o-Kresol deutende Fractionen lösten sich durch Regenerirung der Kresolbaryumsalze und die der sulfosauren Salze wieder in Carbolsäure und flüssiges, also m-Kresol auf.

Um nun ein annäherndes Bild zu bekommen von dem Mengenverhältniss der durch heisse Nitrirung der Kresolsulfosäuren erhaltenen 3 verschiedenen Dinitrokresole, schätze ich vom 1. Körper Schmelzp. 85 bis 86° = 60 Proc.; vom 2. Schmelzp. 82 bis 83° = 10 Proc.; vom 3. Körper Schmelzp. 24 bis 25° = 30 Proc.

Aus den bis 225° siedenden Fractionen konnte ausser Carbolsäure, den Kresolen und dem Kreosol, über welche Substanz ich bereits früher berichtet habe, kein anderes Phenol nachgewiesen werden, so dass ich das Ergebniss meiner Untersuchung in Folgendem kurz zusammenfasse: Das bis 225° siedende gereinigte Kreosot des Braunkohlentheers besteht aus Carbolsäure, den isomeren Kresolen und dem Kreosol. Nach oberflächlicher Schätzung dürfte der erste Körper nicht mehr als 2 Proc. vom Gesamtkreosot betragen.

Die 2. Substanz, etwa 40 Proc. vom gereinigten Gesamtkreosot ausmachend, besteht aus etwa 70 Proc. Meta-, 20 bis 30 Proc. Parakresol. Ob Orthokresol überhaupt vorhanden ist, lasse ich unentschieden, in jedem Falle dürften in dem von mir untersuchten Kreosot nur äusserst geringe und leicht übersehbare Mengen davon enthalten sein.

Die Menge des Kreosol beträgt etwa 20 Proc. vom gereinigten Gesamtkreosot.

Ein Universal-Gasvolumeter.

Von

G. Lunge.

Wie leicht begreiflich, hat der fortgesetzte Gebrauch des Gasvolumeters in meinen Händen und derjenigen meiner Schüler Erfahrungen über diejenigen Punkte gezeitigt, in denen sich jener Apparat weiter verbessern lässt, natürlich nur in Einzelheiten, da ja das allgemeine Princip, als ein mathematisch-physikalisches, ein- für allemal feststeht. Ich habe nun auf Grund unserer Erfahrungen