

genommen werden, was mittels nachstehender von M e n d e l e j e f f angegebener Tabelle geschieht.

Normaltemperatur 15° C.	
d	Korrektur für 1° C
0,780—0,800	0,000780
0,800—0,810	0,000770
0,810—0,820	0,000760
0,820—0,830	0,000750

γ . Gasöle, Treiböle. Die bei der fraktionierten Destillation der rohen Erdöle zwischen etwa 250—350° C übergehenden Flüssigkeiten werden gewöhnlich als Gas- oder Treiböle bezeichnet. Ihre Menge liegt je nach der Herkunft des rohen Erdöls zwischen 5—10%, ist also absolut genommen, immerhin sehr beträchtlich. Für Schmierzwecke sind diese Öle wegen ihrer geringen Viskosität ungeeignet, sie sind aber ausgezeichnete Treiböle für Motoren. Da beim Überhitzen ihrer Dämpfe sich reichlich Gase bilden, dienen sie als sogenannte Gasöle zur Erzeugung von Ölgas. Solches Ölgas wird, insbesondere gemischt mit Wassergas (ölkaburiertes Wassergas) zu Beleuchtungszwecken herangezogen.

Das Gasöl (Treiböl) wird ohne weitere Reinigung verwendet und besitzt daher auch dunkle Farbe mit grünlicher oder bläulicher Fluoreszenz (Grünöl, Blauöl). Seine Dichte beträgt 0,83—0,90 und hängt ebenso wie die übrigen physikalischen Eigenschaften von der Art des Rohöls ab, aus dem es gewonnen wurde.

Der Flammpunkt kann zwischen 50—100° liegen, als Heizwert kann etwa 10 000 Kalorien angenommen werden, bei einem Luftbedarf von rund 11 m³ für 1 kg.

Die aus dem Erdöl erhältlichen Schmieröle werden später besprochen werden.

Die Teere und die aus ihnen gewonnenen Produkte.

α . Steinkohlenteer. Die beim Erhitzen von Steinkohle unter Luftabschluß, der trockenen Destillation ¹⁾, erhaltenen schwarzen öligen Flüssigkeiten werden als Steinkohlenteer bezeichnet. Die Teere zeigen je nach der Art der Kohle und der Art der Durchführung der Erhitzung verschiedene Eigenschaften.

¹⁾ Statt trockener Destillation sollte eigentlich besser Zersetzungsdestillation gesagt werden.

Von großem Einflusse ist besonders die Höhe der Temperatur, bei der die trockene Destillation durchgeführt wird, sowie auch die Zeit, während welcher die Teerdämpfe der hohen Temperatur ausgesetzt sind.

Wird bei der Kohlendestillation eine Temperatur von höchstens 500° C eingehalten, so gewinnt man den Tieftemperaturteer, der gewöhnlich als *Urteer* bezeichnet wird.

Der in den Kokereien und Leuchtgasfabriken erzeugte Teer entsteht bei wesentlich höherer Temperatur und zeigt daher auch eine ganz andere Zusammensetzung und ganz andere Eigenschaften als der Urteer.

Steinkohlenurteer. Dieses Produkt wird durch Erhitzen von Kohle in Drehöfen, 20—30 m langen und 2,5 m weiten drehbaren Eisenrohren, erhalten. Die Beheizung der Drehöfen geschieht durch Gasfeuerung oder durch überhitzten Wasserdampf; auch heißes Generatorgas ist als Heizmittel vorgeschlagen worden.

Die bei der Urteergewinnung abfallenden Rückstände werden als *Halbkoks* bezeichnet.

Charakteristisch für den Urteer ist, daß aromatische Kohlenwasserstoffe nur in verschwindend kleiner Menge enthalten sind, insbesondere fehlen die in Kokerei- und Leuchtgasteer reichlich vorkommenden Kohlenwasserstoffe *Naphthalin* und *Anthrazen* gänzlich; hingegen sind *Phenole* in großer Menge vorhanden. Die Kohlenwasserstoffe des Urteers gehören zum Teil zur Gruppe der *Naphthene*, zum Teil zur Gruppe der Olefine und Paraffine, er erinnert demnach in seiner Zusammensetzung an die Erdöle.

Der Steinkohlenurteer ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, was durch den Mangel an festen Paraffinen und den Reichtum an flüssigen Phenolen zu erklären ist. Seine Dichte ist nahe an 1, der Zündpunkt in Luft liegt bei etwa 500° C.

Die Verarbeitung des Urteers kann sowohl durch Destillation mit oder ohne Anwendung von Vakuum oder durch Lösungsmittel geschehen. Über die Produkte, die dabei erhältlich sind, gibt folgende von Franz Fischer herstammende Tabelle Aufschluß.

	Urteer aus Fettkohle (3% Ausbeute)	Urteer aus Gasflam- kohle (10% Ausbeute)
Schmieröle (viskose Öle)	15,2%	10,0%
Paraffin	0,4%	1,0%
Nicht viskose Öle	33,5%	15,0%
Phenole	14,0%	50,0%
Harz	4,2%	1,0%
Pech	19,2%	6,0%
Verlust und Wasser	13,5%	17,0%

Aus den zwischen 150—300° übergehenden Anteilen des Urteers lassen sich nach Behandlung mit Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure Gemische von Kohlenwasserstoffen gewinnen, die an ähnliche Destillate des Erdöls oder der Braunkohlenteeröle erinnern. So ließen sich beispielsweise aus dem vorhin genannten Urteer aus Gasflammkohle erhalten:

			Siedepunkt bis 150° C
Teerbenzin	5%	des Teers	150—220°
Solaröl	5,5%	„ „	200—250°
Putzöl	1,0%	„ „	250—300°
Gasöl	8,8%	„ „	300—325°
Neutrales Schmieröl	6,0%	„ „	—
Paraffin	0,5%	„ „	—

Von diesen Produkten sind die Benzine ähnlich wie die aus Erdöl verwendbar, während die höher siedenden Anteile als Heiz- und Motoröle Anwendung finden können. Auch als Schmiermittel sind Urteeröle vorgeschlagen worden (siehe Näheres bei Schmiermitteln).

Teer aus Kokereien und Leuchtgasfabriken. Diese bei hoher Temperatur entstehenden Teere sind von größter technischer Bedeutung für die chemische Industrie, insbesondere für die Herstellung von künstlichen Farbstoffen und Arzneimitteln. Man stellt aus ihnen aber auch wichtige Betriebsstoffe für Verbrennungs- und Verpuffungsmotoren, wie die sogenannten Schweröle und das Benzol her. Alle diese Teere sind dickflüssige Produkte von der Dichte 1,1—1,2, die ihre schwarze Farbe dem Gehalt an fein verteiltem Kohlenstoff verdanken. Je höher die Destillationstemperatur war und je länger die Dämpfe der hohen Temperatur ausgesetzt waren, um so reicher sind die Teere an freiem Kohlenstoff. Es entstehen demnach bei der Leuchtgaserzeugung aus Horizontalretorten Teere mit höchstem (bis 33%), aus Vertikalretorten mit niedrigstem Kohlenstoffgehalt (2—4%); Koksofenteer enthält höchstens 10—20%, meist weniger als 7% freien Kohlenstoff.

Teere mit viel freiem Kohlenstoff enthalten meistens viele nicht flüchtige Anteile, die bei der Destillation als Pech zurückbleiben; dieser Pechanteil beträgt gewöhnlich 50—60% des Teers. Außer von der Art der Destillation der Kohle ist die Zusammensetzung des Teers von der Natur der verwendeten Kohle abhängig. Auch die Ausbeute an Teer ist je nach der Kohlensorte und je nachdem es sich um Gasteer oder Kokereiteer handelt, verschieden. Bei der Leuchtgaserzeugung werden 5—5,5%, bei der Kokerei 1,5—4% Teer erhalten.

Alle rohen Teere enthalten Wasser, Gasteer im Durchschnitt 5%, Koksofenteer meist etwas weniger.

Wenn Teer als Brennstoff verwendet werden soll, so muß seine Viskosität bei verschiedenen Temperaturen berücksichtigt werden. In folgender Tabelle sind einige solche Viskositäten angegeben.

Art des Teeres	Viskosität (Englergrade)		
	bei 20° C	bei 50° C	bei 60° C
Horizontalofenteer aus schlesischer Kohle	37,7	4,4	3,3
Vertikalofenteer aus schlesischer Kohle	12,6	2,0	—
Vertikalofenteer aus englischer Kohle	6,9	1,8	—
Kammerofenteer Nr. I	5,8	1,9	—
Kammerofenteer Nr. II	12,3	2,3	—

Hieraus geht hervor, daß Horizontalofenteer die größte Viskosität besitzt, was auch deshalb Bedeutung besitzt, weil solche dickflüssige Teere das Wasser hartnäckig festhalten.

Der Heizwert der Teere beträgt 8300 bis gegen 9000 Kalorien, der Luftbedarf 9,3—9,5 m³ für 1 kg. Den niedrigsten Heizwert hat der Horizontalofenteer.

Der Entflammungspunkt liegt bei Horizontalofenteeren bei 65 bis 100°, bei Vertikalofenteeren bei 40—70° und bei Kammerofenteeren bei 50—58° C.

Die Elementarzusammensetzung der Steinkohlenteere ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Art des Teeres	Zusammensetzung in Prozenten			
	C	H	O + N	S
Horizontalofenteer (Durchschnitt)	90,4—92,9	4,7—5,5	1,7—3,2	0,5—1
Vertikalofenteer (aus schlesischer Kohle)	89,5	6,6	3,4	0,5
Kammerofenteer Nr. I	88,2	6,9	4,6	0,3
Kammerofenteer Nr. II	89,2	6,7	3,6	0,4
Koksofenteer	89,3—93,0	5,5—6,2	4,1—5	0,4—1

Verarbeitung des Steinkohlenteers.

Nachdem man durch längeres Stehenlassen in der Ruhe dem im Teere enthaltenen Wasser Gelegenheit zur Abscheidung gegeben hat, wird er der fraktionierten Destillation unterworfen. Da aber das selbst nach langem Stehen noch immer im Teer vorhandene Wasser bei der Destillation Schäumen hervorruft, wird bis 140° in eigenen Kesseln erhitzt und erst dann das nun wasserfreie Produkt in der Hauptdestillationsanlage weiter verarbeitet.

Die zunächst erhaltenen Destillationsprodukte sind:

1. Leichtöl	Siedegrenzen ¹⁾	80—170° C;	Dichte	0,91—0,96
2. Mittelöl (Karböl)	„	170—230°	„	1,01
3. Schweröl	„	230—270°	„	1,04
4. Anthrazenöl	„	270—350°	„	1,10

Als Rückstand bleibt das Pech zurück, das ebenfalls technische Verwendung findet.

Die Ausbeute an den einzelnen Fraktionen ist von der Natur des Teers abhängig und wie nachstehende Tabelle zeigt, innerhalb weiter Grenzen schwankend.

Art des Teeres	Destillat in Prozenten und zwar:				
	Leichtöl	Mittelöl	Schweröl	Anthrazenöl	Pech
Gasteer (Horizontalofenteer) { I	2,1	12,0	9,2	18,0	55,1
{ II	6,7	7,7	3,6	5,1	63,7
Gasteer (Vertikalofenteer)	5,9	12,3	12,0	16,0	49,8
Gasteer (Kammerofenteer) { I	5,0	22,0	10,5	22,5	40,5
{ II	3,8	16,7	12,1	16,1	40,0
Koksofenteer aus Saarkohle	1,5	7,0	14,0	14,0	60,0
Koksofenteer aus Ruhrkohle	1,4	3,5	9,9	24,7	56,4

Aus den einzelnen Fraktionen wird nun durch neuerliche Destillation, durch Auskristallisierenlassen bei niedriger Temperatur, und durch chemische Behandlung eine Reihe von Stoffen gewonnen, die wichtige Ausgangsmaterialien der chemischen Industrie sind, zum Teil aber zum Motorenbetrieb, als Schmiermittel und Imprägnierungsmittel dienen.

Das **Leichtöl** ist besonders wegen seines Gehaltes an Benzol und seinen Homologen von Bedeutung. Der große Bedarf an diesen Kohlenwasserstoffen hat dazu Veranlassung gegeben, sie auch aus den Koksofengasen durch Waschen mit Schwerölen der Teerdestillation zu gewinnen; aus den gesättigten Waschölen treibt man dann durch Destillation eine Flüssigkeit ab, die in der Zusammensetzung den eigentlichen Leichtölen ähnlich ist und wie diese verarbeitet wird.

Heute liefern die Koksofengase mehr Benzol als die Steinkohlenteere.

Von den Bestandteilen des Leichtöls sind zu nennen: 60—65% flüssige aromatische Kohlenwasserstoffe, von denen auf Benzol 75—80%, auf Toluol 10—15%, und auf Xylole und höhere Kohlenwasserstoffe 3—5% entfallen, ferner 12—15% Naphthalin, 8—10% Phenole und 1—3% Pyridin und ähnliche Basen.

¹⁾ Diese Siedegrenzen werden nicht immer strenge eingehalten, so wird z. B. bei Leichtöl manchmal bis 180° C gegangen. Durch Anwendung von Vakuum können auch noch höher siedende Anteile (bis 400°) erhalten werden.

Die wichtigsten Handelsprodukte, die durch mehrmalige fraktionierte Destillation und chemische Reinigung gewonnen werden, sind:

Reinbenzol (C_6H_6), Kristallbenzol oder $80/_{81}$ er Benzol (wegen des zwischen $80-81^\circ C$ liegenden Siedepunktes so genannt), besitzt die Dichte $0,883-0,885$, erstarrt bei 0° und schmilzt wieder bei $+5^\circ C$. Es wird vorwiegend in chemischen Fabriken weiter verarbeitet.

Der Heizwert des Benzols ist nahezu derselbe wie der des Benzins (etwa 10 000 Kalorien für 1 kg), doch erfolgt seine Verbrennung infolge des relativ höheren Kohlenstoffgehaltes schwieriger. Bei ungenügendem Luftzutritt verbrennt es unter starker Rußausscheidung.

Benzol vermag Drachenblutharz zum Unterschied von Benzin zu lösen; hierauf beruht die Kenntlichmachung von Mischungen beider Flüssigkeiten durch Zusatz dieses färbenden Stoffes. 1 kg Benzol gibt bei gewöhnlicher Temperatur etwa $0,3 m^3$ Benzoldampf.

Zur Sättigung von $1 m^3$ Luft mit Benzoldampf sind folgende Mengen nötig:

Temperatur	g Benzol in $1 m^3$ Luft
0°	116
5°	156,5
10°	207,5
15°	270,2
20°	346,9
25°	440

90er Benzol (Handelsbenzol I), von dem bis $100^\circ C$ 90% überdestillieren (daher der Name), von der Dichte $0,880-0,883$ und dem Flammpunkt unter $-10^\circ C$.

Es besteht zu $80-85\%$ aus Benzol und enthält daneben etwa 13% Toluol ($C_6H_5 \cdot CH_3$) und 3% Xylole [$C_6H_4(CH_3)_2$]; es dient in ausgedehntem Maße als Motorbetriebsmittel.

Der Verbrauch von Benzol zum Motorenbetrieb ist heute so groß, daß $\frac{3}{4}$ des in Deutschland gewonnenen Benzols hierzu verwendet werden. Reines Benzol ist wegen seines leichten Erstarrens bei niedriger Temperatur minder gut geeignet als beispielsweise das 90er Benzol. Die beste Zusammensetzung für den genannten Zweck hat die vom „Benzolverband“ auf Grund eingehender Untersuchungen durch Mischung mit anderen Kohlenwasserstoffen hergestellte Marke, die als B.V.-Benzol bezeichnet wird.

Gereinigtes Toluol, das zwischen $100-120^\circ C$ siedet und die Dichte $0,870-0,872$ besitzt. Es besteht zu 15% aus Benzol, 75% aus Toluol und 10% aus Xylole.

Der Entflammungspunkt liegt bei $+5^\circ C$.

Lösungsbenzol (Solventnaphtha), von dem gewöhnlich die zwei Marken I und II in den Handel kommen.

Solventnaphtha I siedet zwischen 120—150° C, hat die Dichte 0,874—0,880 ¹⁾, den Flammpunkt 21° C und besteht zu 5% aus Toluol, 70% aus Xylol und 25% aus höheren Kohlenwasserstoffen.

Solventnaphtha II, siedet zwischen 140—180° C, hat die Dichte 0,890—0,910, den Flammpunkt 28° und besteht zu 35% aus Xylole und 65% aus höheren Kohlenwasserstoffen, darunter 5% sogenanntes Naphthalinöl.

Schwerbenzol, siedet zwischen 160—200° C, von der Dichte 0,920—0,945 und dem Entflammungspunkt 47° C.

Das **Mittelöl** (Karböl) enthält außer sauren Bestandteilen (Karbolsäure) das meiste im Teer vorkommende Naphthalin.

Aus der rohen Karbolsäure gewinnt man das reine Phenol ($C_6H_5 \cdot OH$), das besonders zur Herstellung von Pikrinsäure (für Sprengstoffe) und Salizylsäure dient. Große Mengen von roher Karbolsäure werden zur Gewinnung von Desinfektionsmitteln benützt.

Das **Naphthalin** ($C_{10}H_8$) ist ein wertvolles Rohmaterial zur Erzeugung wichtiger Farbstoffe, wird aber auch zur Gewinnung von Heizölen verwendet.

Lagert man nämlich an Naphthalin Wasserstoff an, so erhält man flüssige Produkte, die unter dem Namen **Tetralin** ($C_{10}H_{12}$) Sd. P. 207° C und **Dekalin** ($C_{10}H_{18}$) Sd. P. 189° in den Handel kommen.

Tetralin wird als Zusatzstoff für Motorenbenzol benützt; so besteht der sogenannte **Reichskraftstoff** aus Mischungen von Benzol, Tetralin und Spiritus.

	Reichskraftstoff	
	Nr. I	Nr. II
Benzol	50%	57%
Tetralin	25%	9%
Spirit	25%	34%

Der Heizwert des Reichskraftstoffes Nr. I beträgt rund 9000 Kalorien für 1 kg.

Das **Schweröl**. Da eine vollkommene Trennung in einzelne chemische Verbindungen bei der Zerlegung des Teers in die Hauptfraktionen nicht stattfindet, sind im Schweröl sowohl Stoffe enthalten, die im Mittelöl als auch solche, die im Anthrazenöl vorkommen. Es dient demnach das Schweröl vor allem auch zur Gewinnung von Naphthalin. Nach Abscheidung der Hauptmenge des Naphthalins gewinnt man dann durch nochmalige fraktionierte Destillation daraus Produkte, die teils für

¹⁾ Das eigentümliche Verhalten in der Dichte dieser Mischungen ist darauf zurückzuführen, daß Toluol und Xylol geringere Dichte wie das Benzol haben.

sich, teils gemischt mit Anteilen, die von der Verarbeitung des Mittelöls und des Anthrazenöls herrühren, als **T e e r ö l e** zur Imprägnierung von Holz, als Waschöl für die Benzolgewinnung aus Koksofengasen und als Heizöle und Treiböle für Motoren verwendet werden.

Bei ihrer Verwendung ist auf den sauren Charakter wie auf den Schwefelgehalt (etwa 0,5%) Rücksicht zu nehmen.

Teeröle, in denen noch größere Mengen Naphthalin vorkommen, erstarren leicht in der Kälte und bereiten daher im Winter leicht Schwierigkeiten.

Der Heizwert des Teeröls ist etwa 9300 Kalorien, also dem der Kohle überlegen.

Zum Motorenbetrieb dienendes Teeröl darf höchstens 1% Wasser enthalten, bei 15° C keine festen Stoffe ausscheiden und muß zum mindesten aus 50% unter 300° C siedenden Bestandteilen bestehen, ferner muß es sich bis auf 0,2% in Xylol lösen und einen Flammpunkt über 65° C besitzen. Als niedrigster Betrag des Heizwertes werden 8800 Kalorien angenommen.

Der Naphthalingehalt des Teeröls wirkt beim Verbrennungsvorgang in Motoren nicht störend, sondern wegen der hohen Dampfspannung des Naphthalins sogar günstig.

Das **Anthrazenöl**, das letzte flüssige Destillationsprodukt des Steinkohlenteers, dient vor allem zur Gewinnung des für die Farbstoffherzeugung wichtigen **A n t h r a z e n s** und **K a r b a z o l s**. Die flüssigen Rückstände der Anthrazengewinnung werden, häufig nach nochmaliger Destillation, entweder mit Schwerölanteilen vereinigt oder für sich verwendet.

Man erhält so Öle für Feuerungsanlagen, Anstrichöle (Karbolineum) und Imprägnieröle für Holz; durch Erhitzen mit Schwefel können billige Schmieröle erzeugt werden.

Pech. Das Pech, der feste Rückstand der Teerdestillation, besitzt je nach der Art des Teers und je nach der Temperatur, bei der die Destillation beendet wird, etwas verschiedene Eigenschaften.

Man unterscheidet **H a r t p e c h**, Erweichungspunkt 75—90°, **B r i k e t t p e c h**, Erweichungspunkt 60—75° und **W e i c h p e c h**, Erweichungspunkt 45—60°.

Das Pech findet mannigfaltige Verwendung, zur Brikettierung der Kohle, als elektrisches Isoliermaterial, zur Erzeugung von Elektroden, zur Herstellung von künstlichem Asphalt für Straßenbauzwecke u. dgl.

Mischungen von Pech mit hochsiedenden Teerölen (aus Schweröl) werden als **p r ä p a r i e r t e T e e r e** bezeichnet. Präparierter Teer dient zur Fabrikation von Dachpappe, ferner in den Stahlwerken als

Bindemittel für Magnesit- und Dolomitsteine und als Staubbindemittel im Straßenbau. Die sogenannten **Eisenlacke**, die zum Schutze des Eisens gegen das Rosten Verwendung finden, werden aus Pech unter Heranziehung von flüchtigen Lösungsmitteln erzeugt.

β. **Braunkohlenteer**. Die Braunkohle liefert beim Erhitzen unter Luftabschluß ebenfalls flüssige Destillationsprodukte, die mannigfacher Anwendung fähig sind. Für die Gewinnung solcher Destillate kommt fast ausschließlich die bitumenreiche **Schwelkohle** in Betracht.

Die Zusammensetzung der Destillationsprodukte hängt nicht nur von der Art der Kohle, sondern auch von der Temperatur, auf die erhitzt wird, ab. Diese Temperatur ist immer niedriger als bei der Steinkohlendestillation und beträgt höchstens 900°. Der unter 500° C gewonnene Braunkohlenteer wird analog wie bei der Steinkohle als **Urteer** bezeichnet und hat ähnliche Zusammensetzung wie Steinkohlenurteer.

Die Destillation der Braunkohle wird sowohl als sogenannter **Schwelprozeß** in den eigentlichen **Schwelöfen** als auch in Generatoren (siehe die gasförmigen Brennstoffe) durchgeführt; Generatoren dienen vorwiegend zur Urteererzeugung.

Beim Schwelprozeß erhält man **Schwelgas**, **Schwelwasser** (50—60%), **Gasbenzin** (1—1,5%), **Braunkohlenteer** (5—10%) und **Grudekoks** (25—35%).

Die Schwelgase enthalten wertvolle Kohlenwasserstoffe, die durch Auswaschen mit Paraffinöl in Rieseltürmen gewonnen werden. Durch Destillation der so erhaltenen Lösungen erhält man eine **Leichtöl** genannte Flüssigkeit und das **Waschöl**, das neuerdings verwendet wird.

Das Leichtöl ist eine infolge der darin enthaltenen Schwefelverbindungen widerlich riechende, gelbliche Flüssigkeit, die auf chemischem Wege mit Lauge und Schwefelsäure (unter Zusatz von etwas Paraldehyd) gereinigt und dann nochmals destilliert wird.

Man gewinnt dabei als Hauptprodukt eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bis 160° C überdestilliert und ziemlich viel aromatische Kohlenwasserstoffe enthält. Sie wird sowohl für sich allein, als auch gemischt mit Alkohol als Betriebsstoff für Automobile gebraucht. Die ausgewaschenen Schwelgase dienen zur Heizung der Schwelöfen.

Der **Braunkohlenteer** ist eine unangenehm riechende, dunkelbraune dickflüssige Masse, deren Dichte 0,88—0,91 beträgt. Vom Steinkohlenteer unterscheidet er sich durch den hohen Gehalt an